

52531 50280
ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

1962 NOV - 2

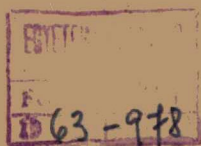


ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

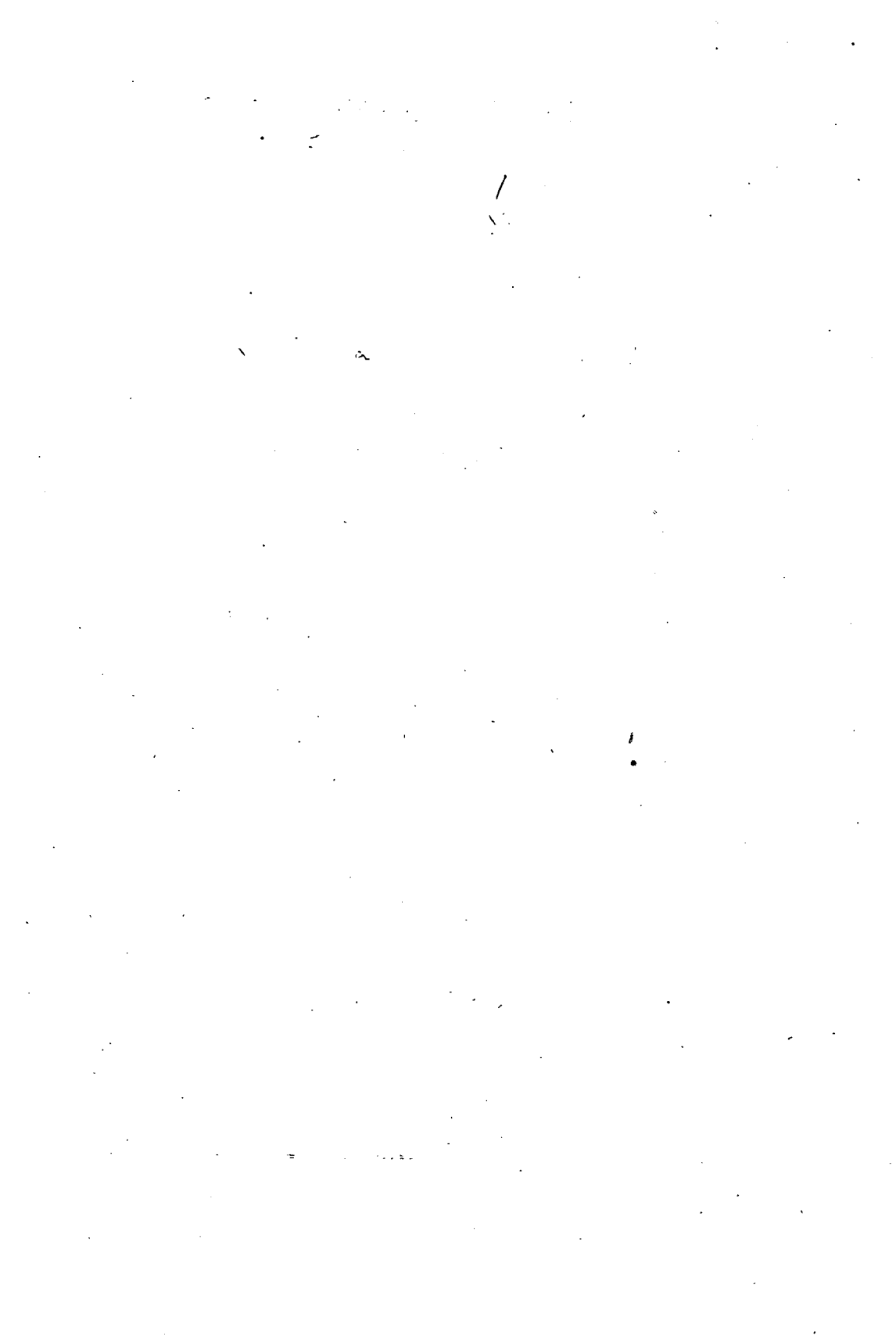
TOMUS VIII

FASCICULI 1-2



SZEGED, HUNGARIA

1962



52587

50 280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS VIII

FASCICULI 1-2



SZEGED, HUNGARIA

1962

Redigit
ÁGOSTON BUDÓ

Edit
Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis

Editionem curant
J. DOMBI, T. BÉRCES et M. HALMOS

Nota
Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti
BUDÓ ÁGOSTON

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

Technikai szerkesztők
DOMBI J., BÉRCES T. és HALMOS M.

Kiadványunk rövidítése:
Acta Phys. et Chem. Szeged

THEORETICAL TREATMENT OF BINUCLEAR COMPLEX COMPOUNDS

By V. MARÁZ

Institute of Theoretical Physics, The University, Szeged

(Received March 15, 1962)

The energy levels and transitions of the $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4-}$ and of the $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3-}$ binuclear complex ions are calculated by the LCAO-MO method using the half-empirical approximation of WOLFSBERG and HELMHOLTZ.

The theory of complex compounds has been developed by several authors [1—3] and more recently in [4]. A distinguished group of complexes is represented by the complexes having two or several ions in their centres. In the Institute of General and Physical Chemistry of the University of Szeged the binuclear complex compounds were investigated, hence, their theoretical treatment had to be developed as well.

As a matter of fact, in this paper the binuclear complex compounds $[(\text{NH}_3)_4\text{Co}(\text{OH})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{4-}$ (denoted by K_1) and $[(\text{NH}_3)_3\text{Co}(\text{OH})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3-}$ (in the following K_2) are theoretically investigated in detail. The central ions are surrounded by ligands with bi-octahedral symmetry. The two octahedra have in the case of K_1 a common edge and in the case of K_2 a common face. In fact, the common edges and faces are somewhat contracted, nevertheless, the bi-octahedral symmetry is not disturbed in this way. The Co ions are in the centres of the octahedra the OH ion along the common edge and along the common face, respectively, furthermore, the NH_3 molecules are on the other vertices of the octahedra (Fig. 1 and Fig. 2).

The direction of the atomic orbitals of the ligands are denoted on the figures by vectors and the different atoms are labelled by arabic numerals. The ligands may be regarded as electric dipoles where owing to the electrostatic attraction of the positive charged central ions the centre of negative charges, *i. e.* the O and N atoms, is nearer to the Co ions than the centre of the positive charges.

For the sake of simplicity, let us suppose that (i) the H atoms of the ligands do not take part in the formation of the complex, therefore, their influences can be neglected; (ii) this is the reason that also the electrons in the closed shells of the Co atoms are not taken into consideration at the formation of molecular orbitals (MO-s). In fact, we take into account: five $3d$, one $4s$ and three $4p$ atomic orbitals of the Co atoms, the three $2p$ orbitals of the OH ions and O atoms, respectively, finally, the $2p\sigma$ orbitals of the N atoms of the ammonia molecules along the N-Co bounding axes. Owing to the supposition (i) the $2p\pi$ orbitals of N atoms can be

neglected. In the course of the calculation we have observed that in the case of K_1 the $2p\pi$ orbitals of the O atoms which are orthogonal to the Co-O bonding axes do not take part in the bonding, therefore, these atomic orbitals as well as the corresponding two electrons can also be neglected. As a matter of fact, we have

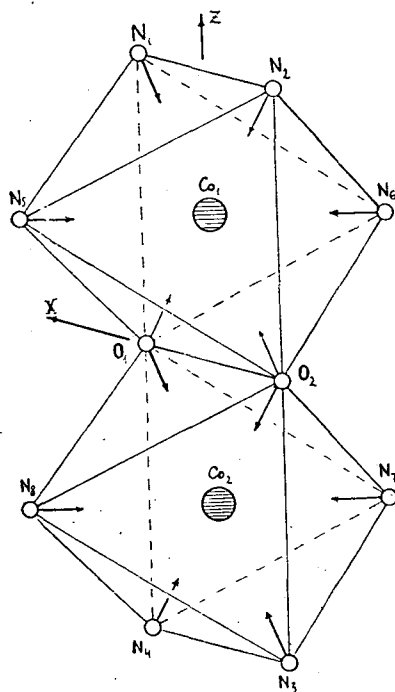


Fig. 1

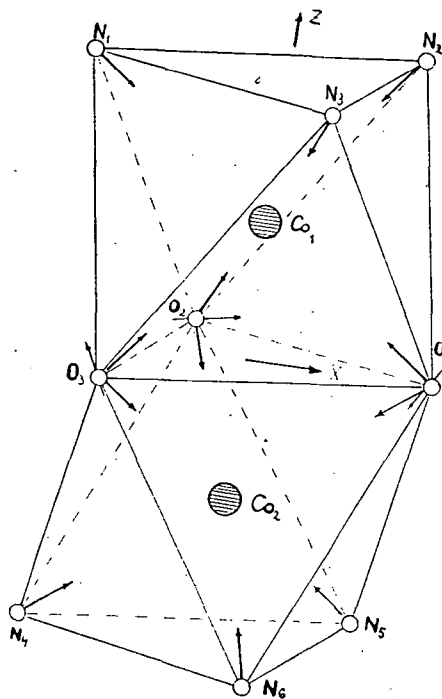


Fig. 2

in the case of K_1 30 atomic orbitals and 36 electrons and in the case of K_2 33 atomic orbitals and 42 electrons, respectively.

The energies of the electrons are calculated by means of the LCAO-MO method, for the extensive simplification of which group theoretical considerations are used [5]. The 30 and 33 atomic orbitals, respectively, mentioned above span the reducible representations of the groups considered. Using the character systems of the groups [6, 7] the reducible representations have the form:

$$(K_1) \quad \Gamma_1 = 7A_{1g} + 7B_{1u} + 4B_{2g} + 4B_{3u} + 3B_{2u} + 3B_{3g} + B_{1g} + A_{1u},$$

$$(K_2) \quad \Gamma_2 = 6E' + 5E'' + 5A'_1 + 5A'_2 + A'_2.$$

The new basic functions spanning the irreducible subspaces can be found in Table I (K_1) and in Table II (K_2).

The secular equation having originally the form $|H_{ij} - ES_{ij}| = 0$ may be broken up into products corresponding in the case of K_1 to the decomposition (K_1)

and in the case of K_2 to the decomposition (K_2), respectively. For the calculation of the overlap integrals S_{ik} an approximation method [4] was used; in the case of Co-O bound the nuclear distance 1,88 Å, and in the case Co-N bound the nuclear distance 1,92 Å was taken into account [8]. The integrals of type H_{ii} were substituted by the ionisation potentials: in the case of the Co atom for 4s orbitals -7,84 eV, for 4p orbitals -4,08 eV, for 3d orbitals -9,38 eV [9], in the case of N for 2pσ orbitals -13,81 eV and in the case of O for 2pσ orbitals -11,24 eV [10], respectively. The integrals H_{ij} ($i \neq j$) were determined by the approximation formula of WOLFSBERG and HELMHOLTZ [3]:

$$H_{ij} = F_x S_{ij} \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2}$$

where the empirical factor F_x was chosen as 2,20 for σ bounds and 2,65 for π bounds [4]. The energy values are summarized in Table III.

Owing to PAULI's principle the electrons occupy the lowest energy levels, then due to the selection rules, summarized in Table IV, the allowed transitions in Table V can be calculated without any difficulties. The results obtained are in good agreement with those of the experiments [11].

Table I. (K_1)

	Co	O	N
A_{1g}	$d_{z^2}(1) + d_{z^2}(2)$ $d_{x^2-y^2}(1) + d_{x^2-y^2}(2)$ $s(1) + s(2)$ $p_z(1) + p_z(2)$	$p_x(1) + p_x(2) + p_z(1) + p_z(2)$	$p_z(1) + p_z(2) + p_z(3) + p_z(4)$ $p_z(5) + p_z(6) + p_z(7) + p_z(8)$
A_{1u}	$d_{xy}(1) + d_{xy}(2)$		
B_{1g}	$d_{xy}(1) - d_{xy}(2)$		
B_{1u}	$d_{z^2}(1) - d_{z^2}(2)$ $d_{x^2-y^2}(1) - d_{x^2-y^2}(2)$ $s(1) - s(2)$ $p_z(1) - p_z(2)$	$p_x(1) - p_x(2) - p_z(1) + p_z(2)$	$p_z(1) + p_z(2) - p_z(3) - p_z(4)$ $p_z(5) + p_z(6) - p_z(7) - p_z(8)$
B_{2g}	$d_{xz}(1) - d_{xz}(2)$ $p_x(1) - p_x(2)$	$p_x(1) + p_x(2) - p_z(1) - p_z(2)$	$p_z(1) - p_z(2) + p_z(3) - p_z(4)$
B_{2u}	$d_{yz}(1) - d_{yz}(2)$ $p_y(1) - p_y(2)$		$p_z(5) - p_z(6) - p_z(7) + p_z(8)$
B_{3g}	$d_{yz}(1) + d_{yz}(2)$ $p_y(1) + p_y(2)$		$p_z(5) - p_z(6) + p_z(7) - p_z(8)$
B_{3u}	$d_{xz}(1) + d_{xz}(2)$ $p_x(1) + p_x(2)$	$p_x(1) - p_x(2) + p_z(1) - p_z(2)$	$p_z(1) - p_z(2) - p_z(3) + p_z(4)$

Table II. (K_2)

	Co	O	N
A'_1	$d_z^2(1) + d_z^2(2)$ $s(1) + s(2)$ $p_z(1) + p_z(2)$	$p_x(1) + p_y(1) + p_x(2) +$ $+ p_y(2) + p_x(3) + p_y(3)$	$p_z(1) + p_z(2) + p_z(3) +$ $+ p_z(4) + p_z(5) + p_z(6)$
A'_2		$p_z(1) + p_z(2) + p_z(3)$	
A''_2	$d_z^2(1) - d_z^2(2)$ $s(1) - s(2)$ $p_z(1) - p_z(2)$	$p_x(1) + p_x(2) + p_x(3) -$ $- p_y(1) - p_y(2) - p_y(3)$	$p_z(1) + p_z(2) + p_z(3) -$ $- p_z(4) - p_z(5) - p_z(6)$
E'	$d_{x^2-y^2}(1) + d_{x^2-y^2}(2)$ $d_{xz}(1) + d_{xz}(2)$ $p_x(1) + p_x(2)$	$2p_x(1) + 2p_y(1) - p_x(2) -$ $- p_y(2) - p_x(3) - p_y(3)$ $p_z(2) - p_z(3)$	$2p_z(1) + 2p_z(4) - p_z(2) -$ $- p_z(3) - p_z(5) - p_z(6)$
	$d_{xy}(1) - d_{xy}(2)$ $d_{yz}(2) - d_{yz}(1)$ $p_y(2) - p_y(1)$	$p_x(2) + p_y(2) - p_x(3) - p_y(3)$ $p_z(2) + p_z(3) - 2p_z(1)$	$p_z(3) + p_z(6) - p_z(2) - p_z(5)$
E''	$d_{xy}(1) + d_{xy}(2)$ $d_{yz}(1) + d_{yz}(2)$ $p_y(1) + p_y(2)$	$p_x(2) + p_y(3) - p_y(2) - p_x(3)$	$p_z(2) + p_z(6) - p_z(3) - p_z(5)$
	$d_{x^2-y^2}(2) - d_{x^2-y^2}(1)$ $d_{xz}(1) - d_{xz}(2)$ $p_x(1) - p_x(2)$	$2p_y(1) - 2p_x(1) + p_x(2) +$ $+ p_x(3) - p_y(2) - p_y(3)$	$2p_z(1) - 2p_z(4) + p_z(5) +$ $+ p_z(6) - p_z(2) - p_z(3)$

Table III.

K_1							
A_{1g}	B_{1u}	B_{2g}	B_{3u}	B_{2u}	B_{3g}	B_{1g}	A_{1u}
- 3,702	+ 8,070	- 0,794	- 3,892	- 4,135	- 4,034	- 9,38	- 9,38
- 6,787	- 3,960	- 8,442	- 8,085	- 9,380	- 9,380		
- 8,813	- 7,862	- 12,274	- 11,569	- 13,811	- 13,811		
- 9,806	- 8,466	- 14,197	- 14,187				
- 11,353	- 11,261						
- 13,977	- 14,126						
- 14,669	- 16,769						

K_2				
A'_1	A'_2	A''_2	E'	E''
- 4,299	- 10,54	+ 8,001	- 4,113	- 3,987
- 8,295		- 6,063	- 9,086	- 9,084
- 9,616		- 9,467	- 9,38	- 9,38
- 12,603		- 11,402	- 10,494	- 11,622
- 14,576		- 14,725	- 11,329	- 14,121
			- 14,079	

Table IV.

K ₁		
$A_{1g} \leftrightarrow B_{1u}$	$A_{1u} \leftrightarrow B_{2g}$	$B_{1g} \leftrightarrow B_{2u}$
$A_{1g} \leftrightarrow B_{2u}$	$A_{1u} \leftrightarrow B_{3g}$	$B_{2u} \leftrightarrow B_{3g}$
$A_{1g} \leftrightarrow B_{3u}$	$B_{2g} \leftrightarrow B_{3u}$	$B_{1u} \leftrightarrow B_{3g}$
$A_{1u} \leftrightarrow B_{1g}$	$B_{1g} \leftrightarrow B_{3u}$	$B_{1u} \leftrightarrow B_{2g}$

Table V.

K ₁			
5 817	23 939	40 898	44 940
8 189	26 375	41 568	45 594
8 746	26 948	42 479	46 925
10 376	28 086	42 544	47 417
11 667	28 199	42 568	47 579
12 748	29 296	43 464	48 103
15 983	29 869	44 246	48 668
21 018	32 644	44 432	48 991
21 341	32 757	44 811	49 846
21 913	39 462	44 852	50 475

K ₂		
$A'_1 \leftrightarrow A'_2$	$A'_2 \leftrightarrow E'$	$E' \leftrightarrow E'$
	$A'_2 \leftrightarrow E''$	
$A'_1 \leftrightarrow E'$	$E'' \leftrightarrow E''$	$E' \leftrightarrow E''$

K ₂			
8 754	18 113	40 285	44 214
9 456	20 461	40 301	44 295
11 360	20 477	40 624	44 400
11 376	24 479	40 640	44 852
11 731	25 068	40 995	45 513
17 742	26 762	41 697	46 667
17 895	28 376	42 496	49 983
18 097	28 667	43 512	51 484

The author wishes to express his thanks to dr. F. J. GILDE for calling his attention to the problem investigated and for the helpful discussions.

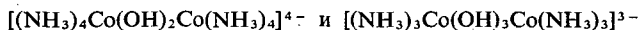
References

- [1] Ilse, F. E., H. Hartman: Z. phys. Chem. 197, 239 (1951).
- [2] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, New York, 1939).
- [3] Wolfsberg, M., L. Helmholtz: J. Chem. Phys. 20, 837 (1952).
- [4] Gilde F.: Dissertation, Szeged, 1958.
- [5] Wigner, E.: Gruppentheorie und ihre Anwendung (Vieweg, Braunschweig, 1931).
- [6] Eyring, H., J. Walter, G. E. Kimball: Quantum Chemistry (Wiley, London, 1944).
- [7] Herzberg, G.: Molekula-színképek és molekula-szerkezet II. (Akadémiai Kiadó, Budapest, 1959), p. 142.
- [8] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond (Cornell University Press, New York, 1939), p. 167, 169.
- [9] Landolt, Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen. Atom und Molekularphysik I (Springer, Berlin, 1954).
- [10] Mulliken, R. S.: J. Chem. Phys. 2, 792 (1934).
- [11] Császár J.: Private communication.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВУЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

B. Марас

Были рассчитаны электронные энергии двухядерных комплексных ионов



с помощью полуэмпирического метода МО-ЛКАО.

ÜBER DIE FREMDLÖSCHUNG IN LUMINESZIERENDEN FARBSTOFFLÖSUNGEN

Von L. SZÖLLÖSY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. Februar 1962)

Es wurde die Fremdlöschung bei Fluoreszein durch KJ unter Berücksichtigung der Sekundärfluoreszenz mit einer Methode untersucht, die prinzipiell und praktisch genauer als die bisherigen ist. Die im Fluoreszeinkonzentrationsgebiet $5 \cdot 10^{-6}$ bis 10^{-3} Mol/l erhaltenen wahren Löschkurven wurden mit den kritisch gewerteten früheren äußeren Löschkurven verglichen. Durch Vergleich mit den wahren Löschkurven wurde die Gültigkeit der in Betracht kommenden, eine bzw. zwei empirische Konstanten enthaltenden Löschformeln untersucht. Es ergab sich, daß die erhaltene Löschkurve, im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen, von der Farbstoffkonzentration fast unabhängig ist und sich mit der JABŁOŃSKISCHEN Theorie am besten beschreiben läßt. Der Halbmesser der Wirkungssphäre ergab sich zu 19 Å.

§ 1. Die Verringerung der Lumineszenzausbeute von Farbstofflösungen infolge der Zugabe von Fremdstoffen wurde von zahlreichen Autoren experimentell untersucht, und auch die theoretische Deutung von mehreren Autoren versucht. Ein Teil der älteren Messungen [1]—[3] wurde mit der weniger genauen visuellen Methode (nach [4] mit 10 bis 20% Genauigkeit) durchgeführt, andere [5]—[7] dagegen mit objektiven Methoden; aber auch die kritische Prüfung der letzteren weist auf die Möglichkeit verschiedener Fehlerquellen hin (z. B. infolge Außerachtlassen des vom Brechungsindex herrührenden Einflusses, der Rolle der Reabsorption und der Sekundärlumineszenz, sowie in einzelnen Fällen der Polarisationsverhältnisse). Auf Grund des Gesagten ist festzustellen, daß fast alle bisherigen experimentellen Untersuchungen die „äußere Ausbeute“ der lumineszierenden Lösungen ergaben, und nicht die für das lumineszierende Molekül selbst charakteristische wahre oder „innere Ausbeute“. Die Untersuchung der äußeren Ausbeute kann in vielen Fällen (so z. B. in der praktischen Anwendung) von Wichtigkeit sein, läßt aber weitergehende physikalische Folgerungen nicht zu und kann sogar zu physikalisch unzulässigen Ergebnissen (z. B. in gewissen Fällen zu einer weit über 1 liegenden Quantenausbeute) führen.

Ein Teil der Löschtheorien [8]—[12] erklärt das Zustandekommen der Löschung durch Zusammenstöße zwischen dem lumineszierenden und dem Löschmolekül, während andere [13], [14] die Löschung als Bildung von nichtlumineszierenden Assoziaten deuten. JABŁOŃSKI [15] erklärt die Fremdlöschung durch Einführung eines Lumineszenzentrums, das aus dem lumineszierenden Molekül und der umgebenden Wirkungssphäre besteht; demnach kann Löschung nur dann erfolgen, wenn inner-

halb der Wirkungssphäre ein Löschmolekül vorhanden ist. In einzelnen Fällen kann die Fremdlöschung auch durch Energieübergabe auf Grund einer quantenmechanischen Dipol-Dipol-Resonanz erklärt werden [16], [17].

Die auf die Löschkurve, d. h. auf die Abhängigkeit zwischen relativer Ausbeute und Löschmittelkonzentration bezüglichen verschiedenen Theorien enthalten eine, zwei, drei oder mehr Konstanten, die aus der experimentell erhaltenen Kurve zu

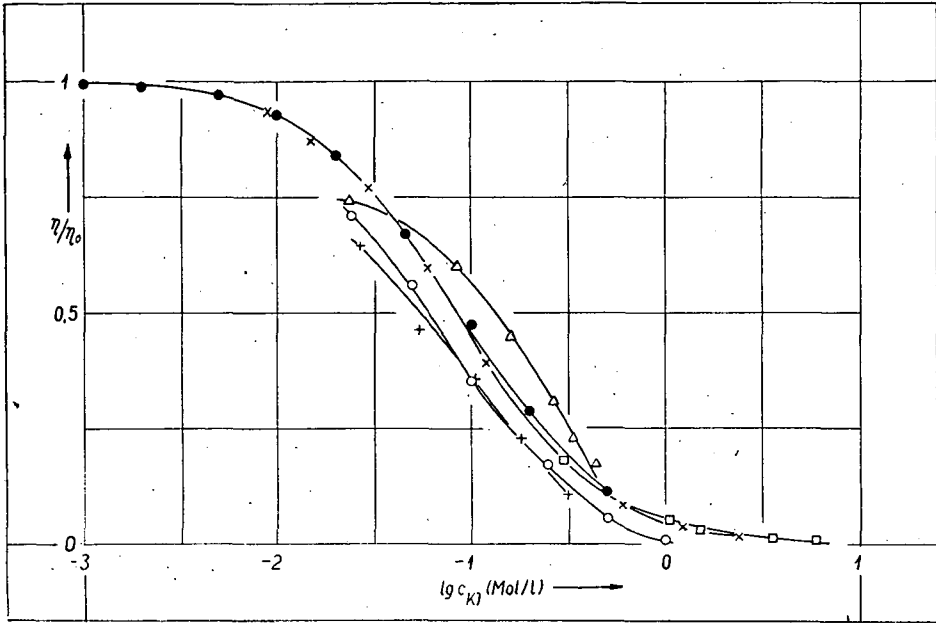


Fig. 1. Versuchsergebnisse von O JETTE, E., W. WEST [6]; + WAWILOW, S. J. [4]; × SVESHNIKOV, D. J. [19]; □ PERRIN, F. [18]; △ GŁOWACKI, J. [21]; SzŐLLŐSY, L.

bestimmen sind. Zur Entscheidung der Frage, welche Theorie in einem gegebenen Falle die Löschung am besten beschreibt, sind daher sorgfältige experimentelle Untersuchungen nötig.

Im folgenden wird die Löschung durch KJ in einer basischen wässrigen Lösung von Na-Fluoreszein untersucht. Da dieses System infolge seines spektralen Verhaltens sehr günstige Versuchseigenschaften aufweist, wurde es bereits von mehreren Verfassern [3], [6], [18]–[21] untersucht; es gibt also Gelegenheit zur Überprüfung von kritischen Bemerkungen, wie auch zu einer sowohl praktisch als auch prinzipiell genaueren Untersuchung der bisherigen, auf Systeme ähnlichen Typs bezüglichen Löschtheorien. Im folgenden werden nur Theorien untersucht, die eine oder zwei Konstanten benutzen.

§ 2. Die Versuchseinrichtung und die Auswertung der Meßergebnisse entsprach im wesentlichen dem in [22] Mitgeteilten, was uns ermöglichte, die spektrale Energie- bzw. Quantenverteilung sowohl des erregenden als auch des emittierten Lichtes, sowie die zur Bestimmung der inneren Quantenausbeute nötigen Faktoren zu berücksichtigen. Die untersuchten 6 verschiedenen wässrigen NaOH Lösungen von 10^{-3} bis $5 \cdot 10^{-6}$ Mol/l Fluoreszeinkonzentration und $12,5 p_H$ wurden auf die gewohnte

Weise, mit Benützung von sorgfältig gereinigten Materialien hergestellt. Die Fluoreszeinlösungen verschiedener Konzentration wurden mittels KJ gelöscht. Konzentration des verwendeten, durch Umkristallisierung gereinigten KJ wechselte von $5 \cdot 10^{-1}$ bis 10^{-3} Mol/l. Die Absorptionsspektren wurden mit einem Spektrophotometer Optica Milano Typ CF 4 aufgenommen. Der relative Fehler der absoluten Quantenausbeute beträgt weniger als 4%.

Die Meßergebnisse enthält Tabelle I. Die mit *a* bezeichneten Zeilen enthalten die auf Reabsorption, die Zeilen *b* die auch auf Sekundärlumineszenz korrigierten Werte der relativen Quantenausbeute.

§ 3. Die Versuchsergebnisse sind mit denjenigen anderer Verfasser in Fig. 1 verglichen. Von unseren eigenen Meßergebnissen sind die in Zeile 3*b* der Tab. I enthaltenen Werte dargestellt. Es ist aber zu bemerken, daß — wie auch aus der Tab. I ersichtlich — der Verlauf der Löschkurven bzw. der Wert der relativen Ausbeute im untersuchten Konzentrationsgebiet von der Fluoreszeinkonzentration fast unabhängig ist. Der Vergleich der Kurven zeigt jedenfalls, daß die bisherigen Meßergebnisse voneinander stark abweichen. Diese Abweichungen sind außer den bereits in § 1. erwähnten Mängeln der Versuchsmethoden dem Umstand zuzuschreiben, daß die Autoren die äußere Ausbeute angeben, welche von den Versuchsbedingungen, u. a. auch von der Fluoreszeinkonzentration abhängig ist. Besonders interessant erscheinen diesbezüglich die Untersuchungen von SVESHNIKOV [20], aus denen her-

Tabelle I.

Fluoreszein Konzentration Mol/l	KJ Konzentration Mol/l									
	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	
$5 \cdot 10^{-6}$	<i>a</i>	0,996	1,002	0,981	0,923	0,863	0,682	0,519	0,315	0,135
	<i>b</i>	0,996	1,002	0,981	0,925	0,866	0,687	0,526	0,321	0,131
$1 \cdot 10^{-5}$	<i>a</i>	0,998	0,982	0,965	0,919	0,839	0,669	0,487	0,311	0,118
	<i>b</i>	0,998	0,983	0,967	0,923	0,847	0,682	0,501	0,323	0,124
$5 \cdot 10^{-5}$	<i>a</i>	0,996	0,984	0,956	0,912	0,828	0,654	0,472	0,290	0,112
	<i>b</i>	0,997	0,986	0,962	0,923	0,847	0,685	0,507	0,322	0,127
$2,5 \cdot 10^{-4}$	<i>a</i>	0,971	0,958	0,924	0,874	0,801	0,596	0,407	0,237	0,087
	<i>b</i>	0,979	0,969	0,943	0,904	0,845	0,666	0,481	0,293	0,114
$5 \cdot 10^{-4}$	<i>a</i>	0,996	0,984	0,956	0,912	0,828	0,654	0,472	0,290	0,112
	<i>b</i>	0,982	0,967	0,931	0,905	0,825	0,662	0,479	0,297	0,110
$1 \cdot 10^{-3}$	<i>a</i>	0,989	0,978	0,953	0,893	0,773	0,575	0,375	0,208	0,077
	<i>b</i>	0,993	0,986	0,969	0,927	0,838	0,673	0,477	0,286	0,112

vorgeht, daß die (äußere) relative Ausbeute bei gegebener Löschkonzentration von der Fluoreszeinkonzentration abhängt. SVESHNIKOV erklärte diese Abhängigkeit der relativen Ausbeute von der Farbstoffkonzentration durch die Änderung der Abklingdauer der ungelöschten lumineszierenden Moleküle bei wachsender Konzentration (vgl. auch [23]). Bezüglich einer solchen Änderung würde aber in [24] qualitative nachgewiesen, daß sie von der Sekundärlumineszenz herrührt. In [25] und [27] wird auch ein quantitativer Zusammenhang zur Bestimmung der wahren Abklingdauer gegeben. Da die wahre relative Ausbeute im Falle des Fluoreszeins von der Farbstoffkonzentration fast unabhängig erscheint (Zeilen *b* der Tab. I), folgt daraus implizite, daß auch die Abklingdauer der ungelöschten Fluoreszeinlösungen — außerhalb des Bereiches des Konzentrationslöschung — praktisch von der Farbstoffkonzentration unabhängig ist.

Um die Gültigkeit der verschiedenen Löschtheorien entscheiden zu können, bzw. die in diesen Theorien auftretenden Konstanten wirklich als molekulare Konstanten zu bestimmen, ist die Kenntnis der wahren Löschkurve nötig.

§ 4. Da die Absorptions- und Emissionsspektren von der KJ-Konzentration in dem von uns untersuchten Konzentrationsgebiete unabhängig erscheinen, kommen hinsichtlich der Deutung nur diejenigen Löschtheorien in Betracht, bei welchen die Löschung lediglich durch physikalische Wechselwirkung zustandekommt. Auf Grund der Absorptionsspektren des lumineszierenden Stoffes und des Löschmittels ist im untersuchten Falle auch die Löschung auf Grund einer quantenmechanischen Resonanz infolge Dipol-Dipol-Wechselwirkung außer acht zu lassen. Demzufolge wurde nur die Richtigkeit der verschiedenen, eine bzw. zwei Konstanten enthaltenden Diffusionstheorien, sowie der JABŁOŃSKISCHEN Schalenmodelltheorie untersucht.

Eine Gruppe der Theorien der erwähnten Art führt auf eine Löschformel der folgenden Form:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + kc}, \quad (1)$$

wobei η/η_0 die relative Ausbeute, c die Löschstoffkonzentration in Mol/l, k eine vom vorausgesetzten Löschmechanismus abhängige bzw. mit den physikalischen Konstanten der im System vorhandenen Moleküle zusammenhängende Löschkonstante bedeutet. Die auf Grund dieser Formel für die Fluoreszeinkonzentration 10^{-3} Mol/l berechneten Werte der relativen Ausbeute enthält Spalte 3 der Tab. II. Die beste Anpassung der theoretischen Werte an die in Spalte 2 der Tabelle enthaltenen Versuchswerte ergibt sich mit der Konstante $k=9,01$ l/Mol. Der Vergleich der theoretischen und der Versuchswerte zeigt aber, daß die prozentuellen Abweichungen (Spalte 4 der Tab. II) beträchtlich höher sind als die Meßfehler. Diese Abweichungen sind besonders bei größeren Konzentration erheblich; die nähere Untersuchung der Bedeutung der physikalischen Konstanten in den auf die Formel (1) führenden Theorien beweist aber, daß die Abweichungen nicht durch Außerachtlassen irgendeines Konzentrationseffektes entstehen.

Wird der Elementarvorgang der Löschung als bimolekulare chemische Reaktion aufgefaßt [13], so erscheint die Löschkonstante in der Form $k = n_L \tau_0$, wo τ_0 die Abklingdauer der ungelöschten Lösung und n_L die Konstante der Reaktions-

geschwindigkeit bedeutet. Aus dem aus unseren Messungen errechneten k -Wert ergibt sich, mit $\tau_0 = 4,5 \cdot 10^{-9}$ s [26], diese Konstante zu $n_L = 2 \cdot 10^9$ Mol $^{-1}$ s $^{-1}$. Dieser Wert ist um viele Größenordnungen höher als die bei den üblichen bimolekularen Reaktionen unmittelbar gemessenen Werte.

Daraus folgt, daß der kinetisch entscheidende Vorgang im Falle der Löschung durch bimolekulare Zusammenstöße die Diffusion wäre. Einige der auf die Diffusion gegründeten Löschttheorien führen auf der Formel (1) ähnliche Endformeln [10], in denen die Löschkonstante [26] durch $k = 4\pi a N' D \tau_0$, dargestellt wird, worin a der

Tabelle II.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KJ Konzentration Mol/l	η/η_0 exp.	theor. aus. (1)	Abweichung in %	η/η_0 theor aus (2)	Abweichung in %	η/η_0 theor. aus (3)	Abweichung in %	η/η_0 theor. aus. (4)	Abweichung in %
10^{-3}	0,993	0,991	- 0,2	0,992	- 0,1	0,991	- 0,2	0,985	- 0,8
$2 \cdot 10^{-3}$	0,986	0,982	- 0,4	0,985	- 0,1	0,983	- 0,3	0,977	- 0,9
$5 \cdot 10^{-3}$	0,969	0,957	- 1,2	0,962	- 0,7	0,959	- 1,0	0,958	- 1,1
10^{-2}	0,927	0,917	- 1,1	0,927	0	0,921	- 0,7	0,919	- 0,9
$2 \cdot 10^{-2}$	0,838	0,847	+ 1,1	0,859	+ 2,5	0,853	+ 1,8	0,846	+ 1,0
$5 \cdot 10^{-2}$	0,673	0,689	+ 2,4	0,687	+ 2,1	0,694	+ 3,1	0,672	- 0,2
10^{-1}	0,477	0,526	+ 10,3	0,477	0	0,526	+ 10,2	0,479	+ 0,4
$2 \cdot 10^{-1}$	0,286	0,357	+ 24,8	0,237	- 17,1	0,346	+ 20,9	0,283	- 1,1
$5 \cdot 10^{-1}$	0,112	0,182	+ 62,5	0,033	- 70,5	0,158	+ 41,0	0,117	+ 4,5

Halbmesser der um das fluoreszierende Molekül als kugelförmig angenommenen Wirkungssphäre, $N' = 6,02 \cdot 10^{20}$ und D die gegenseitige Diffusionskonstante bedeutet. Mit den Werten $k = 9,01$ l/Mol, $D = 1,34 \cdot 10^5$ cm 2 /s und $\tau_0 = 4,5 \cdot 10^{-9}$ s [26] ergibt sich a zu $1,98 \cdot 10^{-8}$ cm. Da der Radius des als kugelförmig vorausgesetzten Fluoreszeinmoleküls rund 5 Å beträgt, ist der erhaltene Wirkungssphärenhalbmesser $\bar{a} \approx 2$ Å physikalisch sinnlos. Dieser Widerspruch kann behoben werden, wenn wir in Betracht ziehen, daß nicht jeder Zusammenstoß des fluoreszierenden Moleküls mit einem Löschmolekül zur Löschung führt. Dann kann man nämlich die Löschkonstante k durch $k = 4\pi a N' D \tau_0 \gamma'$ darstellen, und damit wird $k = 4\pi a N' D \tau_0 \gamma'$. Der aus dem STOKES—EINSTEIN'Schen Zusammenhang [26] geschätzte Halbmesser der Wirkungssphäre ist $a \approx 6,6$ Å. Damit ergäbe sich $\gamma' = 0,33$, d. h. es würde durchschnittlich jeder dritte Zusammenstoß zur Löschung führen. Mit Einführung des Faktors γ' läßt sich zwar die Wirkungssphäre physikalisch annehmbar bestimmen, doch bleibt der Verlauf der theoretischen und der Versuchskurven nach wie vor stark abweichend. Nach [8] ist $k = \omega N$, wo ω das Volumen, welches das erregte Molekül in der Zeit τ_0 durchläuft, und N die Anzahl der in 1 g Löschstoff befindlichen Moleküle ist. Daraus ergibt sich experimentell $\omega = 2,5 \cdot 10^{-18}$ cm 3 . Nach [8] ist theoretisch $\omega = 8k^* T \tau_0 / \delta \pi \eta_v$, worin k^* die BOLTZMANN'Sche Konstante, T die absolute Temperatur, η_v die Viskosität, $\delta \approx 2$ eine empirische Konstante bedeutet. Mit diesen Werten berechnet ist $\omega = 2,3 \cdot 10^{-24}$ cm 3 . Im untersuchten Falle wird also der äußere Mechanismus der Löschung durch die auf eine Löschkonstante der Form (1) führenden Theorien nicht in entsprechender Weise beschrieben.

Eine andere Gruppe von Löschttheorien, in denen auch die sogenannte Anfangslöschung in Betracht gezogen wird, führt zu einer Löschformel der Form

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{e^{-k'c}}{1+kc} \quad (2)$$

Die auf Grund dieser Formel berechneten relativen Ausbeutewerte für die Fluoreszenzkonzentration 10^{-3} Mol/l sind in Spalte 5 der Tabelle II enthalten. Die theoretischen Werte schmiegen sich den Versuchswerten mit den Konstanten $k' = 5,24$ l/Mol und $k = 2,41$ l/Mol am besten an. Der Vergleich der theoretischen und der Versuchswerte zeigt aber auch hier, daß die prozentuellen Abweichungen (Tabelle II Spalte 6) den Versuchsfehler bedeutend übersteigen. Die Konstante k soll nach der Theorie mit der Konstante k in (1) übereinstimmen, aber die Erfahrung ergibt keine solche Übereinstimmung. Würden wir den vorerwähnten Wert $k = 2,41$ l/Mol als richtig annehmen, so blieben die sich ergebenden physikalischen Konstanten doch unannehmbar (z. B. $a = 3,2$ Å, $\omega = 6,7 \cdot 10^{-19}$ cm³).

Die Löschformel (2) wurde von Weller [12] modifiziert, indem er die Änderung der Abklingdauer mit der Löschung in Betracht zog. So erhielt er folgende Formel:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{e^{-k_1 c \sqrt{\eta/\eta_0}}}{1+kc} \quad (3)$$

Die auf Grund dieser Formel mit den empirischen Konstanten $k_1 = 4,84$ l/Mol und $k = 4,1$ l/Mol berechneten relativen Ausbeuten sind in Spalte 7 der Tabelle II angegeben. Die prozentuelle Abweichung der theoretischen und der Versuchswerte (Tab. II Spalte 8) übersteigt zwar noch immer den Meßfehler, doch ist die Übereinstimmung etwas besser als bei den vorigen Formeln. Aus $k_1 = 4\pi a^2 N' D$ l/Mol ergibt sich $a = 4,97$ Å. Die Bedeutung von k ist dieselbe, wie früher, und daraus ergäbe sich der Wert $a = 5,41$ Å. In Kugeln von solchen Halbmesser fände das Fluoreszenzmolekül noch eben Platz; doch würde das Zustandekommen der Löschung die unmittelbare Berührung des Löschstoffes und des lumineszierenden Moleküls voraussetzen, was mit der ursprünglichen Annahme der Theorie im Gegensatz steht. Die physikalische Deutung der Konstanten kann auch sonst nicht vollständig sein, da die Abweichung der aus den zwei Konstanten errechneten Werte a den Meßfehler noch immer weit übersteigt.

Auf Grund des Gesagten läßt sich schließen, daß im untersuchten Falle die eine bzw. zwei Konstanten enthaltenden Diffusionstheorien weder mit Berücksichtigung der Anfangslöschung, noch mit derjenigen der Änderung der Abklingdauer eine wesentlich bessere Beschreibung der Erscheinung liefern.

Nach der JABLOŃSKISCHEN Schalenmodelltheorie [15] ist die relative Ausbeute

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1 - e^{-v}}{v} \quad (4)$$

worin $v = nv$ ($n = N'c$, d. h. die Anzahl der in 1 cm³ vorhandenen Löschmoleküle, v das Volumen derjenigen Wirkungssphäre bedeutet, innerhalb deren in Gegenwart eines einzelnen Löschteilchens die Wahrscheinlichkeit der Löschung von 0 verschieden und gleich derjenigen der Emission ist). Spalte 9 der Tab. II enthält die auf Grund der Formel (4) mit dem Wirkungssphärenvolumen $v = 2,84 \cdot 10^{-20}$ cm³

berechneten relativen theoretischen Ausbeutewerte. Die in Spalte 10 enthaltenen prozentuellen Abweichungen der theoretischen und der Versuchswerte zeigen, daß die Abweichung innerhalb der Meßfehlergrenze liegt. Der Halbmesser der Wirkungssphäre beträgt $a = 18,9 \text{ \AA}$. GŁOWACKI [21] fand bei demselben System $a = 17 \text{ \AA}$. Bezüglich der Abweichung der beiden Werte ist zu bemerken, daß GŁOWACKI den Wert a in einem engeren Konzentrationsgebiete des Löschmittels, auf Grund seiner bei nicht monochromatischen Erregungs- und Beobachtungsbedingungen erhaltenen Versuchsdaten errechnet und die Berücksichtigung des Einflusses der Sekundärlumineszenz nicht erwähnt hat.

Die aus Löschformel (4) berechnete Löschkonstante ist — außerhalb des Bereiches der Konzentrationslöschung — von der Konzentration des Fluoreszeins fast

Tabelle III.

Formel Fluoreszeinkonzentration Mol/l	$\frac{1}{1+kc}$	$\frac{e^{-k'c}}{1+kc}$	$\frac{e^{-k_1 c \sqrt{\eta/\eta_0}}}{1+kc}$	$\frac{1-e^{-vN'c}}{vN'c}$
10^{-3}	$k = 9,0$	$k' = 5,24$ $k = 2,41$	$k_1 = 3,86$ $k = 4,58$	$v = 2,84 \cdot 10^{-20}$
$2,5 \cdot 10^{-4}$	$k = 11,4$	$k' = 0,338$ $k = 10,1$	$k_1 = 9,65$ $k = 0,83$	$v = 2,94 \cdot 10^{-20}$
$1 \cdot 10^{-5}$	$k = 9,6$	$k' = 2,255$ $k = 5,926$	$k_1 = 4,84$ $k = 4,10$	$v = 2,71 \cdot 10^{-20}$

unabhängig (s. Tab. III Spalte 1). Dagegen ändern sich die aus den Formeln (1), (2) und (3) berechneten Löschkonstanten in demselben Konzentrationsgebiet erheblich, aber unsystematisch mit der Fluoreszeinkonzentration (s. Spalte 2—4 der Tab. III). Nach den letzteren Theorien sollte sich das Volumen der Wirkungssphäre mit jeder Fluoreszeinkonzentration ändern, und somit wäre bei jeder Konzentration eine andere Löschformel gültig, was physikalisch nicht annehmbar erscheint. Außer dem weiter oben Gesagten unterstützt auch dieser Umstand unser Resultat, daß die Löschkurve von den hier untersuchten Theorien durch die JABŁOŃSKISCHE am besten beschreiben wird.

* * *

Der Verfasser möchte auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Institutes, und Herrn Kollegen L. SZALAY und I. KETSKEMÉTY ihren besten Dank für ihre wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Untersuchungen aussprechen.

Literatur

- [1] Wawilow, S. I.: Z. Phys. 53, 665 (1929).
- [2] Weber, K.: Z. phys. Chem. 15, 18 (1931).
- [3] Bouchard, J.: J. chim. physique, 33, 325 (1936).
- [4] Wawilow, S. I.: Z. Phys. 22, 266 (1924).
- [5] Kortüm, G.: Z. phys. Chem. B 40, 431 (1938).

- [6] *Jette, E., W. West.*: Proc. Roy. Soc. A **121**, 299 (1928).
[7] *Stoughton, R. W., G. K. Rollefson*: J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2634 (1939).
[8] *Wawilow, S. I.*: Z. Phys. **50**, 52 (1928).
[9] *Leontowitsch, M.*: Z. Phys. **50**, 58 (1928).
[10] *Frank, I. M., S. I. Wawilow*: Z. Phys. **69**, 100 (1931).
[11] *Кузнецова, Л. А., Б. Я. Свешаиков, В. И. Широков*: Оптика и спектроскопия **2**, 578 (1957).
[12] *Weller, A.*: Z. phys. Chem. B **13**, 335 (1957).
[13] *Bauer, E.*: Z. phys. Chem. B **16**, 465 (1932).
[14] *Katheder, F.*: Kolloid-Z. **92**, 299 (1940).
[15] *Jablonski, A.*: Bull. Acad. Polon. Sci. math. astron. phys. **6**, 663 (1958).
[16] *Förster, Th.*: Z. Electrochem. **53**, 93 (1949).
[17] *Wawilow S. I., M. D. Galanin*: C. R. Acad. Sci. USSR, **96**, 811 (1949).
[18] *Perrin, F.*: Ann. Phys. (Paris), **12**, 169 (1929).
[19] *Sveshnikov, D. J.*: Acta physicochim. USSR. **4**, 453 (1936).
[20] *Свешаиков, Б. Я.*: Усп. физ. наук, **46**, 331 (1952).
[21] *Głowacki, I.*: Acta Phys. Polon. **19**, 513 (1960).
[22] *Budó, A., J. Dombi, L. Szöllösy*: Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 18 (1956).
[23] *Степснов, Б. И.*: Люминесценция сложных молекул (Изд. АН. БССР, 1955).
[24] *Schmillen, A.*: Z. angew. Phys. **6**, 260 (1954).
[25] *Таланин, М. Д.*: Труды ФИАН СССР **5**, 339, (1950).
[26] *Förster, Th.*: Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951). S. 212.
[27] *Budó, A.*: Magyar Fiz. Folyóirat, **9**, 269, 1961.

О ТУШЕНИИ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ

Л. Соллоши

Было исследовано тушение флуоресцеина иодидом калия, принимая во внимание вторичную люминесценцию. Полученные (действительные) кривые тушения получились почти независимыми от концентрации красителя и лучше всего описать их теорией Яблоньского.

ON THE RELATIVE YIELD AND THE DEGREE OF POLARIZATION OF VISCOUS FLUORESCENT SOLUTIONS QUENCHED BY KJ

By J. HEVESI

Institute of Experimental Physics, The University, Szeged

(Received 15 March, 1962)

It has been experimentally examined how the PERRIN—LEVSHIN and the JABLONSKI equations are fulfilled in case of viscous, quenched solutions. Results obtained show that the degree of polarization as a function of the quotient of absolute temperature and viscosity is not linear in these solutions. It also appears from the result that the relationship between the relative yield and quenching concentration, given in JABLONSKI's theory of quenching, describes the changes in the relative yield correctly only when the role of diffusion is also taken into account.

1. Introduction

a) The quenching of fluorescence may occur owing to different factors. The different types of quenching (*e. g.* that by concentration, temperature, quenching by absorbing substance etc.) do not occur simultaneously in all substances. However, the quenching by foreign, non absorbing substances is observable at most of fluorescing substances (see *e. g.* [1]). Therefore the process of this type of quenching and its mechanism were studied by many investigators ([2]—[6]). The formulas describing the connections between the relative yield of luminescence and the concentration of quenching substance may be divided into two groups according to the simplifying assumptions used by the different authors in deriving them. In the first group of quenching theories ([2]—[4]) the effect of diffusion on quenching was neglected, consequently relatively simple relationships were given, containing one or two arbitrary parameters between the quantities mentioned above. The second group comprises theories in which also the role of diffusion was taken into account ([5]—[6]). However, formulas derived in the latter way, as a rule, contain more than one arbitrary parameter, thus their comparison with experimental results is more difficult than that of the formulas of the first group.

Therefore it seems justified to examine experimentally the applicability of one of the latest theories belonging to the first group, elaborated by JABLONSKI [4] for the viscous fluorescent solutions quenched by foreign substances. An investigation on this theory seemed all the more reasonable since it contains but one arbitrary factor, the volume of the active sphere.

b) It seemed likewise of interest to examine the validity of the PERRIN—LEVSHIN relationship [7] between the reciprocal value of the degree of polarization $1/p$, the viscosity η_v and the temperature T for viscous quenched solutions. Simple consi-

derations show that in presence of a dynamic quenching substance this relationship apparently loses its validity since $1/p$ is then not a linear function of T/η_v and should give a curve concave from below plotted as a function of T/η_v .

In view of these circumstances the aim of the present work is to investigate experimentally the applicability and validity of both JABŁOŃSKI's and the PERRIN—LEVSHIN relationships for viscous fluorescent solutions quenched by foreign substances.

2. Experimental

a) Fluoresceine was used as a luminescent dyestuff in a concentration which produced no concentrational depolarization and in which the Perrin—Levshin relationship was found to be undoubtedly valid for the case of aqueous solutions. In choosing the concentrations of glycerine, the main point of view was to obtain easily measurable degrees of polarization. KJ was chosen as a quenching substance. It is known from the literature that KJ does not absorb in the spectral region under investigation and exerts a dynamic quenching effect. When preparing aqueous glycerine solutions of the dyestuff, NaOH was added to the solution.

The composition of the solutions examined was the following: the concentration of dyestuff, glycerine, and NaOH in all solutions was $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l, 60% and 3%, respectively; the concentration of KJ in the solutions being in turn 0, $3 \cdot 10^{-2}$, $1 \cdot 10^{-1}$, $3 \cdot 10^{-1}$, $6 \cdot 10^{-1}$ and 1 mol/l. In this way one unquenched and five quenched solutions were examined.

b) An Optica Milano grating spectrophotometer, Type CF-4 was used to measure the absorption spectra. The tungsten lamp of the apparatus served as an exciting light-source.

Luminescence spectra were obtained with the same spectrophotometer in the following manner: the light of a HBO 200 high-pressure Hg-lamp was transmitted through a SIF 436 m μ metal interference filter, the light beam of the selected spectral range was reflected by a total reflecting prism to a cylindrical cuvette of 1 cm thickness containing the fluorescent solution, placed in front of the entrance slit of the spectrophotometer.

Luminescence light of the sample was projected by a lens to the entrance slit of the spectrophotometer. The spectral sensitivity of the photomultiplier of the spectrophotometer was determined previously with a light source of known colour temperature; thus the outer luminescence spectrum could be determined.

The degree of polarization was measured by a photoelectric polarimeter [8] on which the following modifications were carried out in order to increase accuracy of the measurements: 1. a mirror galvanometer of $1,2 \cdot 10^{-8}$ A/scale division sensitivity (Type N 91, made in the Soviet Union) was applied as a zero instrument alternatively with a Lindemann electrometer, 2. the temperature of the solutions was determined by a thermistor (of 2 TH 65 Type) in bridge circuit attached to the wall of the cuvette containing the solution.

The determination of the relative yield of the luminescence of solution was carried out according to the method described in [9]. The cuvette containing the solution to be examined being placed in a thermostat, it was possible to determine the dependence of the relative yield on temperature as well.

3. Results

Fig. 1 shows the absorption and fluorescence spectra of solutions; the maximum of luminescence spectrum of the unquenched solution being equal to that of the absorption spectrum.

Fig. 1 shows the fact that the shape of the absorption spectra of unquenched and quenched solutions are identical. In Fig. 1 the absorption spectrum of the unquenched solution (\circ) and the mean of the absorption spectra of the quenched ones (\square) are plotted. The luminescent spectra were obtained from the measured outer spectra by correcting them to reabsorption according to [5].

Since we intended to examine the validity of the PERRIN—LEVSHIN relationship for viscous quenched solutions, the degree of polarization was measured with espe-

cial care. The degree of polarization p' was determined at two layer-thicknesses (0,1002 and 0,5024 cm) and at five temperatures (20, 30, 40, 50 and 60° C). The true degrees of polarization p were calculated from the experimental values p' using the following equation:

$$p = \frac{p'}{1 - \kappa(1 - 0,6p')}, \quad (1)$$

where $\kappa = \kappa^{(1)}\eta$ is a correction factor for the effect of secondary fluorescence [10]. (The values of $\kappa^{(1)}$ and η in the factor were determined by spectrophotometric

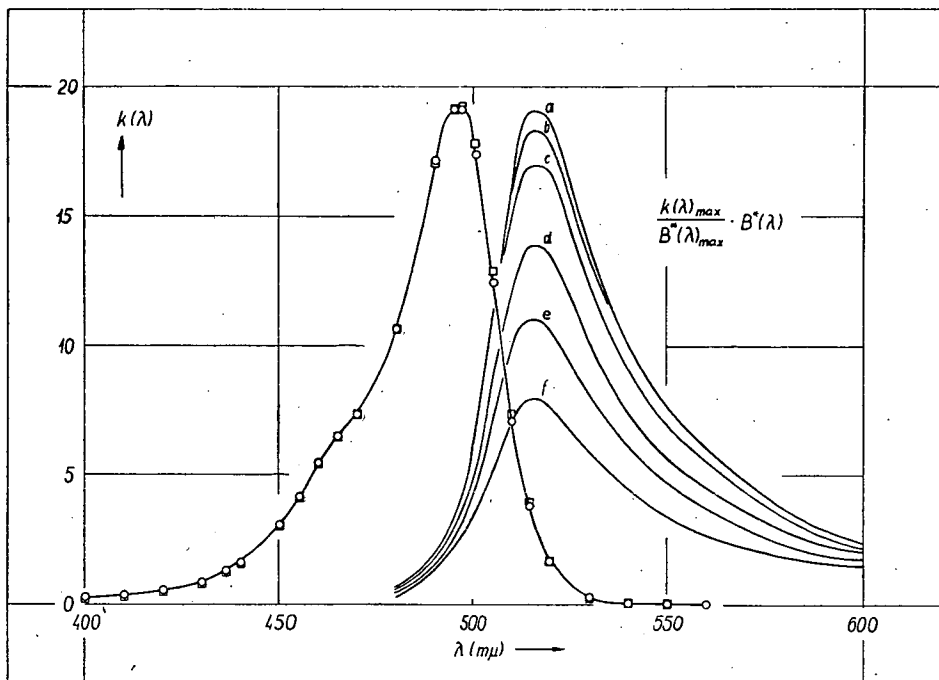


Fig. 1. Absorption and emission spectra [$k(\lambda)$ and $B^*(\lambda)$] of glycerine-aqueous fluoresceine solutions of $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l dyestuff concentration containing various amounts of KJ; \circ —unquenched, \square —quenched solutions

measurements.) As to equation (1) the verification of which will be given in a paper to be published later, we wish to remark that it is a refined form of Eq. (11/b) in [11].

The true degrees of polarization, determined from experiments repeated several times in the same solution showed very good agreement (within $\pm 1\%$), thus they seem to be applicable for the examination of the validity of the PERRIN—LEVSHIN relationship for viscous quenched solutions (see Table 1.).

Fig. 2 shows the reciprocals of true degrees of polarization as functions of T/η_0 . As it may be seen from Fig. 2, function $1/p = f(T/\eta_0)$ is linear in the case of

an unquenched solution, while in cases of quenched solutions it gives concave curves, in agreement with the theory.

Fig. 2 shows also that the slope of curves decreases with the concentration of KJ, indicating the decrease the decay time τ with the concentration of quencher.

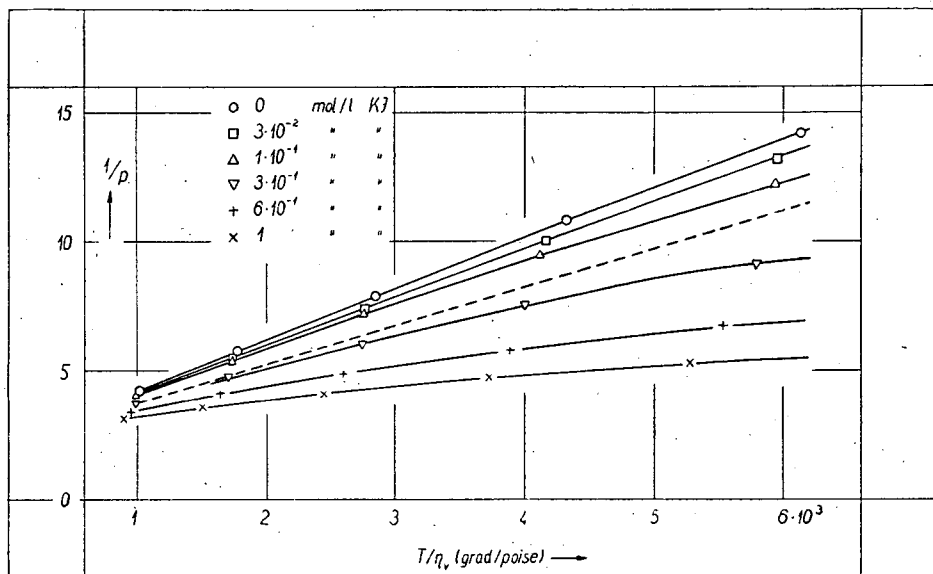


Fig. 2. Reciprocal values of true degrees of polarization $1/p$ versus T/η_v .

When quenching luminescence with KJ, it must not be neglected that KJ is a dynamic quencher. Thus the mechanism of such a quenching is to be correctly described only by a relationship which takes into account the influence of viscosity

Table 1
Mean values of true degrees of polarization

C_{KJ} mol/l	20° C	30° C	40° C	50° C	60° C
0	23,86	17,80	12,66	9,26	7,01
$3 \cdot 10^{-2}$	24,71	18,43	13,49	9,99	7,54
$1 \cdot 10^{-1}$	25,00	18,63	13,82	10,53	8,19
$3 \cdot 10^{-1}$	26,84	20,90	16,61	13,25	10,95
$6 \cdot 10^{-1}$	29,39	24,39	20,36	17,27	14,74
1	32,25	27,88	24,07	20,99	18,77

(and consequently the diffusion of quenching molecules) on the change of yield. As a matter of fact, in a dynamical quenching the yield should change in the same direction as viscosity. To give an experimental proof of this statement, relative

yields were measured at different temperature. Table 2 summarizes the relative yields as functions of the quenching concentration and of temperature measured at an exciting light of 495 m μ wavelength (the absorption maximum) and corrected to secondary luminescence, confronted with those calculated from JABLONSKI'S equation:

$$\frac{\bar{\eta}}{\eta_0} = \frac{1 - e^{-v}}{v}, \quad (2)$$

where $\bar{\eta}/\eta_0$ means the relative yield, $v = nv$ is the mean value of the number

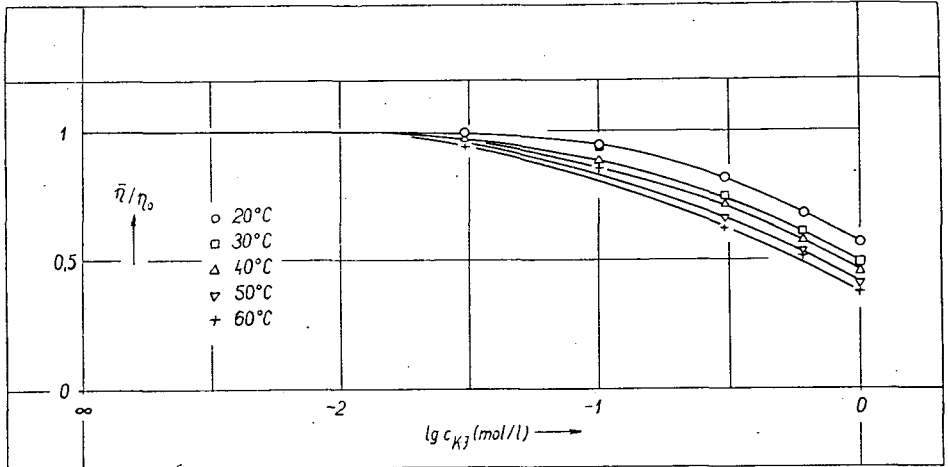


Fig. 3. Values of $\bar{\eta}/\eta_0$ measured at 495 m μ excitation corrected to secondary luminescence versus $\lg c_{KJ}$

Table 2
Relative yield measured at 495 m μ excitation corrected to secondary luminescence, calculated with equation (2)

C _{KJ} mol/l	20° C		30° C		40° C		50° C		60° C	
	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.	Meas.	Calc.
0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3·10 ⁻²	0,994	0,981	0,975	0,974	0,971	0,969	0,968	0,963	0,946	0,956
1·10 ⁻¹	0,942	0,939	0,933	0,918	0,884	0,901	0,881	0,884	0,859	0,862
3·10 ⁻¹	0,818	0,830	0,745	0,780	0,720	0,739	0,660	0,710	0,629	0,656
6·10 ⁻¹	0,678	0,697	0,609	0,623	0,580	0,564	0,534	0,514	0,514	0,460
1	0,569	0,561	0,488	0,477	0,459	0,414	0,409	0,364	0,379	0,313

of quenchers in the active sphere of volume $v \text{ cm}^3$ at the concentration $n \text{ cm}^{-3}$ of quenchers. Table 2, and Fig. 3 even more, show very clearly how the relative yields decrease markedly with the increase in temperature (decrease of viscosity),

i. e. the extent of quenching increases together with the increase of diffusion.

„Calculated” values tabulated in Table 2 were obtained in the following manner. JABŁOŃSKI's equation was written in the form:

$$\frac{\bar{\eta}}{\eta_0} = \frac{1 - e^{-ac}}{ac}, \quad (3)$$

where c is the quenching concentration, a an empirical constant adherent to volume v of the effective sphere by $a = 6,02 \cdot 10^{20} \cdot v$.

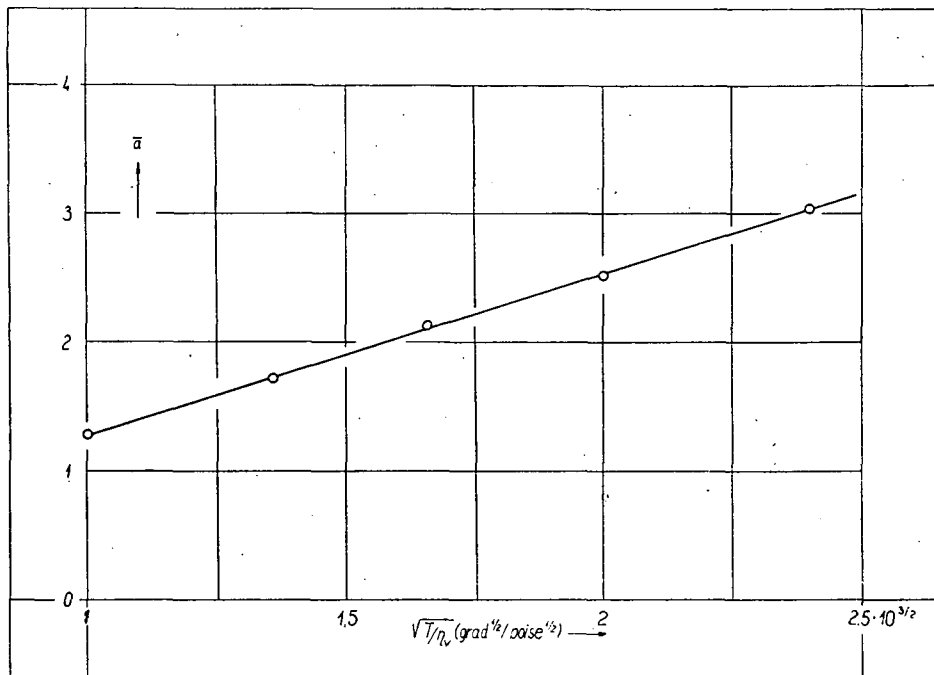


Fig. 4. Values of \bar{a} calculated from $\bar{\eta}/\eta_0$ measured at 495 m μ excitation and corrected to secondary luminescence versus $\sqrt{T/\eta_0}$

Values of a were determined by measuring the relative yields at a given temperature and correcting them for secondary luminescence. After determining the mean values \bar{a} belonging to different quenching concentrations and to the same temperature¹, the relative yields were calculated using Eq. (3).

The determination of values \bar{a} gave a series of \bar{a} and v values increasing with temperature, which indicates that in viscous quenched substances changes of the relative yield are described only approximately by JABŁOŃSKI's equation, since in

¹ Values of a used for the determination of \bar{a} were of $\pm 6\%$ accuracy.

the latter neither temperature nor viscosity are taken into account, as the mutual diffusion of interacting molecules was left out of consideration in its derivation.

The dependence of volume v of the effective sphere on temperature owing to diffusion is supported by the following consideration, which completes JABŁOŃSKI'S theory by including the diffusion theory. It is known that the Brownian movement of molecules is proportional to the square root of the diffusion constant. Thus, if the abovementioned apparent volume expansion may be ascribed to diffusion, the relationship between v calculated from experimental data by JABŁOŃSKI'S equation and the square root of the diffusion constant D should be linear with a good ap-

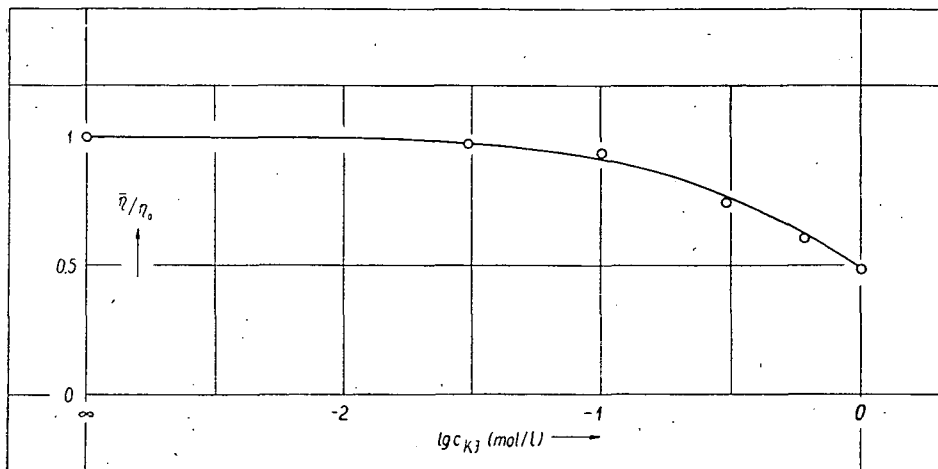


Fig. 5. Calculated (—) and measured (o o o) relative yields versus $\log c_{KJ}$

proximation. According to the theory of dynamic quenching of viscous solutions [5] a and v (proportional to a) may be regarded as consisting of two parts: one, independent of diffusion, being an effective sphere of constant radius around the exciting molecule² and a spherical shell of radius $\sqrt{D\tau}$ around the effective sphere which is to be ascribed to diffusion. Therefore

$$a = A + B\sqrt{D}. \quad (4)$$

Substituting for D and reducing constants independent of T and η_v we have

$$a = m \sqrt{\frac{T}{\eta_v}} + A. \quad (5)$$

It is to be noted that both formulas and the above considerations connected with them are valid only in the case of a relatively large viscosity, whenever the volume

² The volume of the excited molecule should theoretically be subtracted from the volume of the effective sphere. However, since the latter is independent of η_v and τ , the validity of the following considerations is unaffected by neglecting the subtraction, as it is to be seen by the following equation.

of the mentioned spherical shell can be regarded as proportional to the thickness $\sqrt{D\tau}$ of the spherical shell (which is small in comparison with the radius of the effective sphere). In aqueous solutions with low viscosity the dependence of quenching on viscosity can be interpreted only by special considerations (see pp. 215—216 in [5]).

In Fig. 4 values of \bar{a} calculated from relative yields measured at an exciting light of 495 m μ wavelength are plotted as a function of $\sqrt{T/\eta_v}$. Fig. 4 shows that the expected linearity is well fulfilled in the investigated temperature range, which proves that the dependence of \bar{a} on temperature is really due to viscosity, consequently to changes in the rate of diffusion.

Fig. 5 shows that there exists a good agreement between our experimental data and the theoretical curve if the dependence of values a on temperature and viscosity is taken into consideration, *i. e.* JABLONSKI's equation (2) is modified in the described way. The solid line in the figure is the theoretical curve, calculated with $\bar{a} = 1,721$ and the circles represent values $\bar{\eta}/\eta_0$ corrected to secondary luminescence measured at the absorption maximum (495 m μ).

4. Conclusions

Experimental results suggest the following conclusions.

a) In case of viscous solutions quenched by foreign substances the Perrin—Levshin relationship apparently loses its validity and in this solutions function $1/p = f(T/\eta_v)$ is not linear.

b) The dependence of the relative yield of viscous, luminescent solutions quenched by KJ on the concentration of the quencher is unequivocally described by JABLONSKI's equation only if the temperature and the viscosity of the solution are unchanged. This is proved by the fact that the volume of the effective sphere changes together with alterations in the temperature and viscosity.

c) If we wish to follow the changes in relative yields of quenched viscous solutions using JABLONSKI's equation, the latter should be modified by taking into account the influence of interacting molecules.

d) The fact that increasing concentration of KJ does not affect the form of either the absorption or luminescence spectra proves on the one hand that KJ is not an absorbing quencher and on the other hand that no observable chemical interaction occurs between the molecules of the solution with increasing concentration of KJ.

* * *

The author is indebted to thanks to Professor Dr. A. BUDÓ, director of the Institute, for his interest in this work and for his valuable advices. Thanks are due to Dr. I. KETSKEMÉTY for his continued help in the course of experiments.

References

- [1] Galanin, M. D.: Trudy Fiz. Inst. Akad. Nauk SSSR 5, 339 (1950).
- [2] Wawilow, S. I.: Z. Phys. 53, 665 (1929).
- [3] Frank, I. M., S. I. Wawilow: Z. Phys. 69, 100 (1931).
- [4] Jablonski, A.: Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. Sci. math. astron. phys. VI. 10, 663 (1958).

- [5] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoeck et Ruprecht, Göttingen, 1951).
- [6] Sveshnikov, B. Ja.: Acta Physico-chim. URSS 3, 453 (1936).
- [7] Levshin, V. L.: Photoluminescence of Liquid and Solid Substances (Moscow-Leningrad. 1951).
- [8] Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16 (1957).
- [9] Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 88 (1961).
- [10] Budó, Á., J. Dombi, L. Szöllösy: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 18 (1956).
- [11] Budó, Á.: Magyar Fizikai Folyóirat IX. 269 (1961).

О СТЕПЕНИ ПОЛЯРИЗАЦИИ И ОТНОСИТЕЛЬНОМ ВЫХОДЕ ВЯЗКИХ РАСТВОРОВ ФЛУОРЕСЦЕИНА, ПОТУШЕННЫХ ИОДИДАМ КАЛИЯ

Я. Хевеши

В работе экспериментально исследовалось выполнение соотношения Террина-Левшина и Яблоньского для вязких, потушенных растворов. Получилось, что степень поляризации, как функция частной абсолютной температуры и вязкости при этих растворах имеет нелинейный ход. Также получилось, что соотношение между относительным выходом и концентрацией тушения, в теории потушения, описанная Яблоньским, отражает правильно изменения относительного выхода только с учётом роли диффузии.

ZUR FRAGE DER WIRKUNGSSPHÄRE IN DEN AUF DIE KONZENTRATIONSDEPOLARISATION DES FLUORESZENZLICHTES BEZÜGLICHEN THEORIEN

Von L. SZALAY und B. SÁRKÁNY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. Februar 1962)

Es wurde im Falle der Konzentrationsdepolarisation zwischen dem Radius R der JABŁOŃSKI'schen aktiven Sphäre und dem FÖRSTER'schen kritischen Abstand R_0 die Relation $R = 1,367 R_0$ gefunden und durch experimentelle Untersuchungen unmittelbar bestätigt. Der Radius R erwies sich beinahe gleich dem in der JABŁOŃSKI'schen Theorie der Konzentrationslöschung eingeführten Radius R' .

§ 1. *Einleitung.* In den verschiedenen Theorien der Konzentrationsdepolarisation lumineszierender Lösungen wurden verschiedene Konstanten eingeführt, die für die Konzentrationsdepolarisation maßgebende Energiewanderung zwischen den gelösten lumineszenzfähigen Molekeln charakteristisch sind. Nach der Theorie von FÖRSTER [1] spielt bei der Konzentrationsdepolarisation ein *kritischer Abstand* R_0 eine wichtige Rolle. R_0 ist der (mittlere) Abstand zweier Molekeln A und B, für welchen der Energieübergang von dem angeregten A zu dem unangeregten Molekül B die gleiche Häufigkeit hat, wie die Ausstrahlung vom primär angeregten Molekül. In der Theorie von JABŁOŃSKI [2] haben die angeregten Molekeln eine sogenannte *aktive Sphäre*, deren Radius R folgendermaßen definiert wird: die Häufigkeit des Energieüberganges zwischen zwei Molekeln, die sich im Innern einer Kugel vom Radius R befinden, hat unabhängig von dem gegenseitigen Abstand dieser Molekeln denselben Wert, und zwar ist sie gleich der Häufigkeit der Emission (d. h. dem reziproken Wert der Abklingdauer), während dieselbe Häufigkeit zwischen zwei Molekeln, von denen eine sich außer der erwähnten Kugel befindet, gleich Null ist. Diese auf verschiedene Weise definierten Abstände R_0 und R gehen nicht nur in die Theorien der Konzentrationsdepolarisation, sondern auch in diejenigen der Konzentrationslöschung und der durch die Energiewanderung bedingten Fremdlöschung ein (siehe [1] S. 214 und [3]). In [3] wurde von JABŁOŃSKI für die durch die Energiewanderung bedingte Auslöschung die Relation

$$R' = 1,327 \cdot R_0 \quad (1)$$

gegeben. R' bedeutet den *Radius der aktiven Sphäre bei der Löschung*, der anders als der oben erwähnte Radius R definiert wurde. Nach [3] ist nämlich R' der Radius einer Kugel um ein angeregtes Molekül, in der die Verweilung eines einzigen unan-

geregten Moleküls eine mittlere relative Ausbeute von 0,5 des primär angeregten Moleküls bewirkt; die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Energieüberganges zwischen zwei Molekeln ist auch dann verschieden von Null, wenn die zwei Molekeln einen größeren Abstand als R haben. Es schien von Interesse zu sein, eine ähnliche Relation wie (1) zwischen dem (im Falle der Konzentrationsdepolarisation mit R bezeichneten) Radius der aktiven Sphäre und R_0 von der Seite der Konzentrationsdepolarisation zu suchen.

§ 2. *Beziehung zwischen dem Radius der aktiven Sphäre R und dem kritischen Abstand R_0 bei der Konzentrationsdepolarisation.* Nach der Jabłoński'schen Theorie der Konzentrationsdepolarisation [4] beträgt der Polarisationsgrad der Fluoreszenz einer Lösung

$$p = \frac{6p_0}{(3-p_0) \frac{v^2}{v-1+e^{-v}} + 2p_0}, \quad (2)$$

wobei v die mittlere Anzahl der lumineszenzfähigen Molekeln in der aktiven Sphäre vom Radius R und p_0 den Wert von p für $v=0$ bedeuten. (Es gibt $v=n \cdot v$; n ist die Anzahl der lumineszenzfähigen Molekeln in einem Kubikzentimeter und v ist das Volumen der aktiven Sphäre.)

BOJARSKI und KAWSKI [5] haben für die experimentelle Ermittlung des Wertes von R_0 durch die Anwendung der gemessenen Konzentrationsdepolarisationskurve ein Verfahren angegeben. Bei Voraussetzung gleichmäßiger Verteilung der fluoreszierenden Molekeln (im Sinne von [5]) in einer isotropen und zähen Lösung und unter der Annahme vollständiger Depolarisation beim ersten Schritt des Energieüberganges, wurde für den Polarisationsgrad der Fluoreszenz, welcher einem kritischen Abstand R_0 der im Energiewanderungsprozeß beteiligten Molekeln entspricht, die Formel

$$p = \frac{3p_0}{6-p_0} \quad (3)$$

abgeleitet, wobei p_0 dieselbe Bedeutung wie in (2) besitzt. Schreibt man (3) in der Form

$$p = \frac{6p_0}{(3-p_0)4 + 2p_0}, \quad (3a)$$

dann erhält man eine unmittelbare Möglichkeit für den Vergleich der Formeln (2) und (4). Im Falle, wenn v in (2) eine Größe hat, die dem in (3) bzw. (3a) auftretenden Wert von p entspricht, gilt

$$\frac{v^2}{v-1+e^{-v}} = 4. \quad (4)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich der Wert $v=2,556$. Mit der Benützung dieses Wertes und unter Berücksichtigung der Definitionen $v=n \cdot v$ und $v=4\pi R^3/3$, erhält man die Anzahl der lumineszenzfähigen Molekeln in einem Kubikzentimeter:

$$n = \frac{3 \cdot 2,556}{4\pi R^3}. \quad (5)$$

Diese Anzahl der Molekeln entspricht aber dem Falle, in dem — nach der FÖRSTER'schen Theorie — der Energieübergang die gleiche Häufigkeit wie die Ausstrahlung vom primär angeregten Molekül besitzt. Aus der unter (5) gegebenen Anzahl der Molekeln erhält man den kritischen Molekülabstand nach der Formel (37,1) von [1] (vgl. auch [5]) zu

$$R_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}} \quad (6)$$

Mit Einführung von (5) in (6) erhält man

$$R_0 = 0,7313 R \quad \text{bzw.} \quad R = 1,367 R_0, \quad (7)$$

eine Relation zwischen den zwei Konstanten. Ein Vergleich von (1) und (7) zeigt, daß der Wert von R' (der Radius der aktiven Sphäre bei der durch die Energiewanderung bedingten Fremdlöschung) sich vom Wert von R (dem Radius der aktiven Sphäre bei der Konzentrationsdepolarisation) unterscheidet.

Unter Berücksichtigung des JABŁOŃSKI'schen Wertes von R' , gegeben in (1), wurde ein Vergleich zwischen R' und R_0 in [3] ausgeführt. Bei der Löschung der Fluoreszenz von Trypaflavin in Methanol mit Rhodamin B, ergaben sich 70,6 Å für R' und 53,4 Å für R_0 , in einem guten Einklang mit (1).

Eine ähnliche Prüfung der Gültigkeit der Formel (7) unter Benützung der bisherigen experimentellen Resultate war nicht möglich, weil die zu diesem Zweck nötigen Angaben noch fehlen. BAUER und seine Mitarbeiter [6] geben einen Wert für R im Falle von Acridingelb, aber es gibt für R_0 in diesem Falle in der Literatur keinen Wert. Ähnlich ist die Sachlage bei den übrigen spärlichen Literaturdaten: es wurde entweder R , oder R_0 gegeben, und in jedem Falle bei verschiedenen Stoffen

Tabelle 1.

c (in Mol/l)	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}
p	0,479	0,466	0,462	0,419	0,374	0,191	0,123
p_{ber}	0,478	0,473	0,466	0,414	0,362	0,161	0,091

(siehe z. B. [1] S. 172 und [5]). Wir haben deshalb die Konzentrationsdepolarisation sowie die Absorptions- und Emissionsspektren bei derselben Lösung untersucht, um eine unmittelbare Prüfung von (7) zu ermöglichen.

§ 3. *Experimentelle Untersuchungen.* Die Konzentrationsdepolarisation im Falle von wäßrig-glycerinischen Na-Fluoreszeinlösungen wurde nach der in [7] angegebenen Methode gemessen. Die prinzipiell nicht wesentlichen Veränderungen an der Apparatur, die aber eine Erhöhung der Meßgenauigkeit erzielten, sind in [8] gegeben. Die Lösungen enthielten 96 Prozent wasser- und fluoreszenzfreies, sorgfältig gereinigtes Glycerin und 1 Prozent NaOH. Die Meßtemperatur von $30,0 \pm 0,1^\circ$ C wurde durch einen Höppler'schen Ultrathermostaten konstant gehalten. Wir haben auch die depolarisierende Wirkung des Sekundärfluoreszenz in Betracht gezogen und den wahren Polarisationsgrad nach [9] bestimmt. Tabelle 1 enthält

die wahren Polarisationsgrade (p) und die nach (2) berechneten Polarisationsgrade (p_{ber}) bei verschiedenen Na-Fluoreszein Konzentrationen (c). Der relative Fehler $\Delta p/p$ der Polarisationsmessungen betrug etwa 1—2 Prozente. Die beste Anpassung der experimentellen p -Werte zur Gl. (2) liefert einen Wert von $1,8 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$ für v , mit $p_0 = 0,480$. Dementsprechend ist der Radius der JABLOŃSKI'schen aktiven Sphäre $R = 70,8 \text{ \AA}$.

Zur Berechnung des FÖRSTER'schen kritischen Abstandes wurden die Absorptions- und Emissionsspektren mit einem photoelektrischen Spektralphotometer (Optica Milano CF 4) aufgenommen. Die Werte des Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\bar{\nu})$ sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Der kritische Abstand R_0 wurde nach der in [1], S. 176 gegebenen Formel

$$R_0 = \sqrt[6]{\frac{9\kappa^2(1n10)^2 c \tau I_{\bar{\nu}}}{16\pi^4 n^2 N'^2 \bar{\nu}_0^2}} \quad (8)$$

berechnet. Dabei wurde für die Größe κ^2 der Mittelwert über alle Orientierungen $\kappa^2 = 2/3$ benutzt. Ferner sind: $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$ die Lichtgeschwindigkeit, $N' = 6,02 \cdot 10^{20}$ die Anzahl der Molekeln in Millimol, $\tau = 5,05 \cdot 10^{-9} \text{ s}$ die Abklingdauer (flu-

Tabelle 2.

$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon(\bar{\nu})$	$\eta(\bar{\nu})$	$\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$	$\varepsilon(\bar{\nu})$	$\eta(\bar{\nu})$
18400	869	0,783	19800	67315	0,844
18600	955	0,815	20000	80343	0,792
18800	1954	0,841	20200	75523	0,687
19000	5212	0,880	20400	63450	0,579
19200	10857	0,895	20600	49205	0,475
19400	23017	0,898	20800	40302	0,389
19600	44297	0,880	21000	34439	0,302

orometrisch von J. HEVESI gemessen), $n = 1,4662$ der Brechungsindex (genommen aus [10]), $\bar{\nu}_0 = 19677 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_0 = 508,2 \text{ m}\mu$) die Spiegelwellenzahl (die Spiegelwellenlänge) und

$$I_{\bar{\nu}} = \int_0^{\infty} \varepsilon(\bar{\nu}) \eta(\bar{\nu}) \varepsilon(2\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}) d\bar{\nu}. \quad (9)$$

In der Formel für $I_{\bar{\nu}}$ in [1] wurde die absolute Quantenausbeute $\eta(\bar{\nu})$ nicht in Betracht gezogen. Die Begründung der Einführung dieser Größe in (9) wurde in [11] gegeben, ihr Wert aus [12] genommen.

Die Berechnung nach (8) liefert für den FÖRSTER'schen kritischen Abstand den Wert $R_0 = 51,66 \text{ \AA}$, der in einem sehr guten Einklang mit der Beziehung (7) ist, da die nach [2] gefundene Größe $R = 70,8 \text{ \AA}$ mit der nach (7) berechneten Größe $R_{\text{ber}} = 70,62 \text{ \AA}$ eine recht befriedigende Übereinstimmung aufweist.

Mit $R_0 = 51,66 \text{ \AA}$ ergibt die Berechnung nach (1) den Wert $R'_{\text{ber}} = 68,55 \text{ \AA}$, während die Formel (7) den Wert $R_{\text{ber}} = 70,62 \text{ \AA}$ liefert. Die Abweichung dieser zwei verschiedenen Werte von R_{ber} und R'_{ber} beträgt mehr als 3 Prozente. Diese Abweichung liegt bestimmt außerhalb des Meßfehlers, und deshalb erlaubt sie,

die Folgerung zu ziehen, daß die aktive Sphäre bezüglich der Konzentrationsdepolarisation und der Konzentrationslöschung (bzw. der durch die Energiewandlung bedingte Fremdlöschung) in Wirklichkeit verschiedene Abmessungen haben sollen. Trotz der erwähnten Verschiedenheit ist die Differenz der beiden Radien sehr gering, was besonders mit Rücksicht auf das beträchtlich verschiedene Abläufen der Konzentrationsdepolarisations- und Konzentrationslöschungskurven auffallend ist.

* * *

Auch an dieser Stelle möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Institutes, und Herrn Kollegen I. KETSKEMÉTY für die wertvollen Ratschläge ihren besten Dank aussprechen.

Literatur

- [1] Förster, Th.: Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoëck und Ruprecht, Göttingen, 1951) S. 172.
- [2] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 14, 295 (1955).
- [3] Jabłoński, A.: Bull. Acad. Polon. 6, 663 (1958).
- [4] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 17, 481 (1958).
- [5] Bojarski, C., A. Kawski: Ann. Phys. 5, 31 (1959).
- [6] Bauer, R., A. Bączinski, M. Czajkowski: Bull. Acad. Polon. 6, 653 (1958).
- [7] Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged, 3, 16 (1957).
- [8] Szalay, L., L. Gáti, B. Sárkány: Acta Phys. Hung. (im Erscheinen) 1962.
- [9] Budó, Á.: Magyar Fizikai Folyóirat, 9, 269 (1961).
- [10] Gáti, L., L. Szalay: Acta Phys. et Chem. Szeged, 5, 87 (1959).
- [11] Ketskeméty, I.: Dissertation, 1962 (in Vorbereitung).
- [12] Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged, 7, 88 (1961).

К ВОПРОСУ ЭФФЕКТИВНЫХ СФЕР, ВЕДЕННЫХ В ТЕОРИИ ДЛЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ДЕПОЛАРИЗАЦИИ ФЛЮОРЕСЦЕНЦИИ

Л. Салаи, Б. Шаркань

Между радиусом R активной сферы Яблоньского и критическим расстоянием R_0 в теории Форстера нашлось соотношение $R = 1,367 R_0$ и экспериментально подтверждалось.

ÜBER DIE ELEKTRISCHEN EIGENSCHAFTEN VON BROMIERTEM SELEN MIT THALLIUM-ZUSATZ¹

Von L. GOMBAY, J. GYULAI, J. KISPÉTER und J. LANG

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 19. März 1962)

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermokraft von bei 120° C temperierten mikrokristallinen Selenschichten, sowie die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und die bei Zimmertemperatur gemessene Thermokraft von bei 217° C temperierten Schichten, in Abhängigkeit der Brom-, Thallium-, sowie Brom + Thallium-Zusätze untersucht. Der Bromzusatz wurde entweder in Form von elementarem Brom oder von SeBr_4 zugegeben. Aus den Meßergebnissen wurde die jeweilige Lochkonzentration und Beweglichkeit berechnet. Aus den Ergebnissen sowohl der Leitfähigkeits- als der Thermokraftmessungen erscheint es wahrscheinlich, daß sich im Falle doppelter Zusätze Thalliumbromid bildet und überwiegend nur die in Überschuß vorhandene Komponente auf die elektrischen Eigenschaften des Selens einwirkt; ferner deuten unsere Meßergebnisse darauf, als ob die Wirkung des Bromzusatzes in Gegenwart einer geringen Menge Thalliumbromid eine stärkere wäre.

1. Einleitung

Das Selen, das zu den wichtigsten Halbleiterstoffen gehört, bildet infolge seiner komplizierten Eigenschaften und der ausgedehnten praktischen Verwendung den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Trotz der Fülle der geleisteten Forschungsarbeit scheint weder das elektrische Verhalten des Selens widerspruchlos geklärt, noch die Deutung der verschiedenen, oft sogar auch derselben Einwirkungen zur Zeit immer einheitlich [1—3] zu sein. Ein wichtiges Problem bildet die Abhängigkeit des Leitungsmechanismus des Selens von den Zusätzen, die bisher nicht eindeutig geklärt werden konnte.

Außer der verhältnismäßig grundlegenden Eigenschaft, daß Selen im allgemeinen ein Defekthalbleiter ist [4], ist es bekannt, daß seine Leitfähigkeit durch Sauerstoff [5—8] und Halogene [9—13] gesteigert wird, doch wird diese Steigerung nicht einheitlich gedeutet. Noch weniger geklärt scheint der Einfluß der Metalle, die die Leitfähigkeit des Selens in geringer Konzentration herabsetzen, in bedeutenden Mengen aber — wahrscheinlich infolge von Selenidbildung — erhöhen und es sogar in einen Überschußhalbleiter verwandeln können [14—19]. Nach einigen Messungen können geringe Metallmengen die Leitfähigkeit des chlorierten Selens steigern [20], nach anderen [21] dagegen herabsetzen.

Vorliegende Arbeit will zur Lösung dieser Probleme einige Beiträge liefern.

¹Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der Gleichrichterfabrik „KONVERTA“ durchgeführt und mit ihrer Zustimmung veröffentlicht.

2. Experimentelles

Unsere Messungen wurden teils an aus dem als Ausgangsmaterial benützten Selen von 99,9995% Reinheit, sogenanntem „Reinselen“¹ hergestellten, teils an Brom bzw. Thallium allein, sowie Brom + Thallium als Zusatz enthaltenden Proben

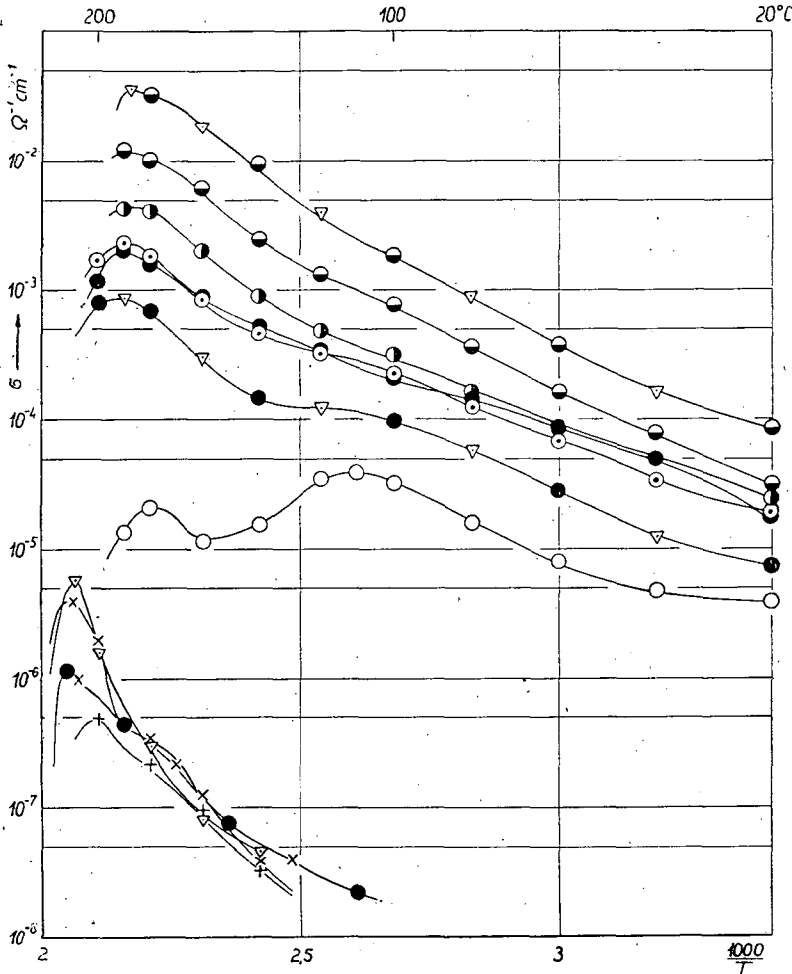


Fig. 1. Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der bei 120° C temperierten Proben

durchgeführt. Die Konzentration des Broms im Selen (die Anzahl der Bromatome je Selenatom) betrug 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-4}$, 10^{-3} , diejenige des Thalliums

¹ Das „Reinselen“ enthielt als Restverunreinigungen in Gramm pro Tonne: Cadmium 0,5, Calcium 1, Silizium 1, Magnesium 0,3, Kupfer, 0,1 Eisen 0,3, Arsen 0,8, Aluminium 0,3, Tellur 0,1, Quecksilber 0,5.

$4 \cdot 10^{-7}$, $4 \cdot 10^{-6}$, $4 \cdot 10^{-5}$, $4 \cdot 10^{-4}$; die doppelten Zusätze wurden durch alle möglichen Kombinationen der obigen Werte gebildet.

Der Bromzusatz wurde auf folgende Weise in das Selen eingeführt: Eine bekannte Menge „Reinselen“ wurde in eine abgewogene Ampulle gegeben, diese mittels flüssiger Luft abgekühlt, dann soviel gekühltes flüssiges Brom bzw. SeBr_4

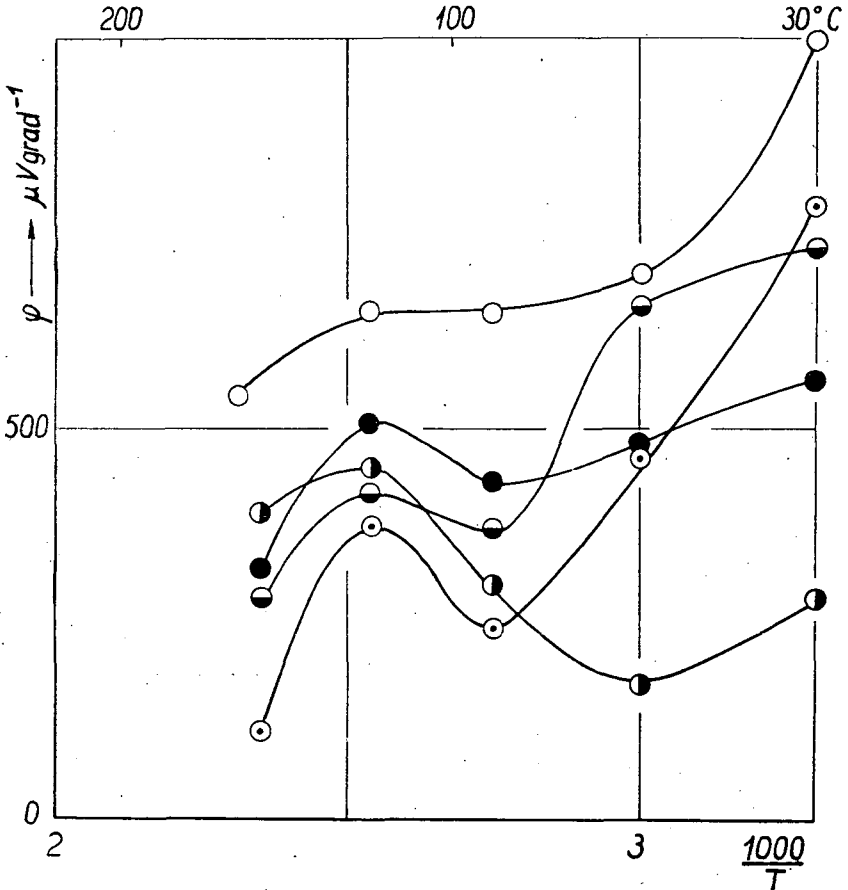


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der Thermokraft der bei 120°C temperierten Proben

(ohne Kühlung) zugesetzt, daß das „Reinselen“ etwa 0,5% Brom enthält. endlich auf 10^{-2} Torr Druck evakuiert, mit getrocknetem Stickstoffgas mehrmals durchgespült. Schließlich wurde die Ampulle unter 10^{-2} Torr Vakuum zugeschmolzen. Aus dem Gewichtszunahme konnte die genaue Konzentration des so hergestellten sogenannten „Mutterseleens“ berechnet werden.

Auf eine ähnliche Weise, jedoch ohne Tiefkühlung wurden aus „Mutterseleens“, „Reinselen“ und Thallium die Selenproben mit gewünschtem Brom-, Thallium- bzw. Brom + Thalliumgehalt hergestellt.

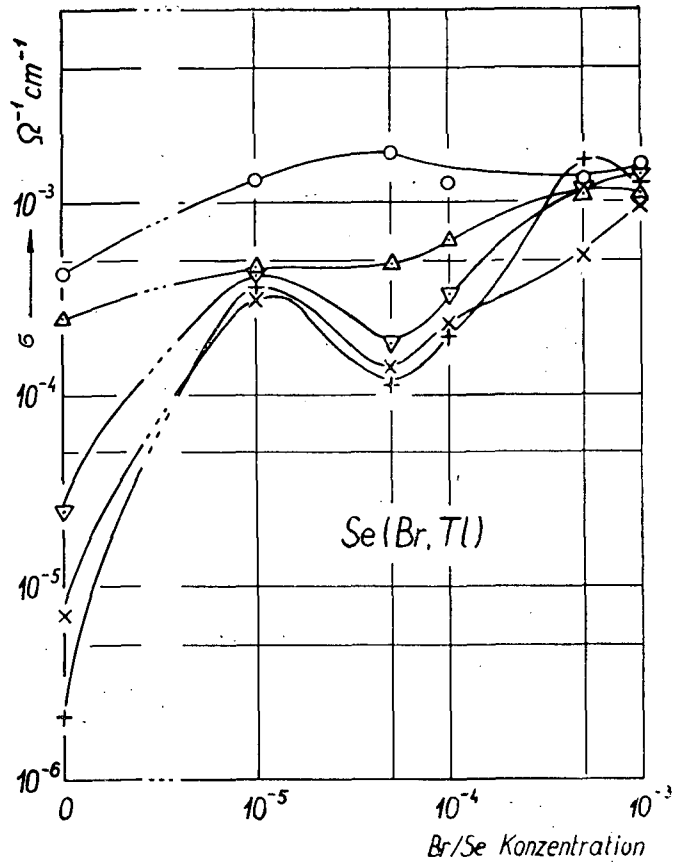


Fig. 3. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der bei 217° C temperierten Proben von dem Br/Se-Konzentration; gleich nach dem Temperieren gemessen

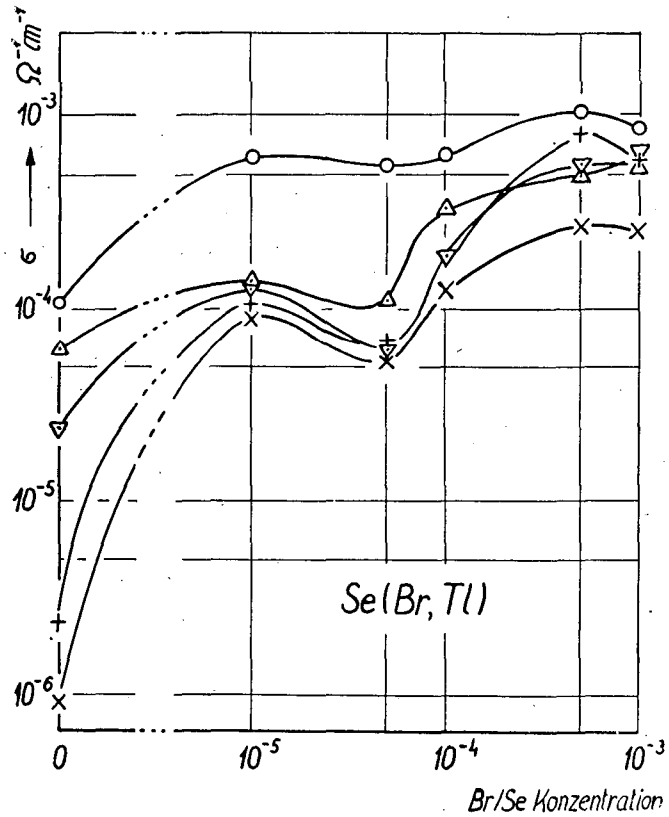


Fig. 4. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der bei 217° C temperierten Proben von der Br/Se-Konzentration; etwa ein halbes Jahr später gemessen

Das „Reinselen“ bzw. das Selen mit Zusätzen wurde in Vakuum von 10^{-5} Torr auf Quarzplatten von 90°C Temperatur aufgedampft. Obwohl die Verdampfungstemperaturen des Thalliums, des Selens und des Broms nicht gleich sind, wurde — mit Rücksicht auf das bei der Herstellung von Selenschichten z. Z. übliche Verfahren — doch in allen Fällen das Aufdampfen in Vakuum gewählt; selbstver-

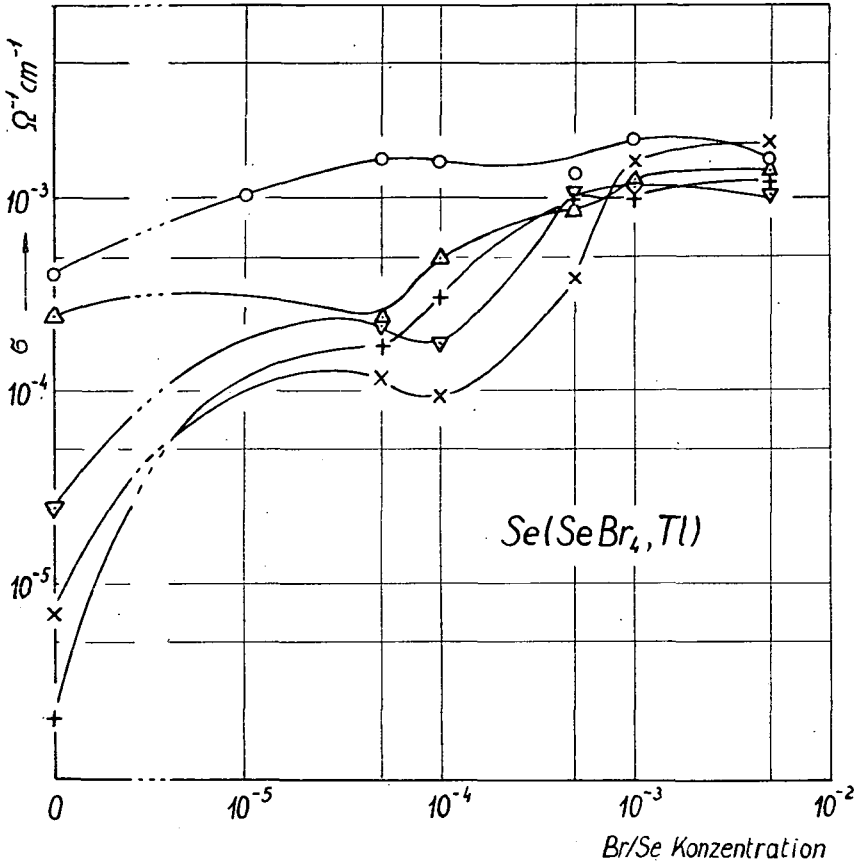


Fig. 5. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der bei 217°C temperierten Proben von dem Br/Se-Konzentration; gleich nach der Temperieren gemessen; Br-Zusatz in Form von SeBr_4

ständig wurde infolge der höheren Verdampfungstemperatur des Thalliums im Falle von Thalliumzusätzen eine höhere Aufdampftemperatur gewählt. Die Schichtdicke wurde durch Abwägen bestimmt. Die Schichtdicke der Untersuchten Proben betrug 2 bis $7 \cdot 10^{-3}$ cm. Das Temperieren, das bei 120°C oder 217°C drei Stunden dauerte, erfolgte nach dem Auftragen der Goldelektroden, um durch Eindiffundieren des Goldes möglichst ohmische Kontakte zu erhalten.

Der Widerstand unserer Proben wurde in einer elektronischen Brücke bei

75 V cm⁻¹ Feldstärke gemessen; bei der Bestimmung des Temperaturkoeffizienten betrug die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung 0,15° C min⁻¹, und es wurden Messungen bei je 10° C im Intervall von 20° C bis 200° C ausgeführt.

Die auf Gold bezogene Thermokraft wurde bei 30, 60, 90, 120 und 150° C Temperatur mittels Kompensation gemessen; wegen des großen Widerstandes der

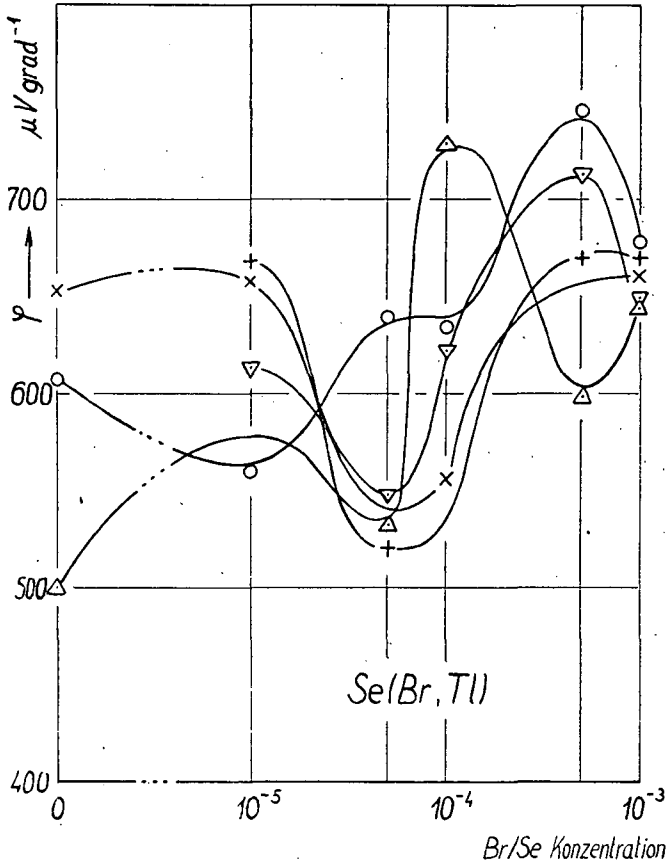


Fig. 6. Abhängigkeit der Thermokraft der bei 217° C temperierten Proben von der Br/Se-Konzentration

Proben wurde als Nullinstrument ein Gleichstrommeßverstärker von Clamann & Grahnert mit großem Eingangswiderstand und 10⁻¹² Amp/Skt Empfindlichkeit verwendet. Die einzelnen Temperaturen wurden mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von 0,3° C min⁻¹ erreicht, die anfangs höher war, während am Schlusse die Probe die gewünschte Temperatur asymptotisch erreichte. Zur Berechnung des Mittelwertes der Thermokraft wurden bei allen Messungen mit Temperaturdifferenzen von 1, 2, 3, 4, 5 und 6° C erhaltene Werte benützt.

3. Meßergebnisse

a) Leitfähigkeit und Thermokraft des bei 120° C temperierten Selens. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der bei 120° C temperierten Proben ist mit Angabe der entsprechenden Zusätze in Fig. 1 dargestellt¹. Sämtliche Kurven haben die gemeinsame Eigenschaft, daß sie im allgemeinen mit der Temperatur steigen und mindestens ein Maximum aufweisen. Die Leitfähigkeit des „Reinselens“ ist

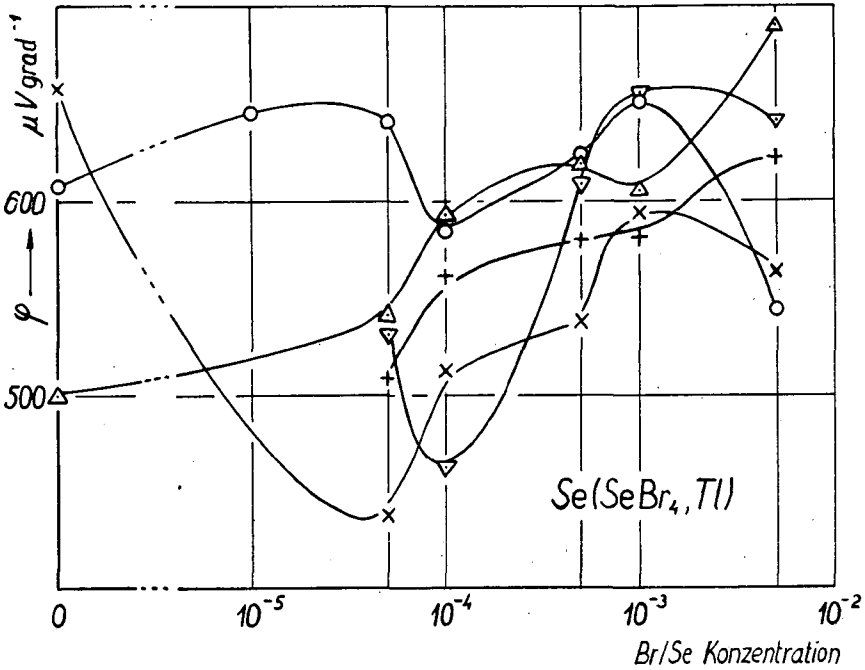


Fig. 7. Abhängigkeit der Thermokraft der bei 217° C temperierten Proben von der Br/Se-Konzentration; Br-Zusatz in Form von SeBr₄

kleiner als die der überwiegend bromierten Proben, doch höher als die der überwiegend thalliumhaltigen, und weist zwei Maxima auf.

Das bei niedrigeren Temperaturen auftretende Maximum erscheint bei Proben mit geringer Zusatzkonzentration noch als Inflexion, verschwindet aber bei höherer Konzentration vollkommen; das zweite Maximum, das der maximalen Leitfähigkeit der Zusätze enthaltenden Proben entspricht, wird durch Bromzusatz in geringem, durch Thalliumzusatz in höherem Maße gegen die höheren Temperaturen verschoben. Der Kurve des „Reinselens“ verläuft diejenige der Proben mit 0,5 Thallium/Brom Konzentration (Anzahl der Thalliumatome je Bromatome) am

¹ Bei allen Figuren wurden folgende Bezeichnungen angewendet: ○ : „Reiselen“, ⊙ : 10⁻⁵; ● : 5 · 10⁻⁵; ⊖ : 10⁻⁴; ⊕ : 5 · 10⁻⁴; ⊗ : 10⁻³; ⊘ : 5 · 10⁻³ Br/Se-Konzentration, △ : 4 · 10⁻⁷; ▽ : 4 · 10⁻⁶; + : 4 · 10⁻⁵; × : 4 · 10⁻⁴ Tl/Se-Konzentration. Bei manchen Figuren bezeichnen —●— ▽— usw. die entsprechenden doppelten Zusätze.

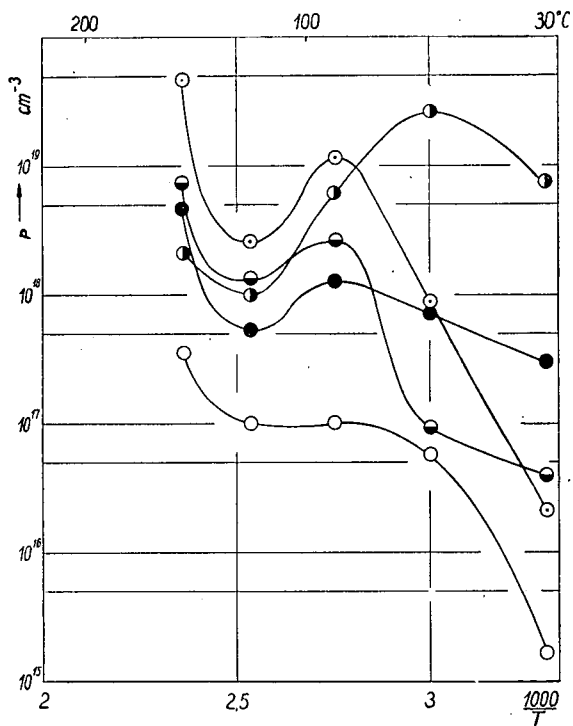


Fig. 8. Temperaturabhängigkeit der Lochkonzentration der bei 120°C temperierten Proben

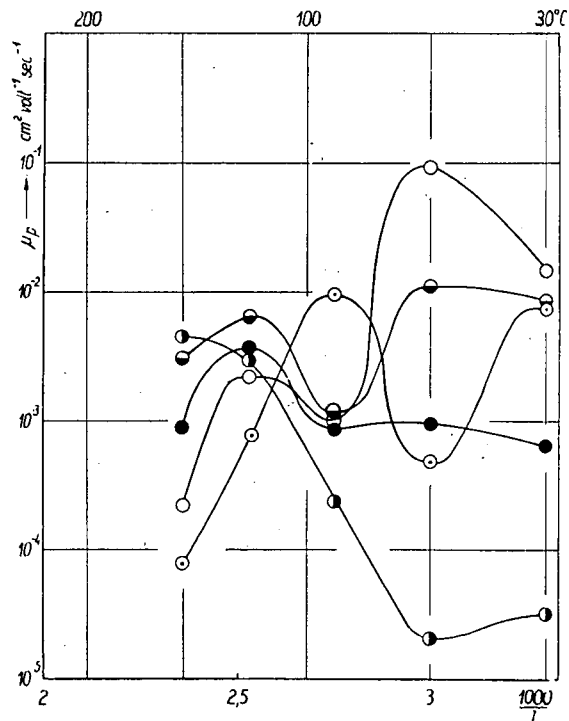


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit der Lochbeweglichkeit der bei 120°C temperierten Proben

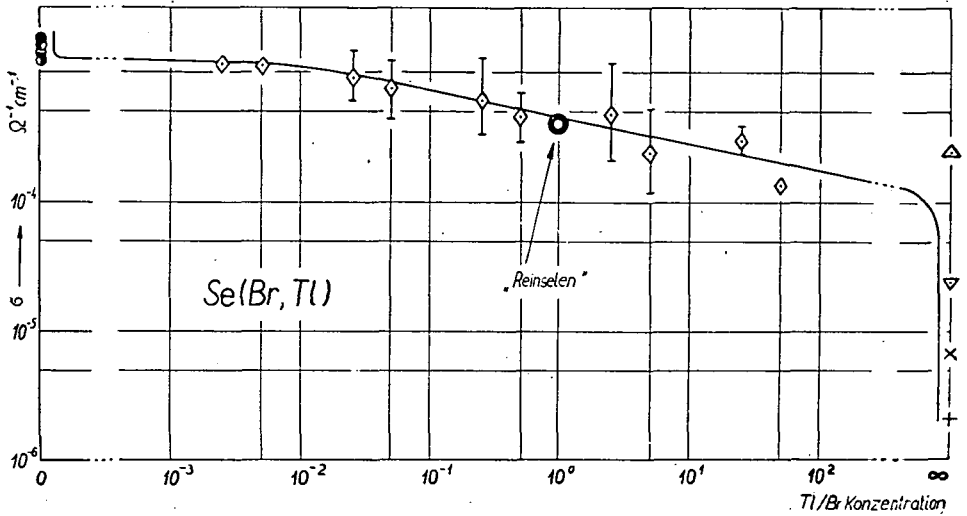


Fig. 10. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der bei 217°C temperierten Proben von der TI/Br-Konzentration; gleich nach der Temperieren gemessen

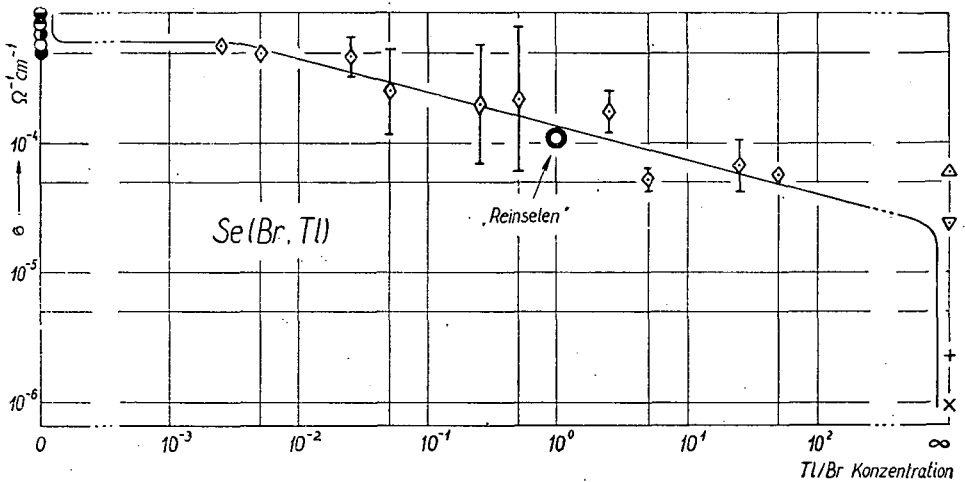


Fig. 11. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der bei 217°C temperierten [Proben von dem TI/Br-Konzentration; etwa ein halbes Jahr später gemessen

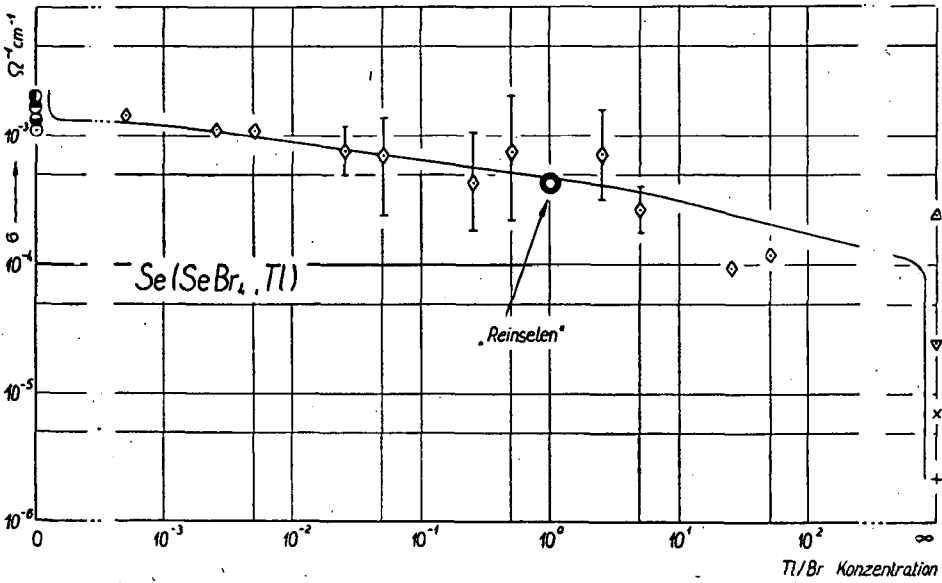


Fig. 12. Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der bei 217° C temperierten Proben von der Tl/Br-Konzentration; gleich nach der Temperieren gemessen; Br-Zusatz in Form von SeBr₄

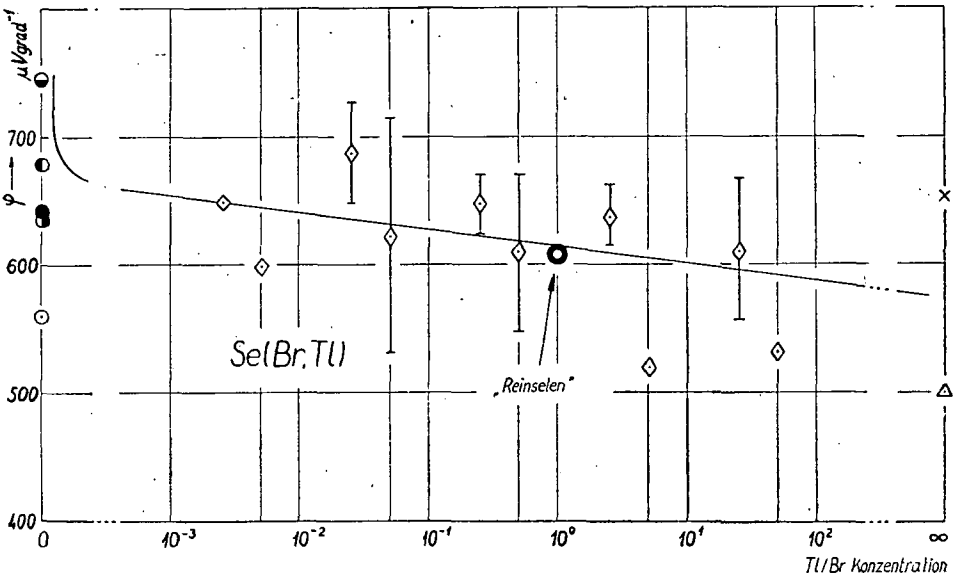


Fig. 13. Abhängigkeit der Thermokraft der bei 217° C temperierten Proben von der Tl/Br-Konzentration

nächsten. Es ist zu bemerken, daß im Einklang mit einzelnen Literaturangaben [20] nicht die Leitfähigkeit der bloß Halogene enthaltenden Proben, sondern die der mit 0,05 Thallium/Brom Konzentration sich als die höchste ergab. Die Ergebnisse der Thermokraftmessungen an diesen Proben zeigt Fig. 2. Die höchste Thermokraft wurde bei „Reinselen“ gemessen; diese nahm mit steigender Temperatur ab, doch zeigte sich um 100°C ein verwaschenes Maximum, das sich bei bromhaltigen Proben scharf entwickelte.

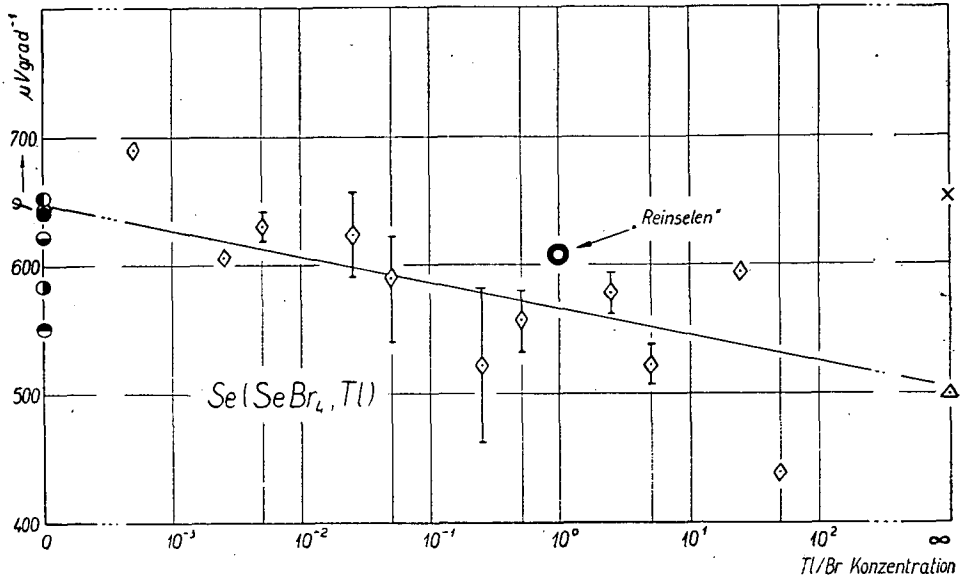


Fig. 14. Abhängigkeit der Thermokraft der bei 217°C temperierten Proben von der Tl/Br-Konzentration; Br-Zusatz in Form von SeBr_4

b) *Leitfähigkeit und Thermokraft der bei 217°C temperierten Proben.* Die Meßergebnisse der Leitfähigkeit der bei 217°C temperierten Proben sind in Fig. 3, 4, 5 enthalten. Diese Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, und die Ergebnisse als Funktion der Bromzusätze aufgetragen. Die einzelnen Kurven beziehen sich auf konstanten Thalliumgehalt.

In Fig. 3 sind die Ergebnisse der unmittelbar nach der Herstellung der Proben durchgeführten Messungen zu sehen, in Fig. 4 die etwa ein halbes Jahr später an denselben Proben erhaltenen Meßergebnisse. Der Vergleich der beiden Figuren zeigt, daß die Leitfähigkeit mit der Zeit etwas abnimmt. Die Kurven weisen im allgemeinen bei 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-4}$ Bromkonzentration ein Maximum, bei $5 \cdot 10^{-5}$ dagegen ein Minimum auf. Aus Fig. 5 ist ersichtlich, daß in Form von SeBr_4 zugeführte Zusätze unmittelbar nach dem Temperieren ähnliche Kurven, aber weniger ausgesprochene Extremwerte ergaben. Die Leitfähigkeit sämtlicher Proben nahm mit steigender Temperatur monoton ab.

Die Figuren 6 und 7 enthalten die Thermokraftkurven der bei 217°C temperierten, Brom+Selen enthaltenden Proben mit in Form von elementarem Brom bzw. von SeBr_4 zugeführten Bromzusätzen.

4. Diskussion der Meßergebnisse

a) Bei 120° C temperierten Proben. Die in Fig. 1 ersichtliche Versuchsergebnisse, nach welchen auch der geringste Bromzusatz eine um eine Größenordnung höhere Leitfähigkeit ergibt, als „Reinselen“, sowie der Umstand, daß die Leitfähigkeit der Proben mit 0,5 Thallium/Brom Konzentration, bei denen Thallium und Brom in nahezu stöchiometrischen Verhältnis vorhanden sind, derjenigen des

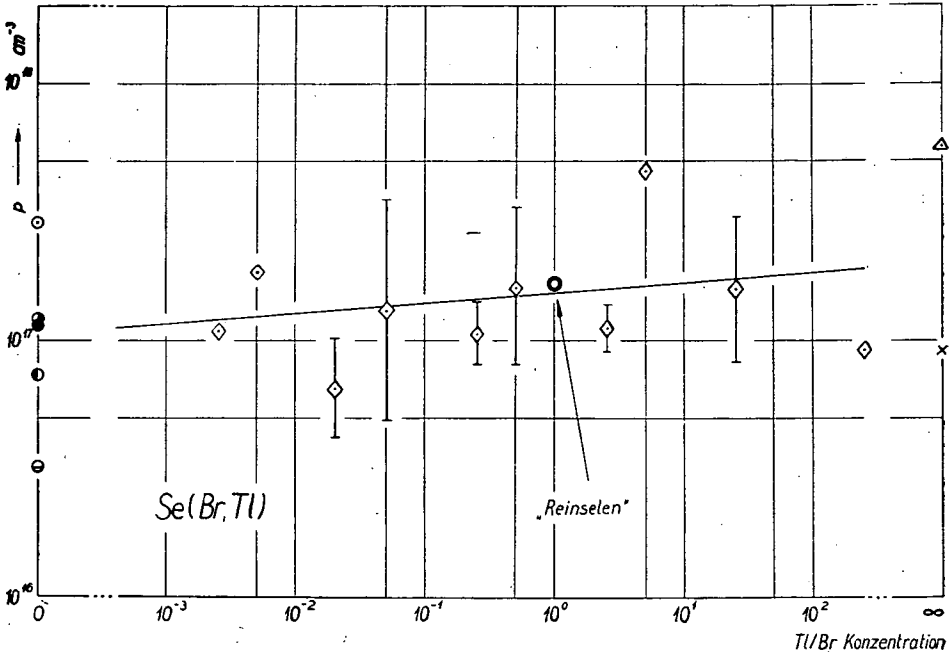


Fig. 15. Abhängigkeit der Lochkonzentration der bei 217° C temperierten Proben von der Tl/Br-Konzentration

„Reinselens“ am nächsten liegt, weisen darauf hin, daß die Erklärung der Wirkung der doppelten Zusätze in der Bildung von Thalliumbromid zu suchen ist. Diese Annahme scheint auch dadurch unterstützt, daß ein über dem stöchiometrischen Verhältnis vorhandener Bromüberschuß den Wert der Leitfähigkeit dem der bloß Brom enthaltenden Proben, ein Thalliumüberschuß aber demjenigen der allein Thallium enthaltenden Proben ähnlich macht. Mit Rücksicht auf das bei 120° C erfolgte Temperieren ist anzunehmen, daß das Thalliumbromid bereits bei dieser Temperatur gebildet wird. Da die Leitfähigkeit der Probe mit 0,05 Thallium/Brom-Konzentration die höchste ist, erscheint die Gegenwart des Thalliumbromids nicht vollkommen belanglos, vielmehr scheinen unsere Meßergebnisse zu bestätigen, daß der Bromzusatz in Gegenwart einer geringen Konzentration von Thalliumbromid die Leitfähigkeit des Selens in höherem Maße steigert, als ohne Thalliumbromid. Aus der Figur ergibt sich der Wert der Aktivationsenergie bis etwa 100° C zu 0,45 eV

[23], unabhängig von der Menge der Zusätze. Es ist zu erwähnen, daß das Intervall mit negativem Temperaturkoeffizienten durch Bromzusatz in geringerem, durch Thalliumzusatz in höherem Maße hinausgeschoben wird.

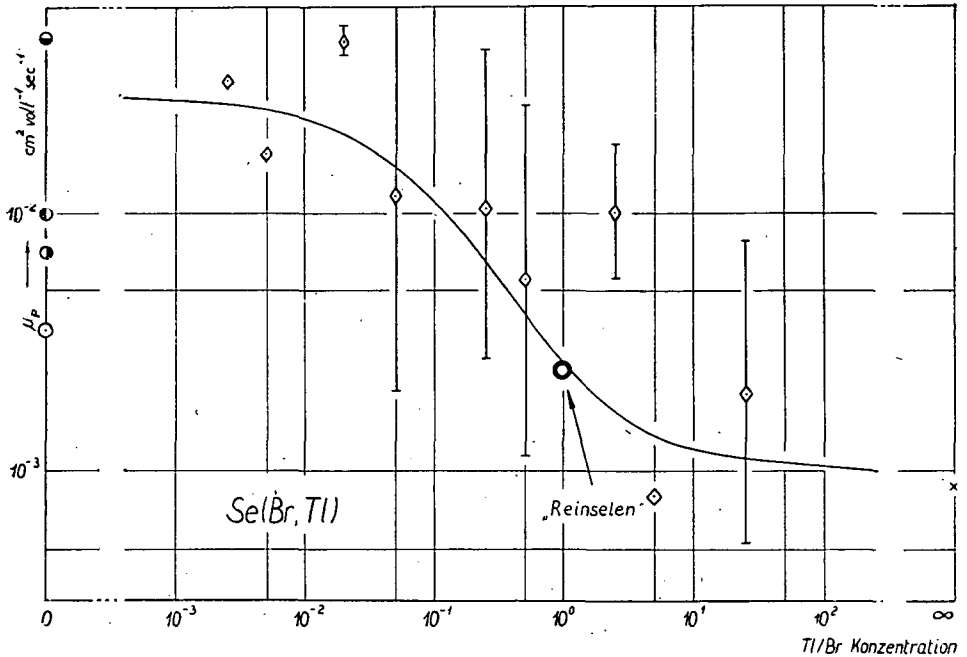


Fig. 16. Abhängigkeit der Lochbeweglichkeit der bei 217° C temperierten Proben von der Tl/Br-Konzentration

Aus den Meßergebnissen der Thermokraft (φ) und der Leitfähigkeit (σ) wurden mit Benützung der Zusammenhänge

$$\varphi = \frac{k}{e} \left(\ln \frac{3\pi T^{3/2}}{8ep} - 5,32 \right)$$

und

$$\sigma = ep\mu_p$$

(worin p = Lochkonzentration, μ_p = Lochbeweglichkeit, k = Boltzmann-Konstante, e = Elementarladung, T = abs. Temperatur) die Werte von p und μ_p berechnet [6]. Die Lochkonzentrationen sind in Fig. 8 dargestellt. Diese zeigt, daß die kleinsten Werte bei „Reinselen“ erhalten wurden und die Proben mit Zusatz um 100° C ein Minimum aufweisen, welche Ergebnisse schon auf Grund der Fig. 2 zu erwarten waren. Die Größenordnung der Lochkonzentrationen liegt zwischen 10^{16} und 10^{19} cm^{-3} . Die Beweglichkeiten (Fig. 9) weisen um 120° C Maxima auf. Da die Leitfähigkeit des „Reinselens“ mit der Temperatur weniger zunimmt, als die der Proben mit Zusätzen, ist die Beweglichkeit des „Reinselens“ bei höheren Tempera-

turen kleiner als diejenige der Zusätze enthaltenden Proben. Die Größenordnung der Beweglichkeit ist 10^{-5} bis 10^{-1} $\text{cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

b) *Leitfähigkeit und Thermokraft des bei 217° C temperierten Sels.* Die Auswertung der Leitfähigkeit der bei 217° C temperierten Proben kann anschaulicher gestaltet werden, wenn das Verhalten der Leitfähigkeit nicht in Abhängigkeit der absoluten Brom- bzw. Thallium-Zusätze, sondern der relativen Thallium/Brom-

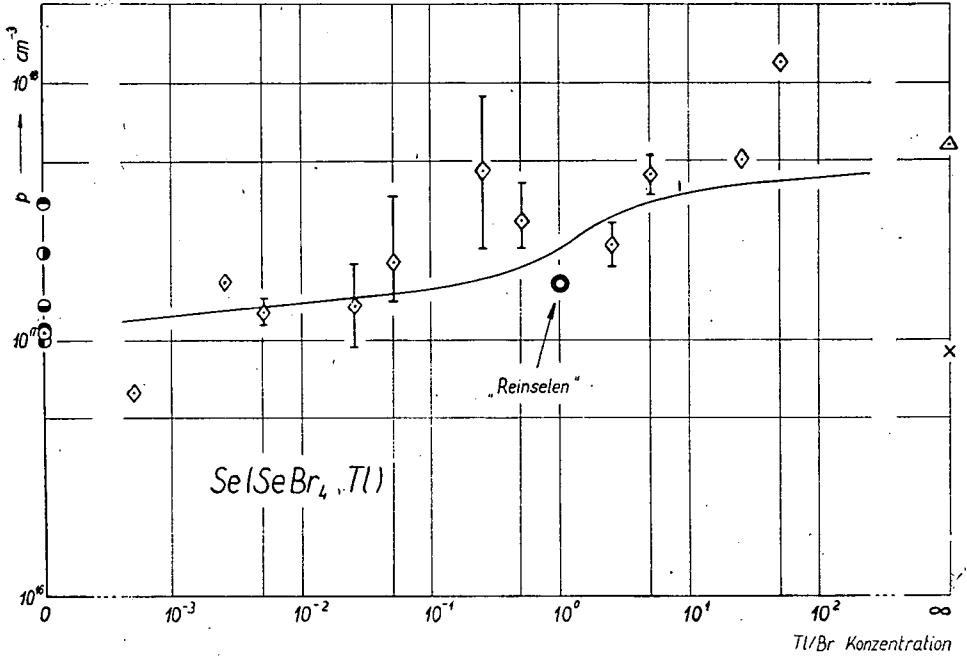


Fig. 17. Abhängigkeit der Lochkonzentration der bei 217° C temperierten Proben von der Tl/Br-Konzentration; Br-Zusatz in Form von SeBr_4

Konzentration untersucht wird. Den Figuren 3,4 und 5 entsprechen dann die Figuren 10, 11 und 12. Aus diesen ist abzulesen, daß die Leitfähigkeit des Sels durch Thalliumüberschuß herabgesetzt, durch Bromüberschuß dagegen gesteigert wird. Die Leitfähigkeit des „Reinselens“ stimmt im wesentlichen mit derjenigen der Proben mit Zusätzen in stöchiometrischem Verhältnis überein, was darauf hinweist, daß die doppelten Zusätze auch im Falle der bei 217° C temperierten Proben zur Bildung von Thalliumbromid führen; weiterhin ist aus den Figuren zu entnehmen, daß der über stöchiometrische Verhältnis vorhandene Brom- bzw. Thalliumüberschuß die Leitfähigkeit des Sels steigert bzw. herabsetzt.

Die an den bei 217° C temperierten Proben gemessene Leitfähigkeit nahm mit steigender Temperatur ab, was dem metallischen Leitfähigkeitscharakter der bei 217° C temperierten Proben entspricht.

Die Darstellung der in Fig. 6, 7 gegebenen Ergebnisse der Thermokraftmessungen als Funktion der Thallium/Brom-Konzentration (Fig. 13, 14) zeigt, daß die

Thermokraft mit der Zunahme des Bromüberschusses größer, dagegen mit wachsenden Thalliumüberschuß kleiner wird. Der eingezeichnete Wert der Thermokraft des „Reinselens“ scheint auch hier unsere Annahme bezüglich Bildung von Thalliumbromid zu unterstützen (die verhältnismäßig größeren Abweichungen der Messungen an SeBr_4 enthaltenden Proben sind der Fehlergrenze dieser Messungen zuzuschreiben). Eine während der Abschlußphase unserer Untersuchungen erschienene Arbeit [22] weist den von uns aus den Ergebnissen unserer Leitfähigkeits- und Thermokraftmessungen abgeleiteten Zusammenhang bei Leitfähigkeitsmessungen mit Chlor- und Thallium- bzw. Jod- und Thalliumzusätzen nach.

In Fig. 15 sind die aus der Thermokraft berechneten Werte der Lochkonzentration enthalten, die von dem Brom- bzw. Thalliumüberschuß kaum abhängig sind [13]; die aus Fig. 16 ersichtliche Lochbeweglichkeit hängt dagegen — infolge der Änderung der Leitfähigkeit — stark von den Zusätzen ab (die Unterschiede betragen anderthalb Zehnerpotenzen). Im Vergleich mit den bei 120°C temperierten Proben ist die Lochkonzentration um etwa eine Größenordnung kleiner, die Beweglichkeit um zwei Größenordnungen höher, in Übereinstimmung mit Literaturangabe [11], welche an Proben mit einfachen Zusätzen ähnliche Zusammenhänge nachweisen. Fig. 17 enthält die aus der Thermokraft berechnete Lochkonzentration von Proben mit Bromzusatz in Form von SeBr_4 ; diese zeigt eine mit dem Bromgehalt etwas abnehmende Tendenz [13].

* * *

Die Verfasser möchten auch an dieser Stelle ihren aufrichtigen Dank Herrn Professor A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts, für seine befördernde Interesse aussprechen, ferner danken Fraulein K. BIRÓ für seine Hilfe in der Durchführung der Messungen.

Literatur

- [1] Brunke, F.: Halbleiterprobleme (F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1955) Bd. II. S. 57.
- [2] Schweickert, H.: Halbleiterprobleme (F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1955) Bd. II. S. 66.
- [3] Eckart, F.: Halbleiterprobleme (F. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1955) Bd. II. S. 69.
- [4] Eckart, F., A. Kittel: Naturwiss. **29**, 371 (1941).
- [5] Eckart, F.: Ann. Phys. **14**, 233 (1954).
- [6] Henkels, H. W.: J. appl. Phys. **22**, 1265 (1951).
- [7] Eckart, F.: Ann. Phys. **17**, 84 (1956).
- [8] Wlerick, G.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **238**, 2514 (1954).
- [9] Rebstock, H., K. Seiler: Z. Naturforsch. **9a**, 49 (1954).
- [10] Henkels, H. W.: Phys. Rev. **76**, 1737 (1949).
- [11] Plessner, K. W.: Proc. Phys. Soc. B **64**, 671 (1951).
- [12] Nasledov, D. N., B. V. Sokolov: Zh. tekhn. Fiz. **28**, 704 (1958).
- [13] Geikhman, D. S., V. N. Romankevich, V. G. Sidyakin: Fiz. Tverdogo Tela. **1**, 218 (1959).
- [14] Nyland, C. M.: Philips Res. Rep. **3**, 259 (1954).
- [15] Henisch, H. K., E. W. Sacker: Proc. Phys. Soc. B **65**, 149 (1952).
- [16] Henkels, H. K., I. Maczuk: J. appl. Phys. **25**, 1 (1954).
- [17] Shapiro, I. P.: Fiz. Tverdogo Tela. **1**, 1782 (1959).
- [18] Sidyakin, V. G.: Fiz. Tverdogo Tela. **1**, 1172 (1959).
- [19] Lehovec, K.: Z. Phys. **124**, 278 (1948).
- [20] Nitsche, E., E. Schillmann: Phys. Verh. H. **7**, 194 (1953).
- [21] Schweickert, H.: Z. Phys. **128**, 47 (1950).
- [22] Hempel, H. P., H. Lauckner, H. Thumann: Z. Naturforsch. **16a**, 1402 (1961).
- [23] Blacburn, W. E.: J. appl. Phys. **19**, 51 (1948).

ОБ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ БРОМИРОВАННОГО СЕЛЕНА,
ЗАГРЯЗНЕННОГО ТАЛЛИЕМ

Л. Гомбаи, И. Дьюлаи, И. Кишпегер, Я. Ланг

Была исследована зависимость температуры электрической проводимости и термоэдса микрокристаллического селенового слоя, темперированного при 120° и зависимость температуры проводимости и термоэдса в комнатной температуре темперированного при 217° в зависимости от содержания в нем брома, таллия, а также таллия плюс брома примесей. В обоих случаях была внесена бромная примесь в форме элементарного брома и SeBr_4 . Была вычислена из измерительных результатов концентрация и подвижность дыр. Вероятно, из результатов измерения и электрической проводимости и термоэдса, что при двойной примеси образуется таллий бромид и в преобладающей части только избыток компонента на электрические свойства селена. Далее результаты измерения показывают, как будто примеси брома было бы большее влияние в случае присутствия незначительной таллий бромидной примеси.

UNTERSUCHUNG DER Fe(III)-KOMPLEXE AROMATISCHER SCHIFF-BASEN II

Von J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März. 1962.)

Es wurden die Fe(III)-Komplexe der aus Salizylaldehyd, Resorzyaldehyd und Resazetophenon mit aromatischen Aminen gebildeten Schiff-Basen untersucht. Zehn verschiedene Fe(III)-Kelatkomplexe werden mit ihren analytischen Daten und Schmelzpunkt-Werten besprochen. Die Struktur der in Alkohol-, Pyridin- und Dimethylsulfoxydlösung zwischen 200–1200 $m\mu$ ausgemessenen Spektren läßt darauf schließen, daß es sich um Komplexe mit kovalenter Bindung handelt. Die Banden der für Übergangsmetallione charakteristischen $d-d$ Übergänge sind nicht mit vollkommener Bestimmtheit nachzuweisen.

Die Komplexe sind säureempfindlich, mit Ausnahme der Verbindungen Salizylaldehyd-*o*-phenylendiimin-Fe(III)Cl, Salizylaldehyd-*p*-phenylendiimin-Fe(III)Cl, Salizylaldehyd- α -naphthylamin-Fe(III)Cl und Resorzyaldehyd-*p*-phenylendiimin-Fe(III)Cl, welche in 0,1*n* HCl keine Veränderung aufweisen. Sie zeigen eine erhöhte Basenempfindlichkeit, da außer der Salizylaldehyd- α -naphthylamin-Verbindung, in 0,1*n* NaOH alle in ihre Komponenten zerfallen. Die in solchen Lösungen ausgemessenen Spektren zeigen dann für die freie Aldehydkomponente charakteristische Struktur.

In unserer vorhergehenden Arbeit [I] befaßten wir uns mit dem Problem der Lichtabsorption der Fe(III)-Komplexe von aromatischen Schiff-Basen. Da die Deutung der Struktur der Spektren auf Grund der Ligandfeldtheorie schwierig ist, sind zur Klärung der Frage noch ausgedehnte Versuche notwendig. Um der Lösung der Frage näherzukommen, wurden in der gegenwärtigen Arbeit die Daten von zehn weiteren Komplexen behandelt.

1. Versuchsteil

Die untersuchten Komplexe wurden in der bereits beschriebenen Weise [I] hergestellt. Ein Teil der Verbindungen wurde durch dreimaliges Umkristallisieren gereinigt. Die analytischen Daten (C%, H%, N% und Fe%) der Verbindungen sowie ihre Schmelzpunktwerte sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Die Absorptionsspektren wurden mittels Beckman DU-Spektrophotometers bei Zimmertemperatur, mit 10, 1,0 und 0,1 cm Quarzküvetten ausgemessen. Das als Lösung bzw. als Vergleichsmittel benutzte Äthanol und Pyridin wurde in der üblichen Weise, das Dimethylsulfoxyd (DMSO) mittels Vakuumdestillation gereinigt. Die Absorptionskurven, bzw. deren charakteristische $m\mu$ und $\log \epsilon$ -Werte sind in Fig. 1 bis 10, bzw. in Tabelle II und III zusammengefaßt.

2. Diskussion der Versuchsergebnisse

Vor der Diskussion der Absorptionsspektren der Komplexe erscheint es notwendig, die Lichtabsorption der Liganden näher zu untersuchen.

Die Elektronenspektren der organischen Moleküle sind auf drei Strukturgruppen zurückzuführen [2]: die Gruppen mit einfacher Bindung, mit mehrfacher Bindung und die sogenannten basischen Gruppen. Die einfache σ -Bindungen enthaltenden Moleküle absorbieren unter 160 $m\mu$, die eine Äthylenbindung enthaltenden unter 200 $m\mu$, die basischen, d. h. ungebundene Elektronen enthaltenden unter 240 $m\mu$, die Doppelbindung und basische Gruppen enthaltenden über 240 $m\mu$.

Äthylen absorbiert bei 200 $m\mu$ schwach, unter 165 $m\mu$ dagegen stark. Die Absorption der σ -Bindung liegt unter 165 $m\mu$, demnach ist die längerwellige Absorption bei 200 $m\mu$ senkrecht zur Bindungsrichtung und zu der Ebene des Moleküls orientierten p -Elektronen zuzuschreiben. Die Konfiguration des Grundzustandes mit Doppelbindung ist $\sigma^2\pi^2$, bei welcher zwei $N \rightarrow V$ Elektronenübergänge möglich sind: $\sigma^2\pi^2 \rightarrow \sigma^2\pi\pi^x$ und $\sigma^2\pi^2 \rightarrow \sigma^2\pi_x^2$. Die kurzwellige Absorption ist dem Übergang $N \rightarrow R$ zuzuordnen, welche zu einem Übergang in den Ionenzustand gehört.

Tabelle I.

No	Komplex	C %		H %		N %		Fe %		Schmelzpunkt.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1.	Salicylaldehyd-äthylen-diimin-Fe(III)Cl	53,73	53,80 53,78	3,92	3,92 3,86	7,84	7,92 7,88	15,63	15,67 15,55	240° C
2.	Salicylaldehyd-m-aminophenol-Fe(III)Cl	60,54	60,20 60,32	3,88	3,80 3,86	5,41	5,43 5,40	10,79	10,83 10,80	> 350° C
3.	Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-Fe(III)Cl	59,21	59,15 59,10	3,45	3,52 3,50	6,92	6,86 6,87	13,80	13,65 13,80	> 350° C
4.	Salicylaldehyd-p-phenylendiimin-Fe(III)Cl	59,21	59,25 59,30	3,45	3,56 3,52	6,92	7,20 7,16	13,80	13,42 13,60	213° C
5.	Salicylaldehyd-m-phenylendiimin-Fe(III)Cl	59,21	59,18 59,29	3,45	3,53 3,48	6,92	6,69 6,70	13,80	13,84 14,01	> 350° C
6.	Salicylaldehyd- α -naphthylamin-Fe(III)Cl	69,49	69,56 69,52	4,13	4,25 4,30	4,80	4,80 4,71	9,56	9,58 9,60	180° C
7.	Resorcyaldehyd-p-phenylendiimin-Fe(III)Cl	54,88	54,80 54,76	3,21	3,15 3,18	6,37	6,40 6,39	12,77	12,70 12,80	> 350° C
8.	Resorcyaldehyd-o-phenylendiimin-Fe(III)Cl	54,88	54,90 54,84	3,21	3,20 3,24	6,37	6,46 6,44	12,77	12,98 12,90	> 350° C
9.	Resacetophenon-äthylen-diimin-Fe(III)Cl	51,76	51,84 51,80	4,21	4,30 4,32	6,71	6,70 6,71	12,37	13,42 13,31	> 350° C
10.	Resacetophenon-p-phenylendiimin-Fe(III)Cl	56,13	56,20 56,24	3,82	3,86 3,80	6,01	6,03 6,09	11,99	12,02 11,96	> 350° C

Tabelle II.

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
1. Ligand		Alk.	—	410 (2,84)	315 (3,75)	—	260 (4,18)	—	220 (4,45)
	Fe[III]-Komplex	Alk.	500 (3,44)	[400 (3,34)]	[320 (3,90)]	[295 (3,84)]	263 (4,18)	230 (4,46)	—
		Pyridin	490 (3,39)	[440 (3,30)]	[320 (3,93)]	—	—	—	—
		DMSO	478 (3,36)	[400 (3,34)]	[320 (3,89)]	—	[263 (4,08)]	—	—
2. Ligand		Alk.	—	435 (2,25)	342 (4,10)	—	268 (4,05)	[235 (4,12)]	210 (4,48)
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[500 (2,84)]	—	330 (3,88)	[280 (4,04)]	255 (4,22)	—	[218 (4,82)]
		Pyridin	[550 (2,82)]	—	345 (4,04)	300 (4,04)	—	—	—
		DMSO	[485 (2,78)]	—	345 (4,20)	[300 (4,13)]	265 (4,36)	—	—
3. Ligand		Alk.	—	—	335 (4,35)	—	273 (4,46)	[232 (4,58)]	[210 (4,63)]
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[530 (3,16)]	—	326 (3,99)	—	253 (4,36)	—	[219 (4,48)]
		Pyridin	[620 (2,92)]	385 (4,10)	[325 (3,99)]	—	—	—	—
		DMSO	[510 (2,86)]	372 (4,46)	—	[277 (4,20)]	—	—	—
4. Ligand		Alk.	[480 (2,68)]	372 (2,84)	—	[275 (4,24)]	—	[235 (4,44)]	210 (4,66)
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[600 (2,86)]	[380 (3,94)]	327 (4,31)	—	253 (4,70)	—	[220 (4,82)]
		Pyridin	[560 (2,52)]	376 (4,38)	—	—	—	—	—
		DMSO	[580 (3,00)]	375 (4,81)	—	[275 (4,50)]	—	—	—
5. Ligand		Alk.	—	[450 (2,54)]	344 (4,32)	275 (4,36)	—	[230 (4,42)]	—
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[600 (3,18)]	460 (3,33)	[380 (3,60)]	326 (4,13)	250 (4,56)	—	219 (4,83)
		Pyridin	[620 (2,64)]	520 (3,04)	375 (4,80)	—	—	—	—
		DMSO	[500 (2,82)]	375 (4,80)	—	[275 (4,28)]	—	—	—

Tabelle II.

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
6.	Ligand	Alk.	[480] (2,28)	—	358 (4,22)	—	265 (4,30)	228 (4,74)	208 (4,81)
	Fe[III]-Komplex	Alk.	550 (3,50)	—	[325] (4,28)	—	250 (4,67)	—	220 (4,94)
		Pyridin	555 (3,52)	—	[357] (4,30)	[322] (4,36)	—	—	—
		DMSO	570 (3,56)	—	[356] (4,33)	—	252 (4,66)	—	—
7.	Ligand	Alk.	—	—	378 (4,50)	290 (3,89)	—	234 (3,82)	—
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[580] (2,82)	440 (3,34)	[380] (3,26)	310 (4,32)	282 (4,60)	237 (4,66)	—
		Pyridin	[540] (2,84)	—	378 (4,80)	—	—	—	—
		DMSO	—	[450] (3,84)	380 (4,36)	315 (4,43)	283 (4,52)	—	—
8.	Ligand	Alk.	—	[450] (3,64)	355 (4,26)	330 (4,38)	[287] (4,25)	[244] (4,33)	—
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[600] (3,00)	—	[390] (4,22)	325 (4,32)	—	255 (4,17)	225 (4,36)
		Pyridin	[565] (3,12)	420 (4,14)	—	—	—	—	—
		DMSO	[560] (3,00)	[430] (4,00)	360 (4,31)	317 (4,41)	—	256 (4,20)	—
9.	Ligand	Alk.	515 (2,68)	—	[385] (2,30)	327 (4,02)	275 (4,04)	232 (3,84)	[215] (4,20)
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[500] (3,10)	—	[375] (3,50)	—	276 (4,04)	[244] (3,98)	[226] (4,05)
		Pyridin	[600] (2,84)	—	380 (4,10)	323 (4,09)	—	—	—
		DMSO	[480] (3,28)	—	[380] (3,57)	[310] (4,02)	278 (4,22)	—	—
10.	Ligand	Alk.	[580] (2,40)	—	382 (3,50)	313 (4,32)	276 (4,53)	235 (4,26)	[218] (4,60)
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[600] (3,00)	490 (3,32)	418 (3,28)	[320] (3,78)	[300] (3,82)	242 (4,38)	[232] (4,33)
		Pyridin	—	[450] (3,50)	—	315 (4,44)	—	—	—
		DMSO	—	[450] (2,84)	—	312 (3,48)	277 (3,68)	—	—

Die die basischen Gruppen $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$ usw. enthaltenden Moleküle besitzen eine niedrigere Ionisationsenergie als die gesättigten Verbindungen und werden dementsprechend im längerwelligen Gebiet absorbieren. So werden bei diesen Typen vor allem die auf nicht bindenden Bahnen befindlichen Elektronen erregt. Diese längerwellige Absorption ist dem Übergange $\text{N} \rightarrow \text{Q}$ zuzuordnen: $\sigma^2 y_B^2 \rightarrow \sigma^2 y_B \sigma^x$. Die Absorption unter $200 \text{ m}\mu$, die in der Regel eine Bandenserie ergibt, gehört zu den Übergängen $\text{N} \rightarrow \text{R}$, es kann aber auch ein $\text{N} \rightarrow \text{V}$ Übergang auftreten. Die Anknüpfung von basischen Gruppen an mehrfache Bindungen vermehrt die Möglichkeit von Elektronübergängen, die zum Typus $\text{N} \rightarrow \text{Q}$ gehören.

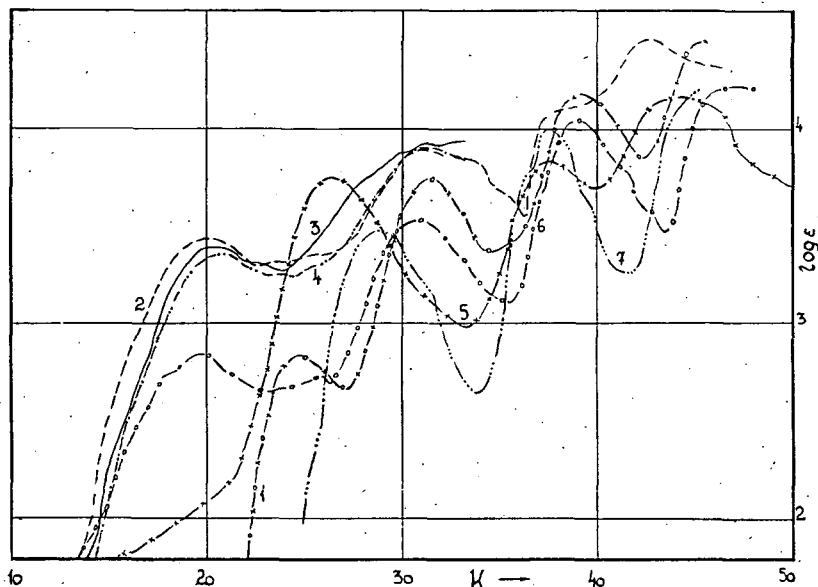


Fig. 1. Kurve 1: Salicylaldehyd-äthylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 2: in Äthanol; Kurve 3: in Pyridin; Kurve 4: in DMSO; Kurve 5: in 0,1*n* NaOH; Kurve 6: in 0,1*n* HCl (cc = 0,0001119); Kurve 7: Salicylaldehyd in Äthanol. [1]

Dann erfolgt der Übergang von der nicht bindenden p -Bahn des basischen Atoms zu einer lockernden π -Bahn der mehrfachen Bindung: $\sigma^2 \pi_x^2 y_B^2 \rightarrow \sigma^2 \pi_x^2 y_B \pi_x^x$. Diese Übergänge sind verboten, deshalb ist ihre Intensität gering. Bei einer solchen Erregung treten den π -Elektronen der mehrfachen Bindung entsprechend auch Übergänge der Typen $\text{N} \rightarrow \text{V}$ und $\text{N} \rightarrow \text{Q}$ auf, die bei den Chromophoren $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, NO_2 , $\text{N}=\text{N}$, $\text{CH}=\text{N}$, usw. zu finden sind.

Die untersuchten Liganden enthalten das Phenylradikal; deshalb wollen wir uns kurz auch mit der die Lichtabsorption des Benzols betreffenden Auffassungen befassen. Der aromatische Charakter des Benzols wird durch die Konjugation des regelmäßigen sechsgliedrigen Ringes und die eine hohe Symmetrie aufweisende planare Anordnung des D_{6h} bestimmt. Sein Absorptionsspektren enthält um $260 \text{ m}\mu$ und bei $200 \text{ m}\mu$ Banden von schwacher, bei $185 \text{ m}\mu$ von starker Intensität. Die Banden um 260 , bei 200 und $185 \text{ m}\mu$ gehören zu den Übergängen $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$.

Tabelle III.

No	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
1.	B	—	378 (3,76)	—	—	266 (3,84)	225 (4,17)	—
	S	510 (2,84)	[385] (2,73)	325 (3,53)	—	256 (4,04)	—	216 (4,20)
2.	B	[490] (2,80)	380 (3,86)	—	[295] (4,02)	—	—	218 (4,73)
	S	[470] (2,80)	[390] (3,22)	326 (3,71)	[280] (3,88)	257 (4,20)	—	[218] (4,53)
3.	B	[580] (2,28)	380 (3,97)	[320] (3,61)	—	264 (4,08)	230 (4,46)	—
	S	—	—	—	—	—	—	—
4.	B	[580] (2,36)	380 (4,00)	[325] (3,70)	[278] (3,98)	265 (4,10)	228 (4,40)	—
	S	—	—	—	—	—	—	—
5.	B	580 (2,64)	380 (4,03)	310 (3,67)	—	[267] (4,18)	234 (4,77)	[219] (4,46)
	S	480 (2,82)	—	325 (3,80)	295 (3,64)	255 (4,48)	—	218 (4,56)
7.	B	475 (2,83)	—	333 (4,72)	—	—	235 (4,68)	—
	S	—	—	—	—	—	—	—
8.	B	[580] (3,06)	420 (4,28)	360 (4,55)	—	[265] (4,20)	—	219 (4,53)
	S	[640] (2,80)	410 (4,04)	362 (4,19)	317 (4,32)	257 (3,98)	—	[208] (4,28)
9.	B	840 (1,72)	535 (2,98)	340 (4,43)	—	[255] (4,08)	230 (4,34)	[218] (4,30)
	S	[750] (1,49)	505 (2,70)	328 (3,94)	300 (4,02)	[275] (3,98)	232 (4,01)	212 (4,18)
10.	B	[580] (3,00)	—	325 (4,74)	—	[250] (4,56)	[232] (4,63)	[219] (4,61)
	S	[500] (2,78)	—	325 (3,83)	312 (3,96)	276 (4,16)	228 (4,04)	210 (4,28)

B = 0,1n NaOH

S = 0,1n HCl

$A_{1g} \rightarrow B_{1u}$, bzw. $A_{1g} \rightarrow E_u^-$. A_{1g} ist das Symmetriesymbol der Eigenfunktion des normalen Grundzustandes, B_{2u} , B_{1u} und E_u^- diejenigen der entsprechenden erregten Zustände. Nach den quantenmechanischen Auswahlbedingungen sind die Übergänge $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ und $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ verboten, den Übergang $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ macht aber eine Schwingung von solcher Symmetrie (E_g^+) zulässig, welche die hexagonale Symmetrie aufhebt und mit einer Änderung der elektrischen Momente verbunden ist.

Die Untersuchung der Struktur der Absorptionskurven dieser Komplexe zeigt, daß die zu den Erregungsvorgängen des gebundenen Radikals gehörigen hohen Banden auch in dem in Alkohol ausgemessenen Spektrum des Komplexes auffind-

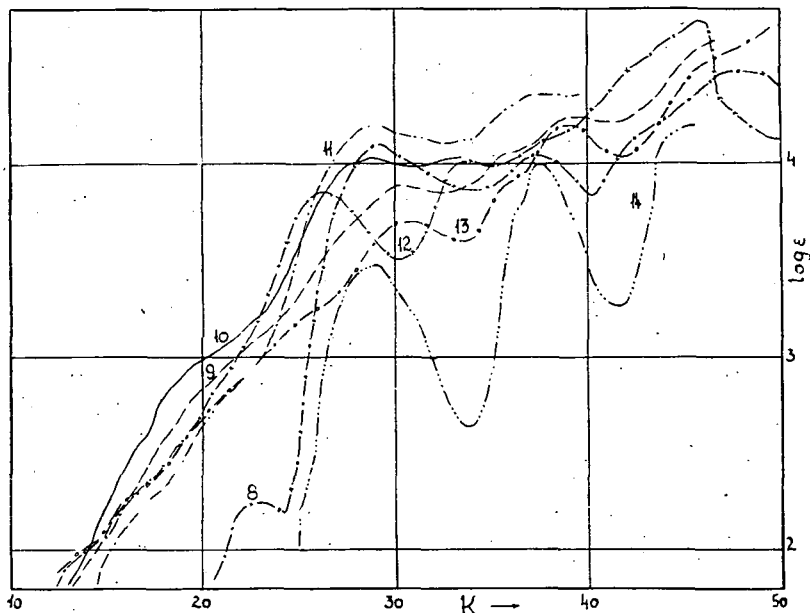


Fig. 2. Kurve 8: Salicylaldehyd-m-aminophenol in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 9: in Äthanol; Kurve 10: in Pyridin; Kurve 11: in DMSO; Kurve 12: in 0,1n NaOH; Kurve 13: in 0,1n HCl (cc=0,00007728); Kurve 14: Salicylaldehyd in Äthanol.

bar sind. Die Banden verschieben sich im allgemeinen in Richtung der längeren Wellen (Fig. 1, 2, 3, 4, 6, 9 und 10), bei drei Verbindungen erfolgt die Verschiebung nach den kürzeren Wellen (Fig. 5, 7 und 8). Die Spektren der Komplexe sind im Vergleich mit denjenigen der Liganden ziemlich verwaschen und es ist eine verhältnismäßig große Anzahl von Inflexionen und Nebenmaxima zu beobachten. Aus den Angaben der Tabelle II erhellt, daß im langwelligen Gebiet, auch über 500 m μ verwaschene Banden mittlerer Intensität auftreten.

Als interessant ist zu erwähnen, daß die Kurve der Pyridinlösung, im Gegensatz zu den Spektren der übrigen Übergangsmetalle, nur in drei Fällen eine Extinktionssteigerung zeigt (Fig. 5, 7 und 9); in den anderen Fällen ist keine wesentliche Extinktionsänderung zu beobachten. Die Spektren der Pyridinlösungen weisen mit denjenigen der Alkohollösungen verglichen keine wesentlichen Änderungen auf,

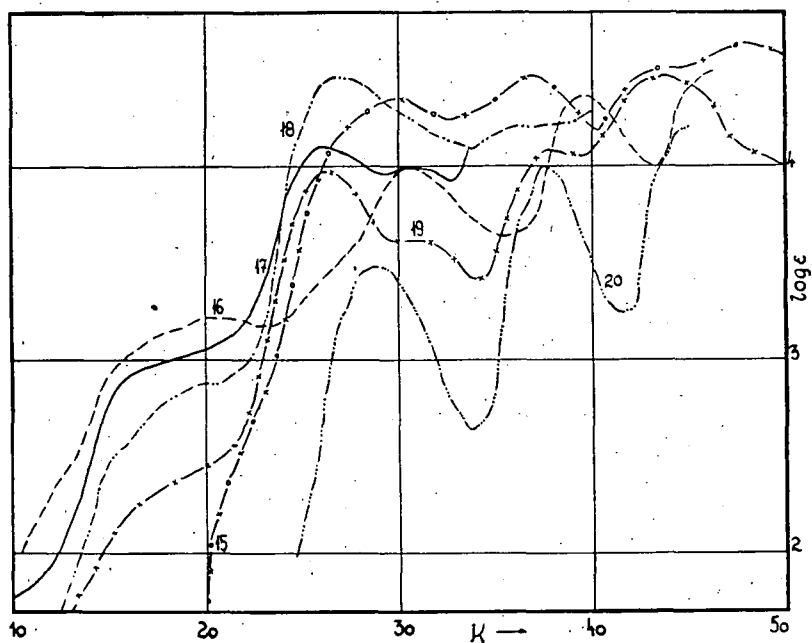


Fig. 3. Kurve 15: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 16: in Äthanol; Kurve 17: in Pyridin; Kurve 18: in DMSO; Kurve 19: 0,1n NaOH (cc = 0,00009864); Kurve 20: Salicylaldehyd in Äthanol.

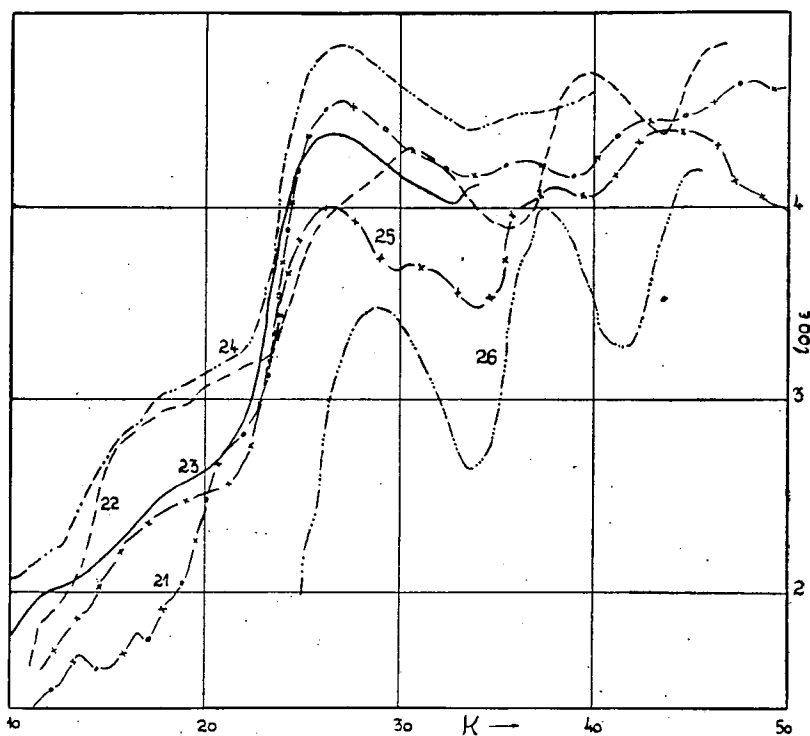


Fig. 4. Kurve 21: Salicylaldehyd-p-phenilendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 22: in Äthanol; Kurve 23: in Pyridin; Kurve 24: in DMSO; Kurve 25: in 0,1n NaOH ($\epsilon = 0,00004932$); Kurve 26: Salicylaldehyd in Äthanol.

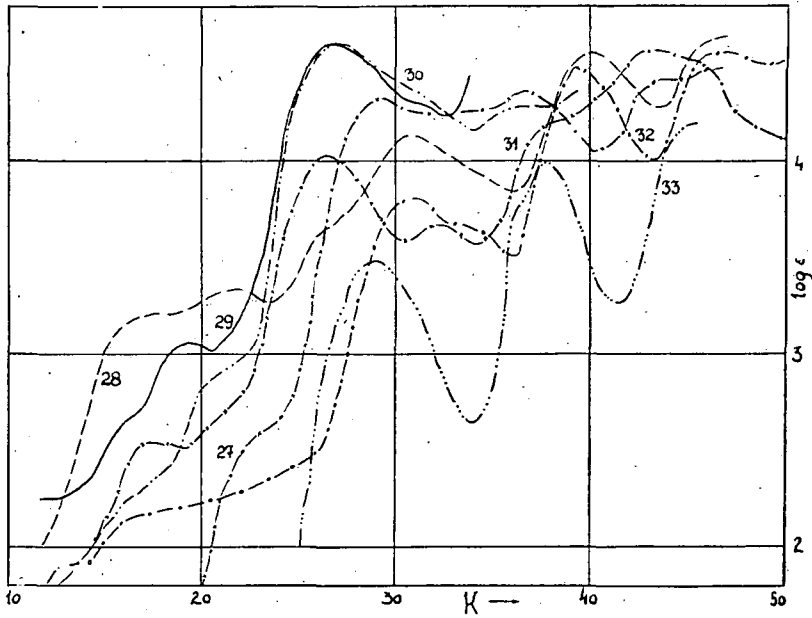


Fig. 5. Kurve 27: Salicylaldehyd-m-phenylendiimin; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 28: in Äthanol; Kurve 29: in Pyridin; Kurve 30: in DMSO; Kurve 31: in 0,1n NaOH; Kurve 32: in 0,1n HCl ($c = 0,00004933$); Kurve 33: Salicylaldehyd in Äthanol.

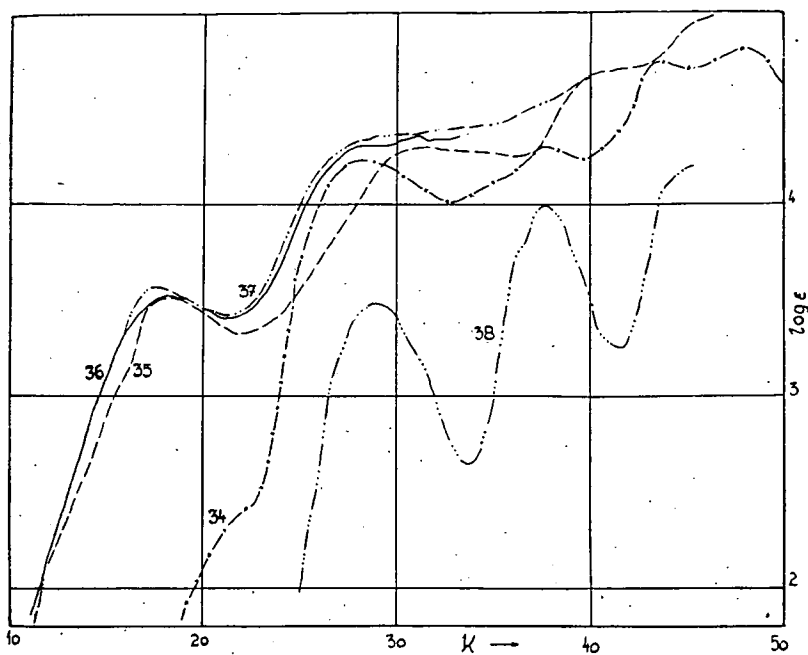


Fig. 6. Kurve 34: Salicylaldehyd- α -naphtylamin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 35: in Äthanol; Kurve 36: in Pyridin; Kurve 37: in DMSO (cc = 0,00006854); Kurve 38: Salicylaldehyd in Äthanol.

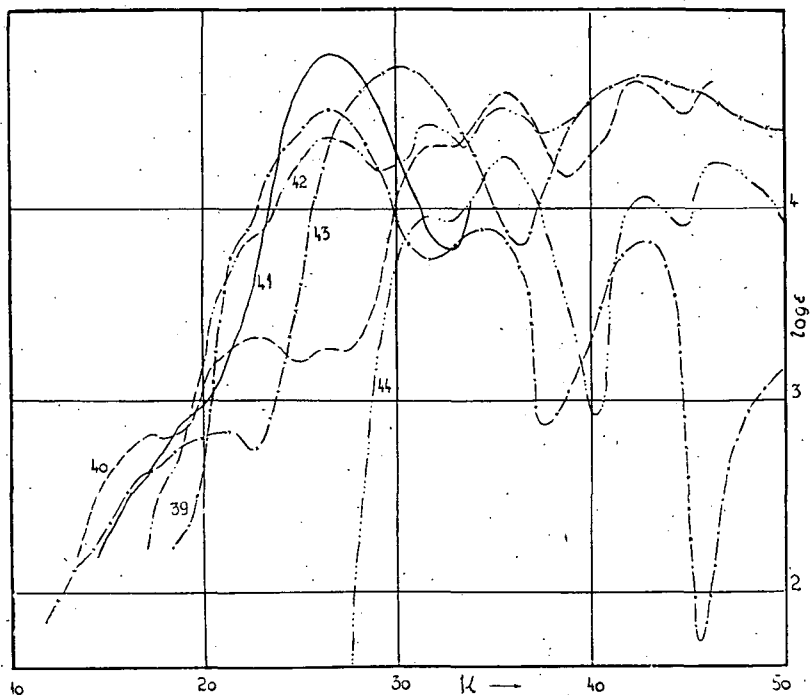


Fig. 7. Kurve 39: Resorcyaldehyd-p-phenylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 40: in Äthanol; Kurve 41: in Pyridin; Kurve 42: in DMSO; Kurve 43: in 0,1n NaOH (cc = 0,00004550); Kurve 44: Resorcyaldehyd in Äthanol.

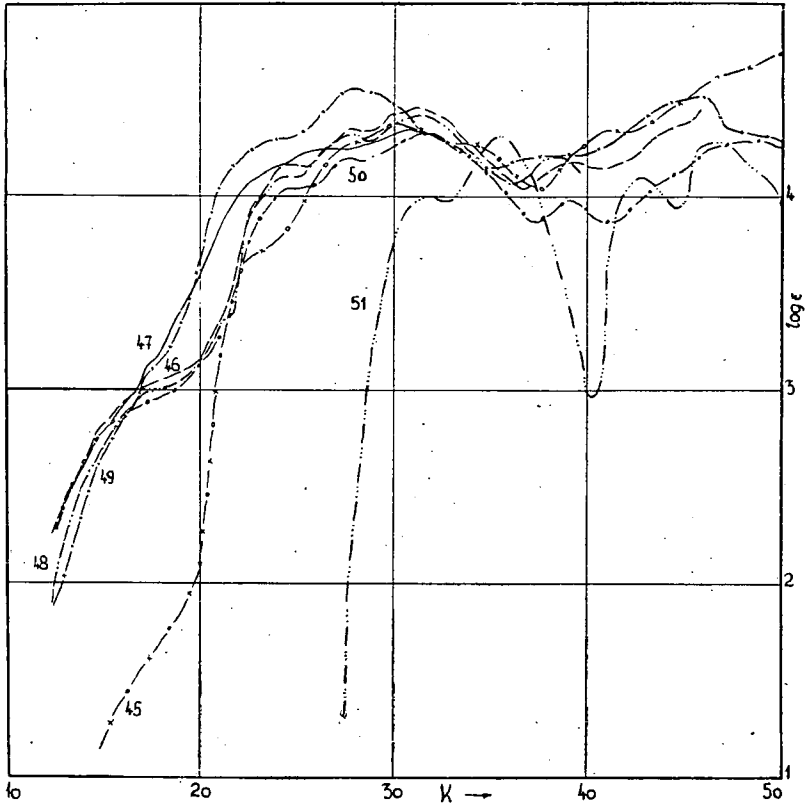


Fig. 8. Kurve 45: Resorylaldehyd-o-phenilendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 46: in Äthanol; Kurve 47: in Pyridin; Kurve 48: in DMSO; Kurve 49: in 0,1n NaOH; Kurve 50: in 0,1n HCl ($c = 0,00009147$); Kurve 51: Resoreylaldehyd in Äthanol.

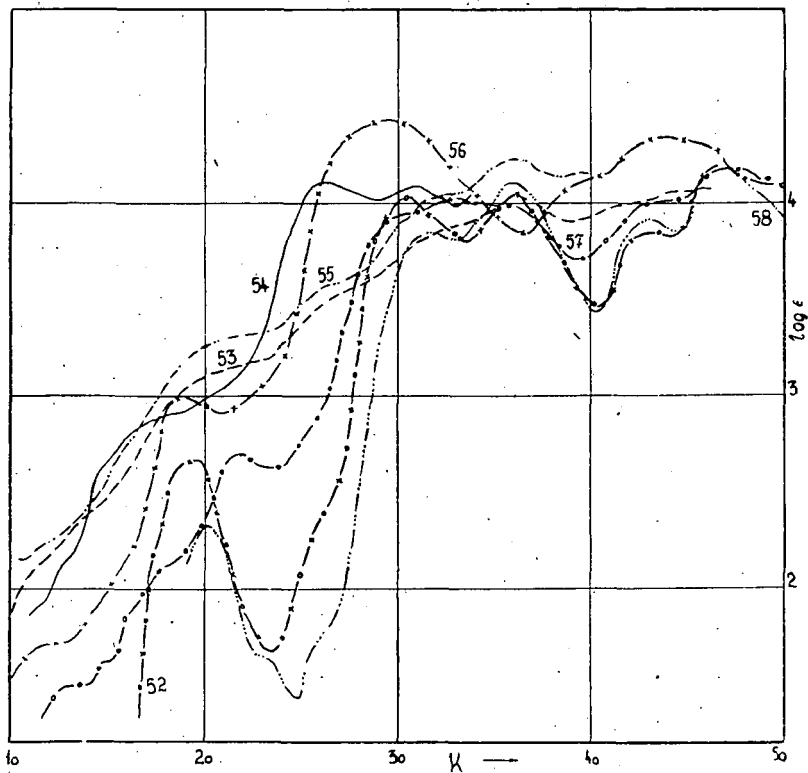


Fig. 9. Kurve 52: Resacetophenon-äthylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 53: in Äthanol; Kurve 54: in Pyridin; Kurve 55: in DMSO; Kurve 56: in 0,1n NaOH; Kurve 57: in 0,1n HCl (cc = 0,00009581); Kurve 58: Resacetophenon in Äthanol.

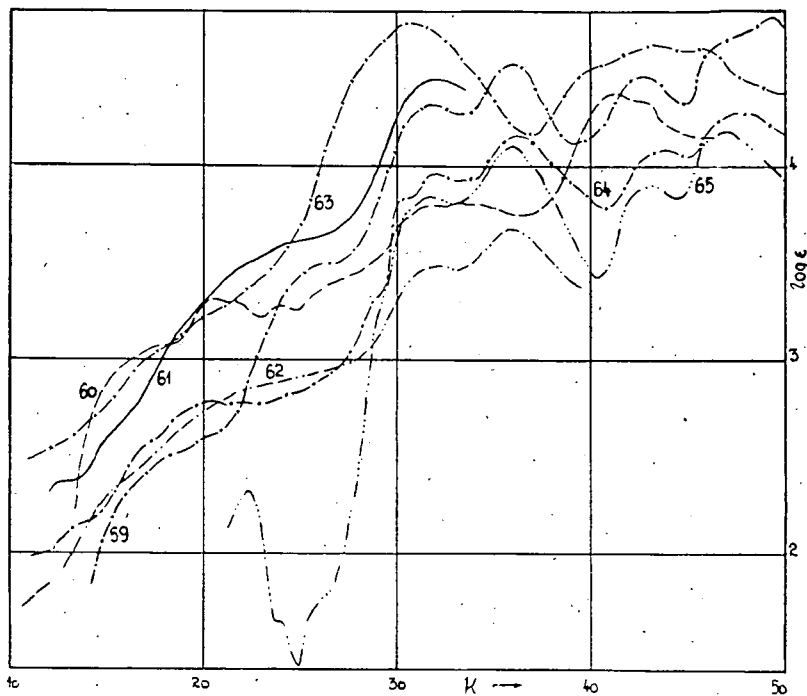


Fig. 10. Kurve 59: Resacetophenon-p-phenylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 60: in Äthanol; Kurve 61: in Pyridin; Kurve 62: in DMSO; Kurve 63: in 0,1n NaOH; Kurve 64: in 0,1n HCl (cc=0,00004296); Kurve 65: Resacetophenon in Äthanol.

doch sind in den Pyridinlösungen zwischen 490 und 560 $m\mu$ wohldefinierte und verhältnismäßig breite Banden zu beobachten (Fig. 1, 2, 4, 5, 6 und 7).

Die Absorptionsspektren der Komplexe wurden auch in Dimethylsulfoxyd ausgemessen. Die Struktur der Spektren der Pyridin- und DMSO-Lösungen ist in hohem Grade ähnlich (Fig. 1, 5, 6, 8), doch sind die Intensitäten in letzterem Lösungsmittel erheblich größer (Fig. 2, 3, 4), während bei der Verbindung Nr. 10 eine Verringerung der Extinktion eintrat (Fig. 10). Im Falle der Verbindungen Nr. 7 und 9 war eine Verschiebung der Banden zu beobachten (Fig. 7 und 9).

Die Verbindungen Nr. 3, 4, 6 und 7 sind in 0,1*n* HCl unlöslich (siehe Tabelle III). In den Spektren der übrigen Komplexe erscheinen in saurer Lösung scharfe Banden.

In basischem Medium (0,1*n* NaOH) sind die Komplexe mit Ausnahme der Verbindung Nr. 6 löslich (siehe Tabelle III).

In den Spektren der untersuchten Fe(III)-Komplexe sind sowohl in sauren als auch in basischen Lösungen erhebliche Änderungen zu beobachten. Die Struktur der aufgenommenen Spektren ist derjenigen der freien Aldehydkomponente ähnlich.

Literatur

- [1] Balog, J., J. Császár, E. Skribanek: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 93 (1961).
- [2] Hires, J.: Dissertation Szeged (1959).

ИЗУЧЕНИЕ Fe(III)-КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧЕСКИХ БАЗ ШИФФА II.

И. Балог

Был изучен Fe(III)-комплекс базы Шиффа, образованный ароматическими амонами салицилальдегида, ресорцилальдегида и ресоцетифенона. Публикуются десять разных Fe(III)-келат комплексов с данными анализа и значениями *t. пл.* По строению спектра, измерённого между 200—1200 $m\mu$ в спиртовых, пиридиновых и диметилсульфо-окисных растворах, можно заключить на то, что комплексы имеют ковалентные связи. Полосы *d-d* переходов, характерных для переходных ионов металла не могут быть обнаружены полной определённостью.

Комплексы чувствительны на кислоту. Представляют исключения растворы: салицилальдегид-*o*-фенилендиимин-Fe(III)Cl, салицилальдегид-*p*-фенилендиимин-Fe(III)Cl, салицилальдегид- α -нафтиламин-Fe(III)Cl и ресорцилальдегид-*p*-фенилендиимин-Fe(III)Cl, которые в 0,1 *N* HCl изменения не проявляют. Их чувствительность против щелочи более усилена, потому что за исключением раствора салицилальдегид- α -нафтиламина, все распадаются на компоненты в 0,1 *N* NaOH. В таком растворе измерённый спектр даёт строение, характерное для компонента свободного альдегида.

COMPLEX FORMATION AND REACTIVITY*

By M. T. BECK

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received March 14, 1962)

The paper deals with the factors which influence the change in reactivity on the effect of complex formation. Some analytical applications are indicated.

The term *reactivity*, frequently used but usually not exactly defined, has two different meanings: a thermodynamical and a kinetical one. Thermodynamically reactivity means whether a reaction is or is not possible; kinetically the reactivity denotes the velocity of a thermodynamically possible reaction; *i. e.* this term characterizes the mechanism of the reaction.

Complex formation alters reactivity in both senses of the term. For a systematic survey it would be desirable to classify the complex reactions, however, this is a very hard task. From a complex chemical point of view it is the most plausible to distinguish between reactions in which there is a change in the coordination and those in which this does not occur. The first group naturally includes the following reactions:

- i) processes in which the oxidation number of central ion changes;
- ii) ligand substitution reactions — this field is quite thoroughly studied and is beyond the scope of the present paper —,
- iii) reactions of the coordinated functional groups of ligand.

As a matter of course, the reactions, in which only the non-coordinated part of the ligand alters, belong to another group. However, any change in the bulk of the ligand affects the coordination, if at all, only in a negligible extent.

This means a practically continuous transition between the third subdivision of the first group and the second one. Further, we must evidently distinguish for example between the bromination of the aromatic ring of a ligand molecule and the reaction of a free functional group of a polydentate ligand which is potentially able to coordinate. Another difficulty of the classification is that the reactions belonging to different groups take place simultaneously.

The effect of a change in the non-coordinated part on the coordination is determined among other factors by the distance between the point of attack and the coordinated atom.

To illustrate this statement, it is enough to cite several recent papers. On the basis of halogenation of trichlorotriani-linechromium(III) and trichlorotripyridine-

* Lecture delivered on the Analytical Congress, Budapest, 27 th April, 1961.

WANG [7] discovered the extremely great catalytic efficiency of the iron(III)-triethylenetetramine complex on the decomposition of hydrogen peroxide. According to him the HO_2^- ion acts as a bidentate ligand and the stretching of the O—O bond results in weakening, even in splitting it. The fact, that the iron(III)-tetraethylenepentamine complex is catalytically inactive, is regarded by WANG as a proof of this mechanism. However, it seems more probable that the HO_2^- occupies only

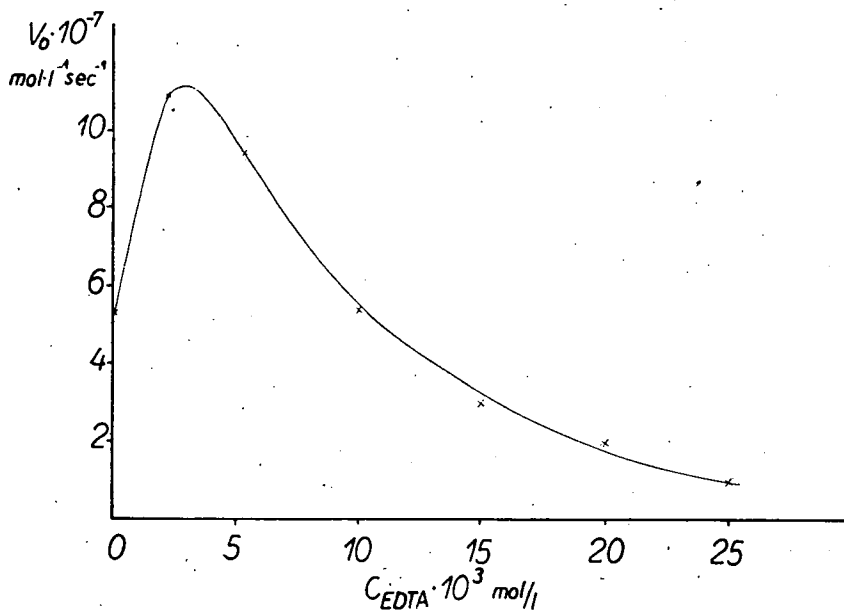


Fig. 1

one coordination site and is connected, to the adjacent coordinated hydroxide or fluoride ion by a hydrogen bridge. This picture would explain the experience that the fluoride ions do not inhibit the decomposition. Referring to this suggested mechanism I have to mention that YATSIMIRSKII explains the great catalytic activity of ThOH^{3+} complex on the decomposition of hydrogen peroxide by the formation of a mixed complex of similar structure, in which also a hydrogen bond makes possible the formation of the chelate ring [8].

The great catalytic effect of the complex allows the simple permanganometric determination of minute amounts of iron [9]. Namely, at pH 10 there is a linear relation between the concentration of iron and the amount of hydrogen peroxide decomposed during a given time. The buffer capacity of triethylenetetramine is enough to assure the constant pH. Three minutes of reaction time proved to be optimal. The amount of non-decomposed hydrogen peroxide is determined by a simple permanganometric titration. As little amounts as $0.03 \mu\text{g}$ iron can be determined by this method without instrumental equipment. Due to the specificity of this reaction — only the manganese(II) complex can catalyze the decomposition — the determination is not disturbed by a number of different ions.

The iron(II) and iron(III) ions themselves can catalyze the decomposition of hydrogen peroxide in acidic solution. This catalytic effect is inhibited by ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) which forms a catalytically inactive, stable complex with iron(III). It is interesting, however, that in dilute solution, if the concentration of EDTA is less than that of iron(III), the catalytic activity increases, *i. e.* the velocity *versus* EDTA concentration curve shows a definite maximum [10].

This interesting effect can be explained by the formation of a binuclear iron(II)-iron(III)-EDTA complex which is a more effective catalyst than either the iron(III) or iron(II) ions due to the decrease of *Franck-Condon* barrier, namely, the catalytic effect is connected with the change in valence state.

I have to deal with the role of pH at least in a few words. The amount and the decomposition of complexes depend on the pH. At lower pH protonated species, at higher pH hydroxo complexes form. The proton concentration may influence the structure and the reactivity of the reactants, too. The pH dependence of oxidation of histidine with persulphate ion influenced by copper(II) ion is worthy to mention. At about pH 6 the complex formation retards, in alkaline solution (pH 12—13) it promotes the oxidation [11].

Let us turn our attention to another aspect, namely to the oxidation of aminopolycarboxylic acids and their metal complexes [12]. The aminopolycarboxylic acids, for example EDTA, are easily oxidized by strong oxidizing agents. In acidic solution the oxidation with permanganate at 60° takes place smoothly, one molecule of EDTA consuming six equivalents of permanganate. The further oxidation takes place so slowly that a sharp endpoint can be observed. This reaction can be applied to the permanganometric determination of EDTA, however, this means that it is impossible to determine permanganometrically another substance in the presence of EDTA. It was observed, however, that in the presence of bismuth ions, which form complex in the relatively strong acidic medium necessary for the oxidation by permanganate, the EDTA cannot be oxidized, *i. e.* the complex formation protects the ligand against the oxidation. This protective effect renders possible on the one hand the permanganometric titrations in the presence of EDTA, and on the other hand the indirect permanganometric determination of bismuth and may be that of some other metal ions which form very stable complexes with EDTA. It is even possible to determine different metal ions in the presence of each other, with titrations performed at different *pH*. But the diethylenetriaminepentaacetic acid can be oxidized by permanganate in the presence of large excess of bismuth ions. This fact seems to prove the nonexistence of stable polynuclear bismuth (III)-diethylenetriaminepentaacetic acid complex.

The above results suggest that it is possible to decide by a direct chemical method between the different types of coordination of EDTA to different metal ions [13]. For this purpose we compared the oxidation of EDTA in the presence of excess bismuth and that of the inert Cr(III) EDTA complex by permanganate. The bismuth-(III) EDTA complex is oxidized very slowly, while the oxidation of Cr(III) EDTA proceeds much faster. Under similar conditions the reduction of permanganate by free EDTA is completed within 30 seconds. This characteristic behaviour may be explained most simply by the existence of at least one free functional group in the Cr(III) EDTA compound, *i. e.* by the pentadentate nature of EDTA in this complex. From the hydrogen ion concentration dependence of velocity it could be concluded that the protonation of this free carboxylic group also causes a less reactivity. The

photochemical oxidation of EDTA by methylene blue is also retarded by metal ions and this effect has been analytically applied [14].

FEIGL observed first the protective effect of complex formation against the oxidation of oxalate ion, applying molybdenum(VI) for complexation. In the case of chromium(III) the protective effect is much stronger owing to the inertness of the complex — one chromium(III) ion quantitatively protects two oxalate ions. On the basis of this behaviour, the indirect permanganometric determination of chromium(III) could be elaborated [15].

The oxalate ion can be reduced by chromium(II). It is surprising that TAUBE observed [16] the protective effect of complex formation with chromium(III) against the reduction, too. So it seems probable that the less reactivity is caused not only by the change in the electron distribution of ligand, but also by the fact that there is no possibility of forming an activated complex in the usual way, owing to the blocking of carboxylic groups by complex formation.

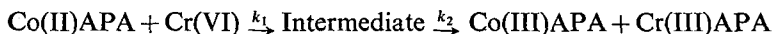
An extremely interesting feature of the oxidation of a free functional group of ligand was pointed out by TAUBE *et al.*: The oxidation of $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_2^+$ [17] and $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OOCCH}_2\text{CHO}^{++}$ [18] complexes with one-electron oxidizing agents results in the reduction of central cobalt(III) ion, whereas it is not effected by two-electron oxidizing agents. The experiences with the latter complex reveal the electron conduction through the conjugated system.

Now I should like to deal with the oxidation of cobalt(II)-aminopolycarboxylic acid complexes by chromium(VI). Studying the cobalt(II)-EDTA-chromium(VI) system, GORO and KOBAYASHI [19] suggested spectrophotometric determination both of cobalt and chromium. They gave a rough estimation on the composition of the „double complex” formed: $(\text{Co-EDTA})_7\text{Cr}_2\text{O}_7$. On the basis of the comparative study of oxidation of different aminopolycarboxylic acid complexes by chromium(VI), perhaps we can understand somewhat more about the mechanism of these extremely complicated reactions.

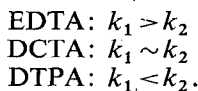
The reaction takes place in acidic medium (pH 1—2), where the cobalt(II) is only partially complexed by the applied aminopolycarboxylic acids, EDTA, diaminocyclohexanetetraacetic acid (DCTA) and diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) and beside the hexa-coordinated complexes the different protonated species and cobalt(II) aquocomplex are present in considerable concentration.

The redox potential of the Co(III)—Co(II) system being greater than that of the Cr(VI)—Cr(III) one, only the complexed cobalt(II) can be oxidized. So in this case there is a change in the thermodynamical reactivity. The different aminopolycarboxylic acid-cobalt(II) complexes show characteristic behaviour. At 550 m μ a monotonic increase of absorbancy is found in all cases. In the case of DCTA and DTPA complexes the limiting values are the sums of absorbancies of Co(III)- and Cr(III)-aminopolycarboxylic acid complexes, while with EDTA the absorbancy is much greater than this sum. However, in the latter case there is a slow decrease of extinction and after some twenty hours the absorbancy becomes equal to the sum of the absorbancies of Co(III) EDTA and Cr(III) EDTA complexes. At 350 m μ wavelength the absorbancy first increases and reaches a limiting value, and then decreases very slowly in the case of EDTA, it shows a little increase, and then a relatively fast decrease with DCTA, while in the case of DTPA there is a fast, monotonic decrease. In considering this characteristic behaviour, one must bear in mind that the chromium(VI) has the greatest absorbancy among the reactants and end pro-

ducts at this wavelength. Consequently, in the case of EDTA there is a stable intermediate of so great absorbancy that the decrease of extinction due to the disappearance of chromium(VI) is overcompensated. This intermediate also appears in the case of DCTA, but it cannot be observed with DTPA. The reduction of chromium(VI) to chromium(III) takes place in two or more, probably in three steps. So the following schematic mechanism seems obvious:



Without making any statement on the stoichiometry of reaction and the structure of intermediate, it is plausible on the basis of the above spectrophotometric observations that the relation between k_1 and k_2 is as follows:



From the change of absorbancy as a function of cobalt(II) concentration, when the concentration of chromium(VI) was kept constant and from the change of absorbancy in the inverse case (constant cobalt(II) and varying chromium(VI) concentrations) it could be concluded that in each of the three cases the chromium(VI) is only partly reduced by cobalt(II). With the EDTA and DCTA complexes two electrons, with the DTPA complex only one electron comes from cobalt(II). Further reduction may occur at the expense of excess aminopolycarboxylic acids or the bound water. It is to be mentioned that the chromium(VI) oxidizes the water infinitesimally slowly and the aminopolycarboxylic acids very slowly, but the induced redox reaction can easily be imagined in both cases.

The experimental material at hand gives only limited possibilities to speculate on the structure of intermediate, that is on the fine mechanism of reaction. Nevertheless, it seems probable that it is not the polydentate ligand that sets up connection between the two central ions, namely between the cobalt(II) and chromium(VI), because, in lack of mobile electrons in the ligand, it would be hard to imagine the transition of an electron from cobalt(II) to chromium(VI). So there are only two real possibilities: either the chromium(VI) enters the coordination sphere of cobalt(II) by substituting a coordinated water molecule, or the coordinated water molecule itself plays the role of the bridge by hydrogen bond. After the rearrangement of electrons an intermediate forms in which the valence of chromium is five. In the case of EDTA and DCTA complexes the reduction of chromium(V) to chromium(IV) takes place by a second cobalt(II) complex according to the formerly mentioned mechanism. So the stable intermediate is probably a polynuclear complex with two cobalt(III) and one chromium(IV) central ion.

As a result of the fact that the EDTA and probably the DCTA incline to behave as pentadentate ligands — as it has been demonstrated formerly in this paper, — while it can be expected that the eight functional groups of DTPA tend to occupy all of the six coordination positions, the different behaviour of the aminopolycarboxylic acids can be understood.

The problem treated being manifold, it was impossible to deal with the whole field; nevertheless I hope the examples given suitably illustrate the importance of the subject from the point of view of theoretical and analytical chemistry.

References

- [1] Taft, J. C., M. M. Jones: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4196 (1960).
- [2] Krause, R. A., O. C. Jicha, D. H. Busch: J. Amer. Chem. Soc. **83**, 528 (1961).
- [3] Keller, R. N., L. J. Edwards: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 215 (1952).
- [4] Drinkard, W. C., F. H. Bauer, J. C. Bailar, Jr.: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2992 (1960).
- [5] Eichorn, G. L., J. C. Bailar, Jr.: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2905 (1953).
- [6] Kroll, H.: J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2036 (1952).
- [7] Wang, J. H.: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4715 (1955).
- [8] Yatsimirskii, K. B.: personal communication.
- [9] Görög, S., M. T. Beck: Magy. Kém. Folyóirat **65**, 201 (1959).
- [10] Görög, S.: Thesis, Széged, 1959.
- [11] Beck, M. T., J. Császár, L. Kiss: unpublished results.
- [12] Beck, M. T.: Chemist-Analyst **50**, 14 (1961).
- [13] Beck, M. T., O. Kling: Acta Chem. Scand. **15**, 453 (1961).
- [14] Jousset-Dubien J., G. Oster: Bull. Soc. Chim. France p. 343 (1960).
- [15] Beck, M. T., I. Seres: Chemist-Analyst **50**, 48 (1961).
- [16] Milburn, R. M., H. Taube: J. Phys. Chem. **64**, 1776 (1960).
- [17] Saffir, P., H. Taube: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 13 (1960).
- [18] Fraser, R. T. M., H. Taube: J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4152 (1960).
- [19] Goto, H., J. Kobayashi: Sci. Rep. RITU, A-Vol. **6**, 551 (1954).

ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

M. T. Бек

Работа излагает факторы влияющие изменения в реакционной способности в следствии образования комплексов. Также описываются некоторые применения в аналитике.

INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF ETHERS. II

Study on the oxidation-reduction transformation of benzyl alcohol and dibenzyl ether in vapour-phase

By M. BARTÓK

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged

(Received march 15, 1962)

One of the purposes of this communication is to give a review of the literature on the oxidation-reduction transformations of benzyl alcohol, dibenzyl ether as well as of compounds of similar structure. Further, experimental studies have been carried out on dehydration and intermolecular dehydro-hydrogenation of benzyl alcohol in the presence of γ -aluminum oxide. Intramolecular oxidation-reduction of dibenzyl ether on γ -aluminum oxide and its thermal decomposition on quartz surface have also been carried out.

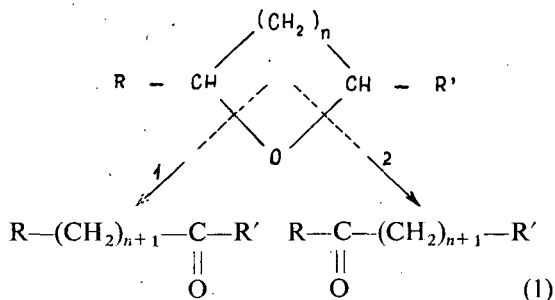
In the field of organic chemistry there are several transformations in which the hydrogen rearranges (disproportionates) intramolecularly or intermolecularly. Oxidation-reduction, dehydro-hydrogenizing processes of this kind are classified in the literature as follows:

1. In case of intramolecular processes the migration of hydrogen takes place within one molecule.

2. The other type of hydrogen rearrangement is intermolecular dehydro-hydrogenation, at which the rearrangement of hydrogen occurs among the molecules of the same substances. In the Soviet literature this reaction is termed irreversible catalysis.

3. Dehydro-hydrogenation may take place among various substances too.

In the field of hydrogen-rearrangements we have studied the dehydro-hydrogenation processes of cyclic ethers on the surface of metal catalysts in a continuous system by means of a vapour-phase heterogenous catalytic method (1, 2, 3). The cyclic ethers — independent of the number of carbon atoms of the ring — can be isomerized to carbonyl compounds. As to the oxidation state of the carbon atoms, playing a role in this process, one of the two atoms of first oxidation grade becomes zero and the other raises to a second oxidation grade in the course of the isomerization:



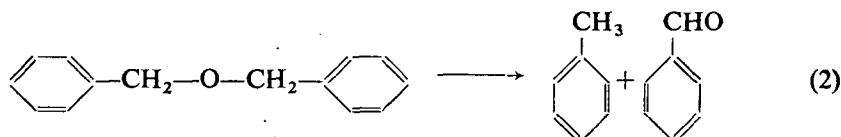
where:

n : 0, 1, 2, 3

R : H, alkyl

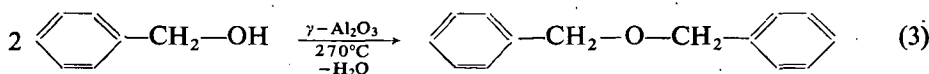
R' : H, alkyl, cycloalkyl, aryl.

In connection with our studies concerning the intramolecular dehydro-hydrogenation, we started an investigation on open-chained ethers. First of all we examined the oxidation-reduction transformation of dibenzyl ether, which under proper conditions disproportionates into toluene and benzaldehyde:

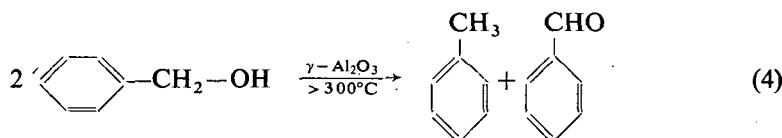


Further we have studied the direction of thermal decomposition of dibenzyl ether on the surface of quartz as well as on that of γ -aluminum oxide.

Simultaneously we carried out experiments on the dehydration and intermolecular dehydro-hydrogenation of benzyl alcohol taking place on γ -aluminum-oxide. The product of the dehydration of benzyl alcohol at 270° C was dibenzyl ether:



Under the same conditions but working at higher temperature toluene and benzaldehyde were formed:



For the dehydration in heterogeneous phase various metal oxides, above all aluminum oxides, thorium oxides and tungsten pentoxides are suitable. These catalysts are very active between 300—360° C, but in their presence some dehydrations may take place at 230—250° C.

For the transformation of benzyl alcohol and dibenzyl ether on γ -aluminum oxide or on other dehydrating catalysts, very few references are given in the literature. The heterogenous catalytic dehydration of benzyl alcohol in vapour phase was first studied by SABATIER et al. (4,5). They carried out experiments on various dehydrating catalysts (Al_2O_3 , TiO_2 , etc.) but in every case some resin like product having indefinite structure was obtained. TETERIN (6) has studied the dehydration of benzyl alcohol on activated clay and observed the formation of dibenzyl ether only in the presence of *p*-amino-benzol-sulphonic acid. Later ADKINS and FOLKERS [7] examined the transformation of benzyl alcohol and dibenzyl ether at 340° C on aluminum oxide. In these case dibenzyl ether, toluene and benzaldehyde was in the product. In our Institute, experiments have been made on the transformation of benzyl alcohol on γ -aluminum oxide (8). We examined the formation of dibenzyl ether in a continuous system as a function of temperature and space velocity of benzyl alcohol.

From our point of view, it seems, important to pass in review the literature

according to the above account of the intra-, and intermolecular hydrogen rearrangement of benzyl alcohol, dibenzyl ether and of compounds with similar structure.

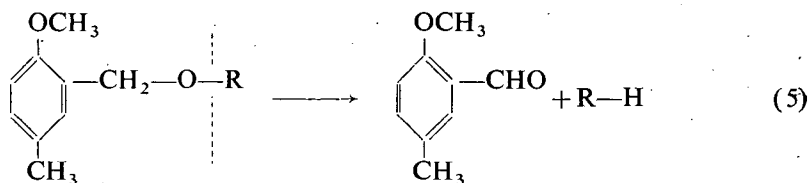
ZELINSKIJ and GLINKA (9, 10) have first studied the intermolecular dehydrogenation, and it was ZELINSKIJ who termed the intermolecular hydrogen rearrangement as irreversible catalytic process. The investigations of these processes were carried out in a very wide range. A number of papers have been published on the irreversible catalysis in the group of hydrocarbons. According to ZELINSKIJ some of the molecules dehydrogenate, while the hydrogen formed in this process hydrogenates the other molecules. ZELINSKIJ et al. carried out investigations in the field of hydrocarbons, in particular with platinum, palladium and nickel catalysts.

In the field of hydrocarbons, some literary data regarding the irreversible catalytic processes performed on γ -aluminum oxide (11) occurring at 300° C are available. The reaction mechanism, however, cannot be applied for the dehydrogenation of alcohol, since in this case the dehydration is the main process.

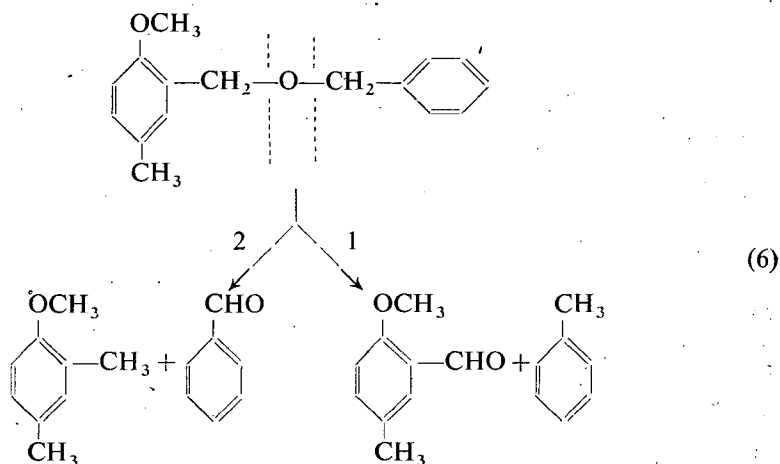
At the oxidation-reduction transformations mentioned above, any organic molecule being rich in hydrogen may act as hydrogen donor. Such are cyclohexane and its homologues, further the condensed hydrogenated aromatic rings, or compounds containing hydrogenated heterocyclic ring or active hydrogen atoms, *e. g.* primary or secondary alcohols. Benzyl alcohol may also act as a hydrogen donor (12). The Schiff basis containing azometine groups can be hydrogenated with benzyl alcohol. Likewise benzyl phenylethylamine can be prepared from β -phenylethylamine and benzyl alcohol in xylene solution with palladium catalyst.

The decomposition of dibenzyl ether was studied by CANNIZZARO, LOWE and ODDO (13—15). According to LOWE the optimum temperature of the decomposition is 295—298° C. Subsequent investigations were carried out by LACHMAN (16) who studied the thermal decomposition of benzyl alcohol and dibenzyl ether. At 210—215° C freshly distilled benzyl alcohol was heated in a sealed tube for 5 days, and water, dibenzyl ether, toluene, benzaldehyde and a high boiling substance were formed. He suggested that the formation of the last three substances was due to the decomposition of dibenzyl ether formed. He heated dibenzyl ether under similar conditions in a sealed tube, and the aforementioned products, were formed. The structure of this substance, however has not been elucidated. LACHMAN suggested that it was formed from dibenzyl ether and was not the product of the condensation of benzaldehyde.

SCHORIGIN (17) studied the rearrangement of benzyl ether in the presence of sodium metal. He obtained toluene and benzyl alcohol from dibenzyl ether. INGOLD (18) dealt in his paper with the pyrolysis of dibenzyl ether carried out at high temperature. MASTAGLI *et al.* (19) have studied the dehydro-hydrogenation of benzyl alcohol and dibenzyl ether on cation exchanger of formaldehyde phenolsulphonic acid type. At 150° C they obtained dibenzyl ether by dehydration of benzyl alcohol. At 270—290° C toluene and benzaldehyde were formed. Under the latter conditions the same products were formed from dibenzyl ether. For the disproportionation of benzyl alcohol they suggested the following mechanism: At the first step ether was formed from two alcohol molecules and this reaction was followed by the conversion of ether to carbonyl compounds and hydrocarbons. DUCASSE (20) studied the pyrolysis of substituted benzyl ethers. On heating, benzyl ethers underwent an intramolecular dehydro-hydrogenation resulting in the formation of aldehyde and hydrocarbon:



In the case dibenzyl ethers, the decomposition occurred in both possible directions:



Reaction (1) was twice as fast as reaction (2). DUCASSE studied these pyrolytic processes by distilling the substances under atmospheric pressure. A similar phenomenon was found with α -naphthyl alcohol as well (21).

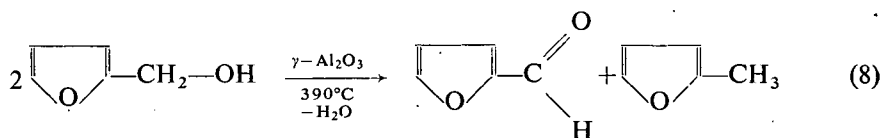
We have found some references in the literature on the heterogenous catalytic dehydro-hydrogenation of benzyl alcohol in vapour phase. SABATIER and SENDERENS (22) have made observations regarding the intermolecular oxidation-reduction of benzyl alcohol on reduced copper catalyst. At 300° C benzyl alcohol was converted into benzaldehyde. At 380° C they observed the formation of toluene, benzene, carbondioxide and hydrogen. Carbondioxide and hydrogen were formed from the reaction of water and carbon monoxide produced by the decarbonylation of benzaldehyde. These process was studied by ADKINS and FOLKERS (7) on aluminum oxide. The intermolecular dehydro-hydrogenations of some primary alcohols such as allylalcohol and furfuryl alcohol are similar to that of benzyl alcohol. The supposed reason of this phenomenon must be the conjugation of π -electrons with C-OH bond.

KRETINSKY and NIKITINE (23) conducted allylalcohol through the aluminum oxide catalyst. The disproportionation resulted in propene and acrolein:

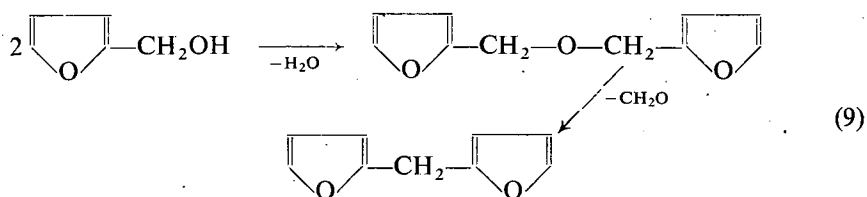


Several publications are dealing with heterogenous catalytic dehydro-hydrogenation of furfuryl alcohol in vapour-phase.

PAUL (24, 25) studied the oxidation-reduction of furfuryl alcohol at 390° C on aluminum oxide catalyst. The transformation resulted in water, furfural and methylfuran:

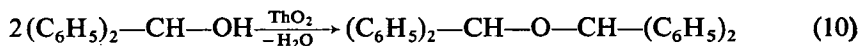


PAUL examined this process at 150° C on Raney-nickel catalyst (26, 27), and the formation of a considerable amount of furane besides furfural and methylfuran was observed. He suggested that furfuryl alcohol dehydrogenated on Raney-nickel and on the effect of hydrogen thus deliberated α -methylfuran was formed. The investigations of SHUJKIN and BEL'SKIJ (28—30) do not support these suggestions. In their works on the hydrogenation of α -furyl carbinols they pointed out that α -furyl-carbinols hydrogenated in the presence of nickel-aluminum alloyed catalyst resulting in α -tetrahydrofurfuryl-carbinols. The Pd-carbon catalyst, however, had a selective effect and by the splitting of the C—OH bond it lead to the formation of α -alkyl-furan derivates. SULTANOV *et al.* (31) have studied the hydrogenation and dehydro-hydrogenation of benzyl- and furfuryl-alcohol on Cu-Zn-Al alloy catalyst. The dehydro-hydrogenating conversion yielded aldehyde and hydrocarbon beside a small amount of unconverted alcohol. Hydrocarbon is the product of hydrogenation of aldehyde formed by the dehydrogenation. The conversion of furfuryl-alcohol to furfural and α -methyl-furan at 225—250° C is slower than that of benzyl alcohol to benzaldehyde and toluene. In their opinion the hydrogenation of benzaldehyd to toluene through alcohol is not excluded. SULTANOV *et al.* claim that such mechanism is possible when working with carrier metalcatalysts. The carriers are generally well dehydrating substances. Catalysts with good dehydrating ability have dehydrogenating activity too (32) at higher temperature. As the hydrogenation on such catalysts occurs at relatively higher temperature, the hydroxyl groups of the alcohols may be exchanged to hydrogens, in contradiction to the metal catalysts without carrier working at about 200° C. In IPATIEV's opinion the hydrogenation of benzaldehyde to toluene on iron surface takes place through benzyl alcohol (33). In relation with furfuryl alcohol we would mention another literary date. DINELLI *et al.* (34) have studied the dehydration of furfuryl alcohol in the presence of acidic catalysts. At the first step difurfuryl ether was formed as a result of an intermolecular dehydration, which in the second step converted with the splitting of formaldehyde to di- α -furfuryl methane:

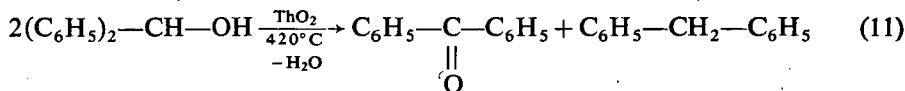


A number of references are given in the literature on the dehydration and oxidation-reduction of secondary alcohols. Dibenzhydryl ether formed from di-

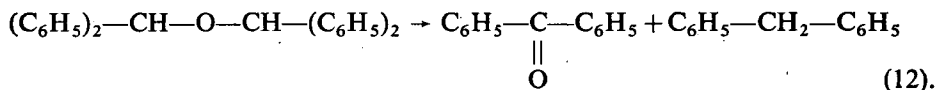
phenylcarbinol on thorium dioxide catalyst (5, 35):



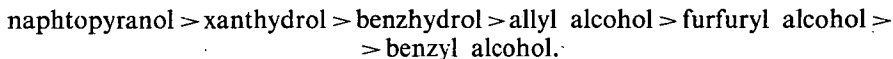
At 420° C diphenylcarbinole is disproportionated into diphenylmethane and benzophenone, moreover tetraphenylmethane is being formed (36):



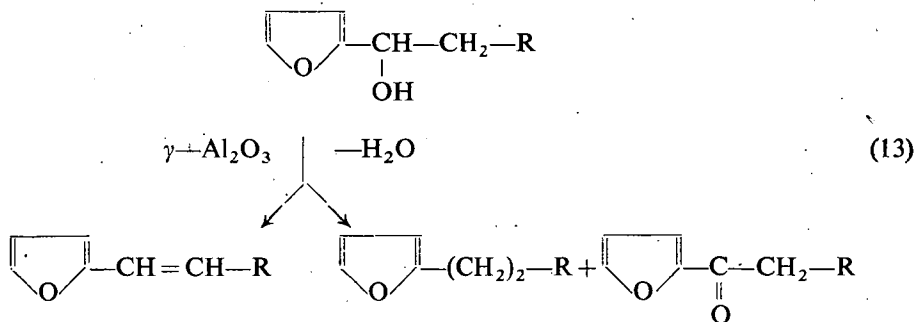
LACHMAN, — with intramolecular dehydro-hydrogenation (15) — obtained carbonyl compounds and hydrocarbone by distilling dibenzhydriyl:



The intermolecular dehydro-hydrogenation of xanthydroal was studied by MEYER and SAUL (37) and naphthopyranol by FOSSE (38). On the basis of earlier data and of his own investigations, PAUL (24) set up a homologous series for the intermolecular oxidation-reduction, which, however, at present cannot be coordinated. At that time the oxidation-reduction transformation of benzyl alcohol on dehydrating catalysts was still unknown; as SABATIER's experiments (4,5) had yielded resin like product. This fact agreed with the erroneous supposition of GILMAN (39, 40) regarding the super aromatic character of furane compounds. According to this supposition PAUL set up the following series:



The diisochromanyl ether is also disproportionated by acids (41). The intermolecular oxidation-reduction was observed at α -furyl alkylcarbinoles too. These transformations were first studied by PAUL (25). At the transformation of such alcohols on γ -aluminum oxide catalyst the main reaction is not the intermolecular dehydro-hydrogenation but the intramolecular dehydration:



The ketone, thus formed, is able to transform, consequently it cannot be obtained in larger amount. SHUJKIN and BEL'SKIJ (42—44) while preparing α -alkenyl furanes

Table I.

	Substance conducted through the reactor	Charge of the reactor	Temperature	Dosing	Space	Percentage of the substances in the product					
				velocity		Benzene	Toluene	Benzaldehyde	Benzyl alcohol	Dibenzyl ether	High boiling point substance
			°C	ml/hr	hr ⁻¹						
1.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	200	10	0,2	—	—	—	85	10	M
2.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	220	10	0,2	—	—	—	55	40	M
3.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	230	10	0,2	—	—	—	48	50	M
4.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	250	10	0,2	—	—	—	40	58	M
5.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	270	10	0,2	—	—	—	33	65	M
6.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	300	10	0,2	—	15	13	20	50	M
7.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	350	10	0,2	—	35	32	—	20	10
8.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	400	10	0,2	—	40	40	—	—	15
9.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	500	10	0,2	38	43	—	—	—	20
10.	Dibenzyl ether	γ -Al ₂ O ₃	300	5	0,1	—	30	30	—	40	—
11.	Dibenzyl ether	γ -Al ₂ O ₃	300	10	0,2	—	25	23	—	50	—
12.	Dibenzyl ether	γ -Al ₂ O ₃	350	5	0,1	—	45	35	—	10	10
13.	Dibenzyl ether	γ -Al ₂ O ₃	350	10	0,2	—	35	30	—	25	10
14.	Dibenzyl ether	γ -Al ₂ O ₃	400	10	0,2	—	40	40	—	—	20
15.	Dibenzyl ether	γ -Al ₂ O ₃	400	20	0,4	M	40	40	—	—	20
16.	Dibenzyl ether	γ -Al ₂ O ₃	500	10	0,2	40	40	—	—	—	20
17.	Benzyl alcohol	γ -Al ₂ O ₃	400	10	0,2	—	45	40	—	—	15
18.	Benzaldehyde	γ -Al ₂ O ₃	400	15	0,3	—	—	100	—	—	—
19.	Benzaldehyde	γ -Al ₂ O ₃	500	15	0,3	45	15	35	—	—	M
20.	Benzoic acid	γ -Al ₂ O ₃	500	2,5*	—	100	—	—	—	—	—
21.	Benzene+Toluene(1:1)	γ -Al ₂ O ₃	400	10	0,2	50	50	—	—	—	—
22.	Dibenzyl ether	quartz	400	10	0,2	—	M	M	—	95	—
23.	Dibenzyl ether	quartz	450	10	0,2	—	M	M	—	95	—
24.	Dibenzyl ether	quartz	500	10	0,2	—	12	10	—	76	—
25.	Dibenzyl ether	quartz	600	10	0,2	20	35	15	—	10	20

* g/hr M: minimum

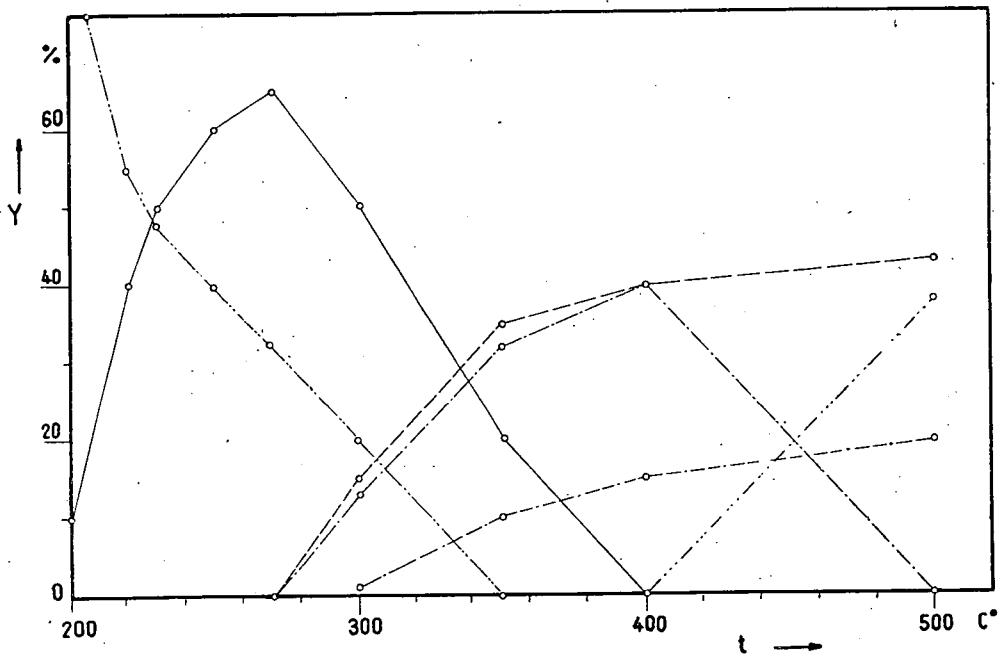


Fig. 1

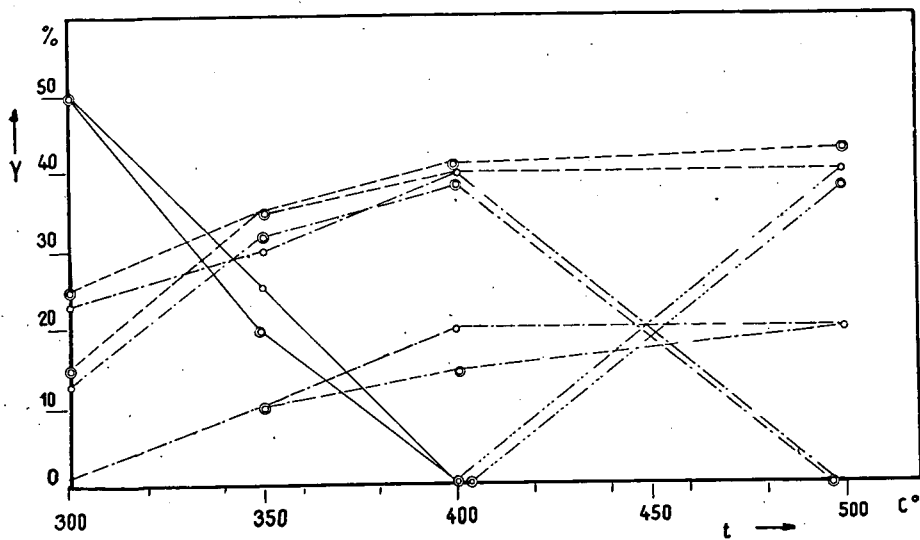


Fig. 2

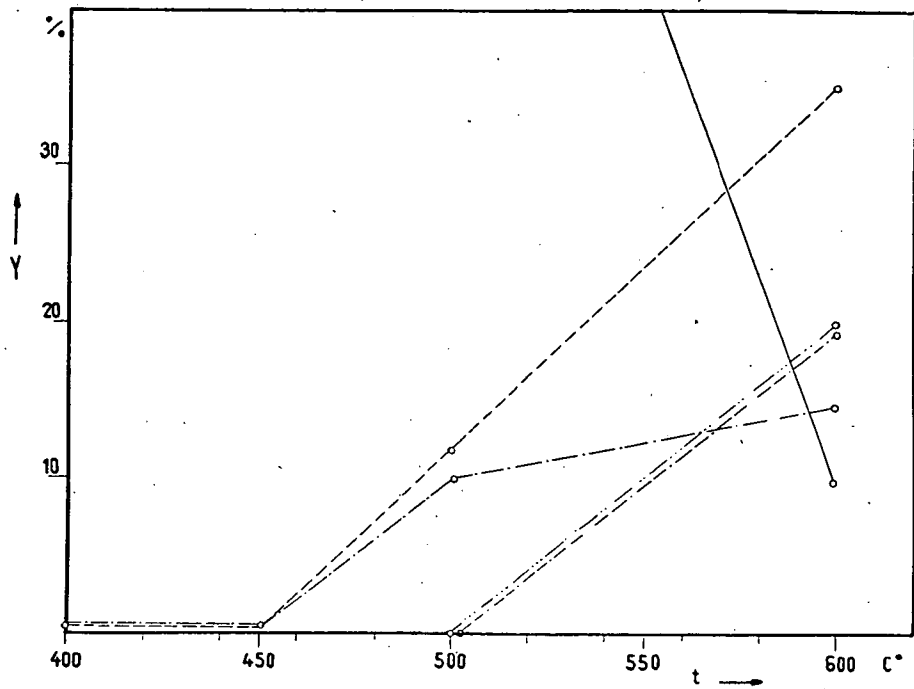


Fig. 3

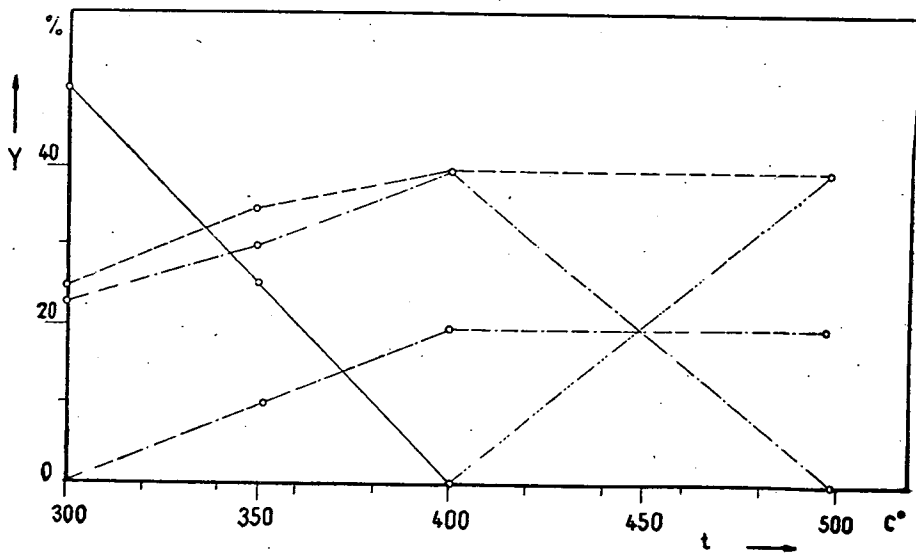


Fig. 4

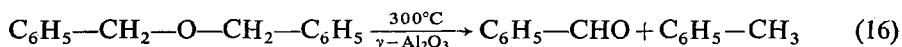
In the case of benzaldehyde, it was not the saturation curve along which the variation occurred. Namely the decarbonylation of benzaldehyde into benzene began at 400° C on aluminum oxide catalyst.

This transformation was proved by an experiment in which benzaldehyde was passed over aluminum oxide (see Table I., experiment 19.). The maximum yield of toluene and benzaldehyde was 40—45%. The curve of benzaldehyde ruled, in every case, under the curve of toluene.

We could observe in several other experiments (not shown in the table) that especially at small space velocity the amount of the low boiling fractions increased by 5—10% as compared to the amount of benzaldehyde. This may be due to the CANNIZZARO — oxidation-reduction as well as to the decarbonylation of benzaldehyde taking place on aluminum oxide catalyst.

We tried to prove the possibility of this phenomenon by studying the transformation of benzaldehyde and benzoic acid on this catalyst (Table I., experiment 19., 20.). No other possible way may be presumed for the formation of toluene from benzaldehyde. CANNIZZARO reaction yielded benzyl alcohol which disproportionated into toluene and benzaldehyde. Benzoic acid conducted through the same catalyst at 500° C was completely decarboxylated. Above 300° C a high boiling substance formed, amounting to 20% at 500° C. Its melting point was between 130—190° C after several recrystallizations from ethanole. This wide boiling range indicated the presence of more than one substance. On the basis of its analysis its formula proved to be $C_{13-14}H_{10}$. The molecular weight of this aromatic hydrocarbon was between 150—170. As to its formation the conclusion may be drawn (34) that the mentioned product is the result of the dehydrogenation of diphenylmethane. It is reasonable to suppose that the substance in question was a mixture of methylenediphenylenes ($C_{13}H_{10}$) and some anthracene ($C_{14}H_{10}$). According to the literature the preparation of the latter compounds may be carried out from benzene and toluene on pumice (45). In Table I. the experiment 21. shows that substances with high boiling point have not formed on aluminum oxide. No further studies were made to elucidate the structure of the high boiling substances, for this problem had no influence on the main process i. e. on the dehydro-hydrogenation.

Fig. 2. shows the results of dibenzyl ether transformation on aluminum oxide catalyst. Dibenzyl ether decomposition was examined between 300—500° C. Above 300° C the formation of the same product was observed as in the case of benzyl alcohol. Intramolecular dehydro-hydrogenation was the first step of dibenzyl ether decomposition:

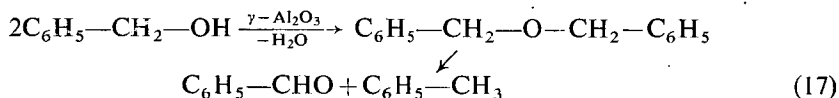


The secondary processes were corresponding to the transformation discussed in the case of benzyl alcohol.

To conclude the catalytic effect of aluminum oxide catalyst on the decomposition of dibenzyl ether its thermal decomposition on quartz surface has been studied. This investigations are illustrated in Fig. 3. In case of 0,2 hr⁻¹ space velocity the decomposition began merely above 450° C. At 500° C only 20% of dibenzyl ether was decomposed. The benzaldehyde decarbonylation began at 500° C, however, with considerably lower rate than observed on γ -aluminum oxide catalyst. At 600° C 15% benzaldehyde and 35% toluene were present. The amount of benzene was

20% at 600° C. The high boiling substance formed at the thermal decomposition on the quartz surface was not identical with that obtained in the presence of aluminum oxide catalyst.

Fig. 4. was constructed in order to elucidate the mechanism of the intermolecular dehydro-hydrogenation of benzyl alcohol. In this figure the oxidation-reduction of benzyl alcohol is seen together with the same reaction of dibenzyl ether. It is obvious to suppose that the dehydro-hydrogenation of benzyl alcohol runs through dibenzyl ether in the presence of dehydrating catalyst. Comparing the corresponding curves (benzyl alcohol is marked $\bullet-\bullet-\bullet-\bullet-\bullet-$ and dibenzyl ether $\circ-\circ-\circ-\circ-$) we may conclude that the oxidation-reduction of benzyl alcohol runs through dibenzyl ether; in the first step dibenzyl ether is formed from benzyl alcohol, which at once decomposes to toluene and benzaldehyde by an intramolecular dehydro-hydrogenation at high temperature:



This processes may be compared with the transformation of alcohols and ethers into olefinic hydrocarbons. From ethylalcohol on aluminum oxide at lower temperature diethyl ether is formed, which is unstable at higher temperature. The

direction of stabilization of the system tends towards the intramolecular dehydration leading to ethylene and water. The stabilization of dibenzyl ether, unstable at high temperature, may run only in the direction of intramolecular dehydrohydrogenation, since the formation of olefinic hydrocarbon and water is completely excluded in the case of systems having aromatic nucleus on the β and β' position.

As to the formation of ethylene, some workers suggested that the reaction ran through diethyl ether intermedier, while others supposed that ethylene and diethylether were formed independently by competitive reactions. BALANDIN et al. (46) have cleared the mechanism of this process using C^{14} isotope.

Their investigations were performed on aluminum oxide at 300° C in a continuous system. A mixture of ethanol and C^{14} labelled diethyl ether was passed over the catalyst. Studying the kinetics of the process, they observed that the rate of formation of ethylene from alcohol or from ether is roughly the same. To elucidate the mechanism of the process we might as well draw similar conclusions by examining the dehydrohydrogenation of benzyl alcohol in the presence of C^{14} labelled dibenzyl ether.

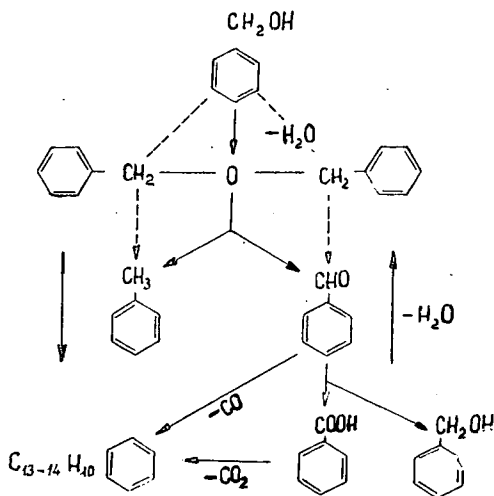


Fig. 5

The elucidate the dehydration effect of aluminum oxide, new investigations have been started, the results of which will probably lead to more exact knowledge of the mechanism of the reactions in question (47).

In fig. 5. the transformations of benzyl alcohol and dibenzyl ether, observed on aluminum oxide, have been summarized.

Experimental

We concerned ourselves with the starting substances in our previous publication (8). The physical constants playing a role in the process are summarized in table II.

Table II.

	Substance	B. p. °C	d gr/cm ³	n _D ²⁰
1.	Benzyl alcohol	205	1,050 $\frac{15}{15}$	1,5396
2.	Benzene	80	0,8790 $\frac{20}{4}$	1,5011
3.	Toluene	110—111	0,8669 $\frac{20}{4}$	1,4969
4.	Benzaldehyde	179—180	1,0504 $\frac{15}{4}$	1,5455
5.	Dibenzyl ether	295—8	1,0428 $\frac{20}{4}$	1,5614
6.	Benzoic acid	249	1,2660 $\frac{15}{4}$	—

Description of the experiments

The process was studied at 200—600° C in a vertical supramaxglass tube reactor. The volume of the reaction space was 50 ml (1,2²·π·11 ~ 50 ml). The temperature was measured on iron constantan thermoelement controlled by mercurial thermometer and regulated with a light resistant substance thermoregulator. (*Radelkisz, Budapest*). The sensitive point of the thermoelement was placed in a tube which was in the middle of the reaction space. The dosing was done with a syringe driven by a clockwork, thus securing the regular feeding of the reactors. At each experiment 50 ml substance was used and every experiment was repeated twice.

Examination of the raw products

The raw products gained as a result of the transformation were separated from water, dried and fractionated. The compounds were identified by microanalyses and determination of their physical constants.

Note

At the same time the catalytic and thermal decomposition of dibenzyl ether was also studied by RIECHE and SEEBOTH (48).

* * *

Thanks are due to B. MATKOVICS and T. SZÉLL for their interest in the theme and for their discussions, further to Mrs. K. L. LÁNG and to Mrs. G. B. BOZÓKI for carrying out the microanalyses.

References

- [1] Shujkin, N. I., Ö. Kovács, I. F. Bel'skij, M. Bartók: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (in press).
- [2] Shujkin, N. I., M. Bartók, I. F. Bel'skij, Ö. Kovács: Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. khim. Nauk (in press).
- [3] In preparation.
- [4] Sabatier, P., A. Mailhe: Ann. Chim. physique (9) 20, 298 (1910).
- [5] Sabatier, P., M. Murat: Ann. Chim. (France) 4, 253 (1915).
- [6] Teterin, V. K.: J. Gen. Chem. (USSR) 15, 109 (1945).
- [7] Adkins, H., K. Folkers: J. Amer. Chem. Soc. 53, 1420 (1931).
- [8] Bartók, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 112 (1961).
- [9] Zelinskij, N. D., I. L. Glinka: Zhur. Rus. Fiz. Khim. Obshch. 43, 1084 (1911).
- [10] Zelinskij, N. D., I. L. Glinka: Chem. Ber. 68, 1869 (1935).
- [11] Dolgov, B. N.: Catalysis in organic chemistry. Leningrad, 1959, p. 444.
- [12] Dolgov, B. N.: Catalysis in organic chemistry, Leningrad, 1959, p. 445.
- [13] Cannizzaro, St.: Annalen 92, 113 (1854).
- [14] Lowe, C. W. Annalen 241, 374 (1887).
- [15] Oddo, L.: Gazzetta 31, I, 367 (1901).
- [16] Lachman, A.: J. Amer. Chem. Soc. 45, 2358 (1923).
- [17] Schorigin, P.: Chem. Ber. 58, 2028 (1925).
- [18] Ingold, K. U.: Canad. J. Chem. 31, 30 (1953).
- [19] Mastagli, P., G. Austerweil, E. Dubois: Compt. rend. 232, 1848 (1951).
- [20] Ducasse, M. J.: Bull. Soc. Chim. France 3, 1265 (1936).
- [21] Pomereau, H.: Compt. rend. 172, 1503 (1921).
- [22] Sabatier, P., J. B. Senderens: Compt. rend. 136, 983 (1903).
- [23] Kretinsky, Nikitine: Zhur. Rus. Fiz. Khim. Obshch. 44, 471 (1912).
- [24] Paul, R.: Bull. Soc. Chim. France (5) 2, 2220 (1935).
- [25] Paul, R.: Compt. rend. 200, 1118 (1935).
- [26] Paul, R.: Compt. rend. 208, 1319 (1939).
- [27] Paul, R.: Bull. Soc. Chim. France 8, 513 (1941).
- [28] Shujkin, N. I., I. F. Bel'skij: Chem. Ber. 91, 948 (1958).
- [29] Shujkin, N. I., I. F. Bel'skij: Izvest. Akad. Nauk SSSR., Otdel. khim. Nauk 1958, 240, 506.
- [30] Shujkin, N. I., I. F. Bel'skij: Doklady Akad. Nauk SSSR, 117, 95 (1957).
- [31] Sultanov, A. S., M. F. Abidova, V. A. Mas'lennikova: Zhur. obshechi Khim. 28, 787 (1958).
- [32] Dolgov, B. N.: Catalysis in organic chemistry. Leningrad, 1959, p. 451.
- [33] Ipatiev, W.: Chem. Ber. 41, 994 (1908).
- [34] The Furans. New York, 1953, Reinhold, p. 227.
- [35] Boswell, M. C., H. M. Dilworth: J. Phys. Chem. 29, 1487 (1925).
- [36] Sabatier, P., M. Murat: Compt. rend. 157, 1499 (1913).
- [37] Meyer, R., E. Saul: Chem. Ber. 26, 1276 (1893).
- [38] Fosse, R.: Bull. Soc. Chim. France (3) 29, 421 (1903).
- [39] Gilman, H., R. V. Young: J. Amer. Chem. Soc. 56, 464 (1934).
- [40] Gilman, H., F. Breuer: J. Amer. Chem. Soc. 56, 1123 (1934).
- [41] Rieche, A., H. Schmitz: Chem. Ber. 90, 531 (1957).
- [42] Shujkin, N. I., I. F. Bel'skij: Doklady Akad. Nauk SSSR. 116, 621 (1957).
- [43] Shujkin, N. I., I. F. Bel'skij: Izvest. Akad. Nauk SSSR. Otdel. khim. Nauk. 1958, 309
- [44] Shujkin, N. I., I. F. Bel'skij: Zhur. obshechi Khim. 29, 1095 (1959).

- [45] *Carnelley, T.*: J. Chem. Soc. 37, 711 (1880).
[46] *Balandin, A. A., G. V. Isagulianc, E. I. Popov, Ju. I. Derbencev, S. L. Vinogradov*: Izvest. Akad. Nauk SSSR., Otdel. khim. Nauk 1958, 233.
[47] *Vasserberg, V. E., A. A. Balandin, G. I. Levi*: Kinetika i Kataliz 2, 61 (1961).
[48] *Rieche, A., H. Seeboth*: J. prakt. Chem. (in press).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА И ДИБЕНЗИЛОВОГО ЭФИРА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

М. Барто

В этой публикации даются с одной стороны, литературные просмотры в связи интермолекулярными и интрамолекулярными окислительно-восстановительными превращениями бензилового спирта, дибензилового эфира и им подобных веществ. С другой стороны, и экспериментально были исследованы дегидратация и интермолекулярная дегидро-гидрогенизация бензилового спирта, которые происходят на катализаторе γ -окси алюминия. Было исследовано тоже интрамолекулярное оксидо-восстановление дибензилового эфира на поверхности γ -окси алюминия и также его термический распад на поверхности кварца.

ÜBER DIE DARZENS-KONDENSATION VON NITRO-HYDROXY-PHENACYLBROMIDEN I.

Von GY. SIPOS und R. SZABÓ

Institut für Angewandte Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März 1962)

Es wurde 3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromid einer DARZENS-Kondensation unterzogen und dabei die reaktionsbeeinflussende Rolle der Katalysator-Konzentration sowie der Reaktionsdauer untersucht. Es zeigte sich, daß die eine Orthohydroxygruppe enthaltenden Phenacylbromide die entsprechenden Epoxy-Ketone nicht liefern.

Mit auch eine Nitrogruppe enthaltendem Phenacylbromid ist eine DARZENS-Kondensation bisher nicht gelungen. Im allgemeinen teilen die Autoren mit, daß die Anwesenheit der Nitrogruppe in der Phenacylhaloidkomponente die Bildung des entsprechenden Epoxy-Ketons verhindert [1—3].

Wir haben die mit Benzaldehyd und 4-Nitro-benzaldehyd gebildeten Epoxy-Ketone des 3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromids (4) hergestellt. Mit Anisaldehyd bzw. 4-Oxy-benzaldehyd kamen die entsprechenden Epoxy-Ketone nicht zustande, das ein weiterer Beweis für reaktionsbeeinflussende Wirkung der Aldehyds substituente ist [5—6].

Im weiteren wurde bei gleicher Temperatur und Reaktionsdauer der Einfluß der Katalysatorkonzentration auf die Ausbeute geprüft (Tab. 1). Es zeigte sich, daß eine Erhöhung der Konzentration des Katalysators über ein gewissen Wert hinaus die Epoxydproduktion herabsetzt oder aufhört. Wie aus der Tabelle ersichtlich, ist bei niedrigen Katalysatorkonzentrationen eine längere Reaktionszeit günstiger, während bei hohen Katalysatorkonzentrationen das Endprodukt auch binnen kurzer Zeit stark verunreinigt ist bzw. die Ausbeute vermindert (Tab. 1). Erwähnenswert ist, daß die Kondensation nicht nur bei Alkaliüberschuß, sondern auch in Gegenwart äquivalenter Laugemengen stattfand. Dies dürfte wahrscheinlich dem Umstand zuzuschreiben sein, daß infolge der zwischen den benachbarten Nitro- und Hydroxyl-gruppen befindliche Wasserstoffbrücke [7] die Hydroxyl-gruppe nicht imstande ist, äquivalente Laugemengen zu binden und so freie Lauge für die Kondensation übrigbleibt. Wir versuchten die DARZENS-Kondensation auch mit dem 4-Nitro-2-hydroxy- und 5-Nitro-2-hydroxy-phenacylbromiden [4] durchzuführen, doch konnte unter den verschiedensten Bedingungen kein Epoxyd gewonnen werden. Erfolglos blieben auch die Bemühungen um eine Kondensation des 2-Hydroxy-phenacylbromids; somit ist anzunehmen, daß die Gegenwart der in Orthostellung befindlichen Hydroxylgruppe im Phenacylmolekül die Kondensation hemmt bzw. verhindert.

Tabelle 1.

Die Darzens—Kondensation von 3-Nitro-4-hydroxy-phenacyl-bromid und 4-Nitro-benzaldehyd

Base	Basekonzentration %	Reaktionszeit	Roher Schmelzpunkt	Rohe Ausbeute %	Aus Aceton umkristallisiert %
NaOCH ₃	0,5	0,5 Stunden	196°	74	35
NaOCH ₃	1,0	16,0 Stunden	205°	91	42
NaOCH ₃	2,0	0,5 Stunden	190°	58	20
NaOCH ₃	4,0	0,5 Stunden	192°	58	18
NaOCH ₃	8,0	0,5 Stunden	180°	46	15
NaOCH ₃	15,0	1,0 Stunden	—	—	—
NaOH	1,0	1,0 Stunden	204°	51	—
NaOH	2,5	1,0 Stunden	188°	62	—
NaOH	5	1,0 Stunden	175°	24	—
NaOH	10	1,0 Stunden	175°	20	—

Die Struktur der entstandenen Epoxy-Ketone wurde außer der Analyse auch durch das Infrarotspektrum unterstützt.¹ Der charakteristische Streifen des Epoxyd-Ringes ist wahrscheinlich am 907 cm⁻¹ befindlich (Fig. 1). Die Versuche zur alkalischen Öffnung des Epoxydringes blieben erfolglos, da er bei Anwen-

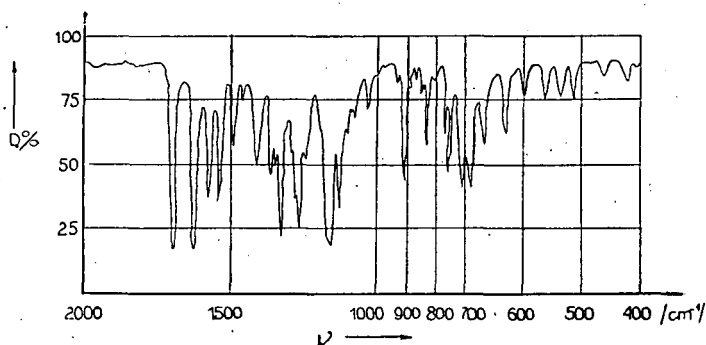


Fig. 1

ding milder Bedingungen (1 n NaOH, Raumtemperatur, 30 Minuten) unverändert blieb und unter energischen Bedingungen (40%-ige NaOH, zweistündiges Kochen) Verharzung eintrat. 1 n NaOH resultierte binnen einer Stunde ein Produkt mit niedrigerem Schmelzpunkt, also ein verändertes Produkt, aber ein defi-

¹ Die Spektren (Fig. 1 und Fig. 2) wurden mit Zeiss'schen zweistrahligen Infrarot-Spektograph (Typ. UR-10) aufgenommen. Der Stoff befindet sich in einer KBr-Pastille. Registrierungsgeschwindigkeit: 150 cm⁻¹/Min; Prismen: 400—700 cm⁻¹ KBr-Prisma, 700—1800 cm⁻¹ NaCl-Prisma, von 1800 cm⁻¹ LiF-Prisma.

nierbares Produkt konnte nicht isoliert werden. Das 1-(4-Nitro-phenyl)-2-(3-Nitro-4-hydroxy-benzoyl)-aethylenoxyd wurde auch dem Kochen mit Salzsäure unterworfen, worauf eine, der Analyse nach unveränderte, auf Grund des Infrarotspektrums (Fig. 2) aber über zwei benachbarte Carbonyl-gruppen verfügende Verbindung, vermutlich Diketon (Fig. 3) entstand [8]:

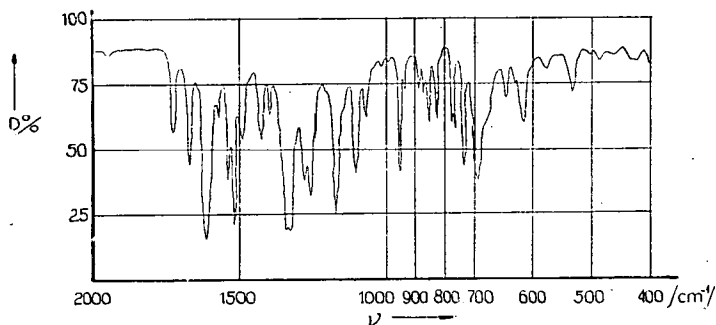
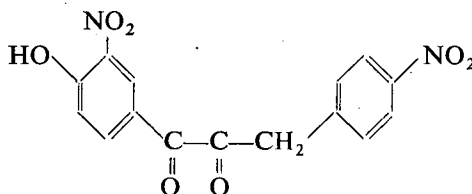


Fig. 2



3-Nitro-4-hydroxy-phenyl-4-nitro-benzyl-glyoxal („Diketon“)

Fig. 3

Beschreibung der Versuche²

1-Phenyl-2-(3-Nitro-4-hydroxy-benzoyl)-aethylenoxyd

0,260 g (1 mMol) 3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromid und 0,106 g (1 mMol) Benzaldehyd wurden in 20 ml Methanol gelöst und mit 30 ml einer 0,23 g Natrium enthaltenden (10 mMol) alkoholischen Lösung tropfenweise versetzt. Nach einstündigem Stehen wurde das Reaktionsgemisch in doppelte Menge Wasser geschüttelt und angesäuert. Die ausscheidende gelblichweiße kolloid Substanz wurde mit Äther extrahiert und nach dessen Verdampfen das zurückgebliebene rohe Produkt aus Benzin umkristallisiert. Gelblichweiße Plättchen. Schmp. 134° C. Analyse: C₁₅H₁₁O₅N (285,2); Ber.: C 62,46%; H 3,84%, Gef.: C 62,39%, H 3,87%.

1-(4-Nitro-phenyl)-2-(3-Nitro-4-hydroxy-benzoyl)-aethylenoxyd. 0,260 g (1 mMol) 3-Nitro-4-hydroxy-phenacylbromid und 0,151 g (1 mMol) 4-Nitro-benzaldehyd wurden unter den obigen Bedingungen zur Kondensation gebracht und

² Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

der erhaltene gelbe Niederschlag aus Aceton umkristallisiert. Hellgelbe Plättchen. Schmp. 203° C.

Analyse: C₁₅H₁₀O₇N (330,2); Ber.: C 54,57% H 3,05% N 8,48%
 Gef.: C 54,03% H 2,90% N 8,73%

Zu bemerken ist, daß auf die Wirkung einer 0,023 g Natrium enthaltenden alkoholischen Lösung (1 mMol) die Kondensation ebenfalls zustande kam, aber auch binnen der 24-stündigen Reaktionsdauer Epoxy-Keton nur in geringer Ausbeute gewonnen wurde.

Die Herstellung von Diketon. 2 g 1-(4-Nitro-phenyl)-2-(3-Nitro-4-hydroxybenzoyl)-aethylenoxyd wurden 10 Stunden mit konzentrierter Salzsäure gekocht. Es resultierte ein gelbes, kristallines Rohprodukt, das aus Methanol umkristallisierbar war. Zitronengelbe Nadeln. Schmp. 178—180° C.

Analyse: C₁₅O₇N (330,7); Ber.: C 54,57% H 3,05% N 8,48%
 Gef.: C 54,27% H 3,25% N 8,29%

* * *

FRAU DR. LAKOS G. LÁNG sagen wir unseren Dank für die Durchführung der Mikroanalysen und E. GYÜRKI für die technische Mithilfe.

Literatur

- [1] Kunckell, H.: Ber. d. Dtsch. Pharm. Ges., 21, 435 (1911).
- [2] Bodforss S.: Chem. Ber., 49, 2795 (1916).
- [3] Jörlander, H.: Chem. Ber., 50, 1457 (1917).
- [4] Sipos, Gy., R. Szabo: Acta Phys. et Chem., Szeged, 7, 126, (1961).
- [5] Bodforss, S.: Chem. Ber., 51, 192 (1918).
- [6] Roth, J. J.: Arch. Pharm. 294, 478 (1961).
- [7] Seshadri, S., P. L. Trivedi: J. Chem. Soc., 22, 1633 (1957).
- [8] Tiffeneau, A.: A. ch. (8) 10, 331 (1907).

КОНДЕНСАЦИЯ ДАРЗЕНСА НИТРО-ГИДРОКСИ-АЦЕТОФЕНОНОВ

Г. Шупов и Р. Сабо

3-нитро-гидрокси-фенацилбромид был подвергнут конденсации Дарзенса и было исследовано воздействие концентрации катализатора, а также продолжительности реакции на реакцию.

AN INVESTIGATION OF THE CONNECTION BETWEEN PHYSIOLOGICAL ACTIVITY AND CHEMICAL STRUCTURE OF NEW DRUGS ACTING ON THE CENTRAL NERVOUS SYSTEM

III. The Synthesis of N-tertiary aminomethylacidamides

By S. FÖLDEÁK, B. MATKOVICS

Institute of Organic Chemistry, The University, Szeged
and

J. PÓRSZÁSZ

Physiological Institute of the Medical University, Szeged

(Received March 15, 1962)

Previously to this paper we had given an account on our synthetic pharmacological investigations carried out mainly on the field of N-tertiary aminoesters, thio ethers, unsaturated and saturated aminopropene derivatives. Since then we have prepared the various substituted derivatives of N-tertiary amino-methyl-acid-amides and now we should like to review our synthetic observations gained on this field.

In the N-tertiary amino-methyl-acid-amid group we could observe that the effect exerted on the central nervous system is mainly due to the structure.

From the N-tertiary amino acid amides, first of all, we prepared derivatives substituted by various halogens on phenyl radicals, and they showed significant differences in action intensity depending on the position of the halogen substituent.

Besides the various halogen substituted derivatives we prepared benzoxy- and nitro-compounds too.

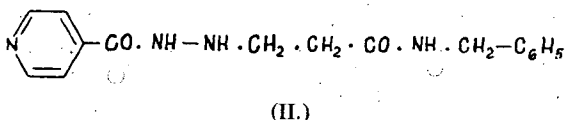
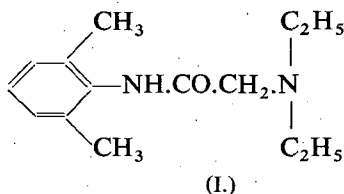
Among the acid amides the para-halophenyl derivatives showed the most intensive antinicotinic activity.

In our earlier works [1—5] we had given a detailed review on the synthesis and pharmacological investigation [2] regarding the different N-tertiary acetic acid (I) and propionic acid-esters [5].

Eliminating the ester structure we examined the antinicotinic activity of the different ethers, thioethers and sulphones [4], as well as the similar effect of N-tertiary aminopropene and propane-derivatives [5].

After preparing and investigating the basic substance (N-piperidino-methyl-benzamide), we presumed that this compound group conceals the synthesis of several substances with intense effect on the central nervous system (*C. N. S.*) [6].

Among the aromatic acid amides some localanesthetics and drugs acting on the *C. N. S.* like xylocain, (I) (7) and *Nialamide (Niamide)* (II) (8) (*Chas. Pfizer and Co., Inc.*) had been detected previously to our findings.



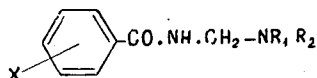
Therefore it was not surprising to detect a valuable sedative group in the acid amides.

In order to study this group more thoroughly we have carried out a series of synthetic investigations.

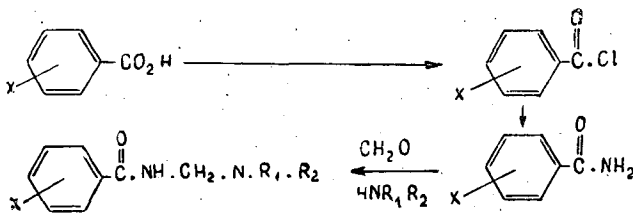
To obtain informations on the effect on the *C. N. S.* we used the examination of the antinicotinic activity [3].

Before discussing the studies on our synthetic work we should like to deal with the MANNICH-typed condensation of aromatic acid amides [9], our aromatic acid amide derivatives having been prepared by this method.

The general formulas of our acidic amides are to be seen below.



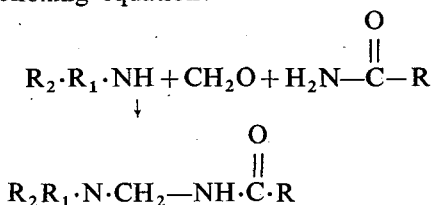
At the syntheses first we usually prepared the substituted benzoic acids, from these the adequate acid amides and with the obtained acid amides by MANNICH condensation the N-terciary-amoni-methyl-acidic amides.



Among our acid amides, but above all among the N-terciary-amoni-methyl-acidic amides many unknown compounds could be detected [10].

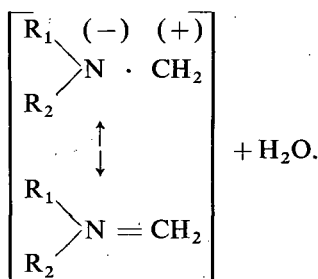
In the following we should like to concern ourselves with the MANNICH-typed condensation of acid amides. The first investigation with acid amides were carried out by EINHORN, and in his first publication on this subject he described a number of aminomethylated products of acid amides. He illustrated the proceeding reac-

tion by the following equation:



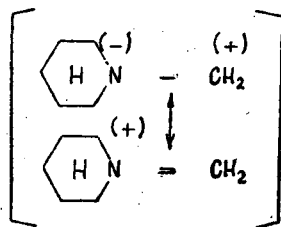
Later LIEBERMAN and WAGNER [12] as well as HELMANN and OPITZ [9] had been studying the mechanism of the MANNICH reaction [13], and they claimed that formaldehyde reacted first with resulting secondary amine components and oximethylamine losing water when propionated, and then transformed to a mesomer carbenium-imonium-ion.

This transformation was expected to be the primary agent of the MANNICH reaction, forming a nucleophyl reaction with an electrophyl condensating partner.
 $\text{R}_2\text{R}_1\text{NH} + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{R}_1\text{NCH}_2\text{OH} + \text{H}^{(+)}$

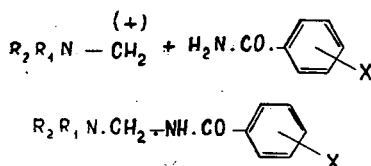


The carbenium — imonium ions formed in this way, are acting however in acidic medium only, and this N-oximethylamine was formed again in watery medium at pH 7.

In the case of piperidine the following carbenium-imonium ions are formed:



This ion-form will then react with the substituted acid amides,



and the N-piperidino-methyl-acid amides will be forming. Whereas the mentioned mechanism explains the phenomenon of the Mannich condensation, the reaction in alcalic medium cannot be so clearly elucidated.

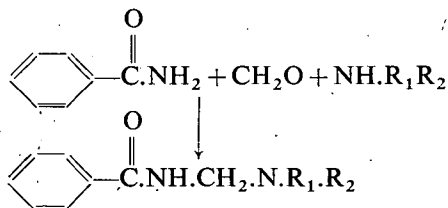
As already mentioned, the halogen substituted tertiary amino methyl-acid amides possess an intense antinicotinic activity (6), while the p-hydroxy-substitution leads to a new central spasmodic effect, and this may account for the 5—10-times stronger efficacy in the case of p-oxy-benzamido-methyl-piperidine-HCl compared with Metrazol (14).

With our later investigations we tried to throw light on the relation of effect and structure in the case of o-, p-, m-, oxy-benzamides.

The nitro substituent eliminated both effects of the above structures. Finally we should like to mention the possibility of rearrangement, which may take place parallel to the Mannich condensation of different oxibenzamides, but above all of the o-oxy-benzamides and possibly may account for the rather contrasting pharmacological effect of the oxy-benzamide-derivatives. When reacting o-oxybenzamides to Mannich condensation in acidic medium we could equally gain the expected o-oxy-benz-amido-methyl-piperidine and the o-oxy-2-benzamido-4-methyl-piperidine, and this latter structure may be rearranged to substituted di-oxy-diphenyl-methane upon the effect of heat (15). The effect divergent from pharmacological effect of the halogen-derivatives arising from the substitution of oxy may point to this phenomenon. The investigation of this problem is in progress.

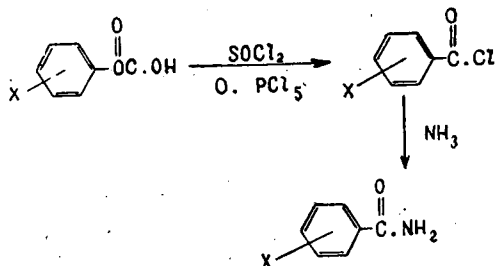
Experimental

As mentioned before, it was EINHORN (11) who first studied the Mannich condensation of the acid amides. The essential point of his method is that acid amides are reacted in methanol or ethanol with aqueous formaldehyde and piperidine.



Fundamentally we applied the some method too, but in some cases it has been modified, as described later.

Further we shall discuss the preparation of substituted acid amides as well. As a rule acid chloride was prepared from substituted acid and it was aminated with NH_4OH .



N-piperidino methylbenzamide was prepared from benzamide with EINHORN [11] method.

p-bromtoluene was prepared from *p*-toluidine with cuprobromide and sulphuric acid [16], while *p*-brombenzoic acid was prepared from *p*-bromtoluene by oxidation with aqueous KMnO_4 [17].

p-brombenzoylchloride was prepared from *p*-brombenzoic acid with SOCl_2 [18, 19].

p-brombenzamide, on the other hand, was prepared from *p*-brombenzoylchloride in abs. ether at constant cooling introducing NH_3 -gas.

N-piperidinomethyl-*p*-brombenzamide may be prepared from *p*-brombenzamide with MANNICH condensation. The exact way of preparation will be discussed later. The various *o*-, *m*-, *p*-halo-benzamides can be prepared through similar steps from adequate toluidines [16].

p-iodotoluene was likewise made from *p*-toluidine [16], then oxidized with KMnO_4 and thus the proper carbonic acid was gained.

p-iodobenzoic acidchloride was made from *p*-iodobenzoic acid with POCl_3 or SOCl_2 [19] and acid chloride was converted into acid amide with the aqueous solution of NH_4OH [19]. The halobenzamides won in this way were then carried into the MANNICH condensation.

p-tertiary-buthyltoluene was made with the method of BIALOBZENSKI [20], and was transformed into *p*-tertiary-buthylbenzoic acid by KMnO_4 oxidation [21].

While preparing β -indolylacetic acid [22] we obtained β -indolylacetamide as by-product. Recrystallizing the β -indolylacetic acid amide we came to the starting material used at the MANNICH condensation.

p-nitrobenzoic acidamide was obtained from *p*-nitrotoluene with aqueous KMnO_4 [23]; the starting material was then chlorinated and aminated.

Nicotinic acidamide was made from nicotinic acidchloride hydrochloride [25] with NH_4OH solution in aqueous methanol. This was furthered to MANNICH condensation [26].

The preparation of 4-methoxybenzoic acidamide started from 4-methoxybenzoic acid and carried out with the previously mentioned method [27].

α -, and β -naphthoic acidamides were prepared from α - and β -naphthonitril refluxed in ethanol in an alkaline solution [29].

Phenylacetic acidamides [30] were prepared from benzyl cyanide.

3,4-dimethoxyphenylacetic acidamides were made from 3,4-dimethoxyphenylacetoneitril with alkaline saponification [31].

Racemic mandelic acidamide was prepared from mandelic acid heated with PCl_5 and hydrolyzed with NH_4OH [32].

When preparing diphenylacetic acidamide we started out from diphenylacetic acid [33] from which diphenylacetic acidchloride [34], further diphenylacetic acidamide was formed [35].

2,4-phenoxiacetic acidchloride was made starting out from 2,4-phenoxiacetic acid, then aminating with NH_4OH .

The synthesis and the MANNICH condensation of this material will be discussed later.

α - and β -naphthaleneacetic acidamide was prepared from α - and β -naphthalene-

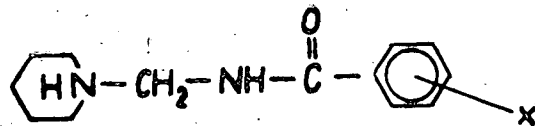


Table I.

X=	Summary form	M. W.	M. p.° C		Calculated %			Found %			Rel. anti-cotinic activity	Notes
			basis	hydrochloride	C	H	N	C	H	N		
H	C ₁₃ H ₁₈ ON ₂	218,1	138 — 39	181	70,06	8,29	12,83	70,30	8,15	12 — 63	1	
(o-OH)	C ₁₃ H ₁₈ O ₂ N ₂	234	95	171 — 72	66,67	7,69	11,69	66,59	7,65	11,90		spasmodic
o-Cl	C ₁₃ H ₁₇ ON ₂ Cl	252,5	186	165	61,80	6,77	11,07	61,93	7,10	11,30	0,5	
p-Cl	C ₁₃ H ₁₇ ON ₂ Cl	252,5	149,50	177	61,80	6,77	11,07	62,10	6,80	10,91	0,5	
o-Br	C ₁₃ H ₁₇ ON ₂ Br	297	200	180 — 81	52,51	5,77	9,42	52,40	5,70	9,63	0,25	
m-Br	C ₁₃ H ₁₇ ON ₂ Br	297	—	173 — 74	51,52	5,77	9,42	52,63	5,80	9,92	0,5	
p-Br	C ₁₃ H ₁₇ ON ₂ Br	297	153	184	52,51	5,77	9,42	52,21	5,40	9,45	0,4	
p-J	C ₁₃ H ₁₇ ON ₂ J	344	148	178	45,04	4,94	8,14	45,1	4,80	8,12	0,4	
p-terc. but.	C ₁₇ H ₂₆ ON ₂	274,2	160,61	184	73,25	9,56	10,02	73,10	9,45	10,30	2	
p-NO ₂	C ₁₃ H ₁₇ O ₃ N ₃	263,1	205	215	59,40	6,50	15,95	59,60	6,35	16,24	0,5	

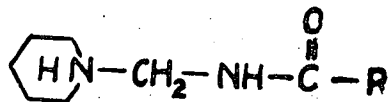

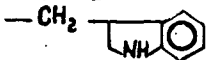
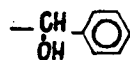
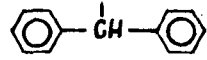
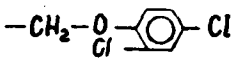
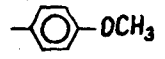
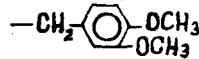
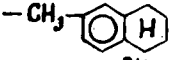
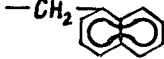
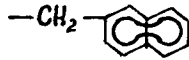



Table II.

- R =	Summary form	M. W.	M. p. °C		Calculated			Found %			Rel. antinocotijic activity	Notes
			basis	hydrochloride	C	H	N	C	H	N		
	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}_4$	308,1	151,5	202	50,62	5,19	18,18	50,45	9,36	18,26	0,3	
	$\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ON}_3$	279,16	169	170	70,90	7,77	15,52	71,13	7,91	15,30	0,4	
	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$	248,16	141	190	67,80	8,11	11,29	67,73	8,25	11,43	0,5	
	$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{ON}_2$	326,16	157	174	73,60	7,39	8,59	73,81	7,24	8,43	0,4	
	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$	316,94	110	195	53,05	5,72	8,83	52,80	5,93	8,95	—	local anaesthetic
	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$	248,16	137	162	67,80	8,11	11,28	67,50	8,43	10,97	—	
	$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_2$	292,16	oil	163	65,80	8,27	9,59	65,40	8,35	9,71	—	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{ON}_2$	286,2	—	160	75,60	9,16	9,78	75,40	9,12	9,85	1	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ON}_2$	282,17	169	178	76,75	7,83	9,93	76,77	7,99	9,81	0,3	
	$\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ON}_2$	282,17	140	169 — 71	76,75	7,83	9,93	76,45	7,91	10,12	1	
	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$	268,16	—	173	76,17	7,47	10,04	76,05	7,53	10,23	0,2	

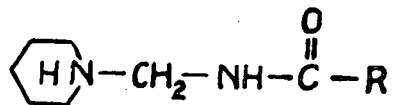








Table III.

- R =	Summary form	M. W.	M. p. °C		Calculated %			Found %			Rel. antinicotinic activity	Notes
			basis	hydrochloride	C	H	N	C	H	N		
	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ON}_2$	268,16	—	173	76,17	7,47	10,04	76,25	7,60	10,12	—	—
—CH=CH— 	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{ON}_2$	230,14	—	241	73,13	7,88	12,16	76,34	7,73	12,24	—	nicotine like activity
 $\text{—C(=O)—NH—CH}_2\text{N}$ 	$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4$	358,24	oil	227	67,05	8,39	15,62	67,20	8,40	15,65	—	curare like activity
$\text{—CH}_2\text{—}$ 	$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{ON}_2$	232,16	118--19	185	72,35	8,66	12,02	72,20	8,84	12,21	0,2	—
$\text{—(CH}_2\text{)}_{16}\text{—CH}_3$	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{ON}_2$	380,38	—	128	75,02	12,57	7,30	75,10	12,63	7,20	0,3	—
	$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_3$	219,13	—	165	66,00	7,92	19,32	66,28	8,11	19,20		

acetic acid; first we made acidchloride with PCl_5 , then acidamide with concentrated NH_4OH solution in the case of β -naphthaleneacetic acidamide [36]; naphthalene acetonitril, however, was transformed to acidamide with cc. HCl at 40°C .

The 5,6,7,8-tetrahydro- β -naphthaleneacetic acidamide was made from 5,6,7,8-tetrahydro- β -acetonitril with cc. HCl at 25°C . [38].

Terephtalic acidamide was made from terephtalic acid; it was first chlorinated at 40°C with PCl_5 [39], then converted to acidamide with aqueous ammonia [40].

Cinnamic acidamide was made from cinnamic acid with NH_3 , then refluxed for 3 hours at 150°C [41].

Stearic acidamide was prepared by forming stearic acid chloride with PCl_5 from stearic acid [42], then transformed with NH_4OH into amide [43].

In the following we wish to give some typical examples on the MANNICH condensation made with acidamides, but the physical data and analysis of the basis and hydrochlorides are given in table I—III.

In connection with the condensations first we should like to describe one or two typical instances, further we want to speak about the cases in which the condensation was not performed with the usual method of the MANNICH condensation, either pH of the medium or the applied circumstances being different.

The next example is a very typical one:

N-piperidinomethyl-p-brombenzamide. 5,7 gr p-brombenzamide [19] and 2,29 gr piperidine was dissolved in 15 ml abs. ethanol and the solution of 2,45 gr 38% aqueous formaldehyde. Refluxed for 4 hrs. at 145°C . The hot solution was filtered and evaporated in vacuo (5,8 gr). The gained crystalline residue was twice recrystallized from ethanol, HCl in abs. ethanol M. p.: 153°C . The hydrochloride of the basis was prepared, with m. p.: 184°C . (The data of the analysis are shown in table I.)

N-piperidino-methyl-p-iodobenzamide. Warm 6,8 gr. p-iodobenzamide (16) and 2,38 gr piperidine was dissolved in 30 ml dioxane, then 3 ml 5% NaOH solution and 2,4 gr 38% formaldehyde was added. The mixture was refluxed on water bath for 20 minutes, the hot solution filtered and distilled water added until opalescence began. For some hours it was left at room temperature and the crystals filtered. M. p.: 148°C .

Hydrochloride was made from the basis gained with abs. etheric HCl . M. p.: 178°C (Table I.)

2,4-dichlorophenoxyacetic acidchloride. 40 ml freshly distilled SOCl_2 was added to 20 gr 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. The won solution was heated for 2 hours on water bath. After cooling, the collected precipitate was filtered, the excess of SOCl_2 distilled at decreased pressure and the residue fractionately distilled. The b. p. of 2,4-dichlorophenoxyacetic acidchloride is 122°C . (2 mm of mercury.)

2,4-dichlorophenoxyacetic acidamide. 70 ml cc. NH_3 solution was added to 2,4-dichlorophenoxyacetic acidchloride at constant stirring and cooling. The formed acetic acidamide segregated as a precipitate. The precipitate was filtered, made ion-free by washing with distilled water, and the obtained raw product was many times recrystallized from ethanol. M. p. 159°C . Calculated: N: 6,3 found: N: 6,25.

N-piperidionomethyl-2,4-dichlorophenoxyacetic acidamide. On heating 1,95 gr piperidine 5 gr. 2,4-dichlorophenoxyacetic acidamide was dissolved in 40 ml abs.

ethanol and 1,9 gr 38% formaldehyde added to the warm solution, then refluxed for 10 hrs on water bath, filtered and kept in an ice box for 24 hrs. The crystals were filtered out. M. p.: 110° C. (Table II.) The bases dissolved in abs. ethanol and the hydrochloride was obtained when treated with the calculated amount of HCl in abs. ethanol. M. p.: 195° C. (Table II).

N,N'-dipiperidinomethylterphtalic acidamide. The mixture of 5 gr terephtalic acidamide (40), 5,2 gr piperidine, 5 gr 38% formaldehyde and 30 ml abs. ethanol was refluxed on water bath for 3 hours. The solution was filtered, then the solvent distilled at decreased pressure. A viscous substance remained, which was then transformed into hydrochloride in abs. etheric hydrochloric acid, isolated, recrystallized from acetone. M. p.: 270° C. (Table II).

* * *

Our sincere thanks are due to our skilled technical assistant, Mr. J. FÜLÖP, and our Analytical Laboratory for the analyses. The investigations were supported by *Gedeon Richter Pharmaceutical Factory, Budapest*.

References

- [1] *Matkovics, B., S. Földeák, J. Pórszász: Acta Phys. et Chem. Szeged, 6, 80–86 (1959).*
- [2] *Matkovics, B., S. Földeák, J. Pórszász: Acta Phys. et Chem. Szeged, 7, 60–65 (1961).*
- [3] *Pórszász, J., S. Földeák, B. Matkovics, T. Barankay, K. Gibiszer—Pórszász: Acta Physiol. Hung., 19, 235–258 (1961).*
- [4] *Földeák, S., B. Matkovics, J. Pórszász: Acta Phys. et Chem. Szeged, 6, 102–104 (1959).*
- [5] *Földeák, S., B. Matkovics, J. Pórszász: Acta Phys. et Chem. Szeged, 6, 105–108 (1959).*
- [6] *Pórszász, J., B. Matkovics, S. Földeák: Angew. Chem., 72, 635 (1960).*
- [7] *Löfgren, N., A. Stoffel: Acta Chem. Scand., 13, 1585–1606 (1959).*
Löfgren, N.: Dissertation Stockholm (1948).
- [8] *Rowe, R. P.: Diseases of Nerv. Syst., Suppl., Vol. XX, No 8., 1–5, August 1959.*
- [9] *Hellmann, H., G. Opitz: Angew. Chem., 68, 265–272 (1956).*
- [10] *Földeák, S., B. Matkovics, J. Pórszász: Ung. Pat., 148.660 (Ch. Ztbl., 132, 18.417 (1961)).*
- [11] *Einhorn, A.: Ann., 343, 207–310 (1905).*
- [12] *Lieberman, S. V., E. C. Wagner: J. Org. Chemistry, 14, 1001–1012 (1949).*
- [13] *Blicke, F. F.: Org. Reactions (John Wiley Sons, Inc., New York, 1942), Vol. I., 303–341.*
- [14] *Földeák, S., B. Matkovics, J. Pórszász: Acta Physiol. Hung., Suppl. 18, 87–88, (1961).*
- [15] *Auwers, K., A. Dombrowski: Ann., 344, 280–299 (1906).*
- [16] *Vogel, A. I.: Practical Organic Chemistry, 578–79 p, Longmans, Green and Co., London, (1954).*
- [17] *Org. Synth., Coll. Vol. I, 135 p., John Wiley and Sonc. Co. Inc., New York.*
- [18] *Hübner, H.: Ann., 222, 166–203 (1884).*
- [19] *Meyer, H.: Monatsh., 22, 777–802 (1901).*
- [20] *Bialobrenski, M.: Chem. Ber., 30, 1773–1776 (1897).*
- [21] *Larner, B. W., A. T. Peters: J. Chem. Soc. 1952, 680–686.*
- [22] *Kovács Ö., M. Halmos, B. Matkovics, F. Uresch, I. Tömösközi: „Synthesis of β -indolylicetic acid”. Industrial Prescription, (1957) (in Hungarian).*
- [23] *Michael, Th. H. Norton.: Chem. Ber., 10, 580–583 (1877).*
- [24] *Berend, L., F. Heymann: J. prakt. Chem. 65, (2) 290–294 (1902).*
Muretow: Ztschr. für Chem., 1870, 641.
- [25] *Spath, E., H. Spitzer: Chem Ber., 59, 1477–1486 (1926).*
- [26] *Matkovics, B., S. Földeák, A. Konsanszky: Enzymologia, 23, 314–316 (1961).*
- [27] *Meyer, H.: Monatsh., 22, 415–422 (1901).*
- [28] *Hartmann, O.: J. prakt. Chem., 16, (2), 50–59 (1877).*
- [29] *West, B. L.: J. Amer. Chem. Soc., 42, 1656–1669 (1920).*
- [30] *Org. Synth., 32, 92–95 (1952).*

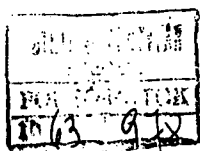
- [31] Kaufmann, A., H. Müller: Chem. Ber., 51, 127—130 (1918).
 [32] Kenzie, A. Mc., A. W. Clough: J. Chem. Soc., 93, 811—825 (1908).
 [33] Org. Synth. Col. Vol. I, 224—225 (1941).
 [34] Kligemann, F.: Ann., 175, 83—89 (1893).
 [35] Reid, Wm. B. Jr., J. H. Hunter: J. Amer. Chem. Soc., 70, 3515 (1948).
 [36] Newman, M. S.: J. Org. Chem., 9, 518—528 (1944).
 [37] Cloke, J. B., Th. S. Leary: J. Amer. Chem. Soc., 67, 1249—1251 (1945).
 [38] Wenner, W.: J. Org. Chem., 15, 548—551 (1950).
 [39] Berend, L., P. Herms: J. prakt. Chem., 74 (2), 112—141 (1906).
 [40] De La Rue, H. Müller: Ann., 121, 90.
 [41] Posner, Th.: 38, 2316—2325 (1905).
 [42] Krafft, F., I. Bürger: Chem. Ber., 17, 1378—1380 (1884).
 [43] Aschan, O.: Chem. Ber., 31, 2344—2350 (1898).

ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИМИ И ХИМИЧЕСКИМИ
 СТРОЕНИЯМИ ВЕЩЕСТВ, ДЕЙСТВУЮЩИХ НА ЦЕНТРАЛЬНЫЙ
 НЕРВНЫЙ МОЗГ

III. СИНТЕЗ ТЕРЦИРАМИНОВЫХ-АЦИЛАМИДОВ

Ш. Фельдеак, Б. Маткович и И. Порсас

После синтетических и фармакологических исследований терциераминэфиров, тиоэфиров, насыщенных и ненасыщенных аминопропенов, были синтезированы различные замещенные производные терциераминовых-ациламидов. И в настоящих исследованиях наблюдалось, что действие на центральный нервный мозг, в большом размере, зависит от строения. Из терциераминовых-ациламидов были сделаны, главным образом, на фенильной группе, различные, замещенные производные галогеном. Зависимости от положения галогена, изученные вещества показывали большую разницу в интенсивности. Кроме того были сделаны бензокси- и нитро-соединения. Из ациламидов Р-галофениловые производные показывали самое интенсивное антнникотинное действие.



INDEX

<i>V. Maráz</i> : Theoretical treatment of binuclear complex compounds	3
<i>L. Szöllösy</i> : Über die Fremdlösung in lumineszierenden Farbstofflösungen	8
<i>J. Hevesi</i> : On the relative yield and the degree of polarization of viscous fluorescent solutions quenched by KJ	16
<i>L. Szalay</i> und <i>B. Sárkány</i> : Zur Frage der Wirkungssphäre in den auf die Konzentrationsdepolarisation des Fluoreszenzlichtes bezüglichen Theorien	25
<i>L. Gombay</i> , <i>J. Gyulai</i> , <i>J. Kispéter</i> und <i>J. Lang</i> : Über die elektrischen Eigenschaften von bromierten Selen mit Thallium-Zusatz	30
<i>J. Balog</i> : Untersuchung der Fe(III)-Komplexe aromatischer Schiff-Basen. II.....	46
<i>M. T. Beck</i> : Complex formation and reactivity	62
<i>M. Bartók</i> : Investigations in the field of ethers. II. Study on the oxidation-reduction transformation of benzyl alcohol and dibenzyl ether in vapour-phase	69
<i>Gy. Sipos</i> und <i>R. Szabó</i> : Über die Darzens-Kondensation von Nitro-hydroxy-phenacyl-bromiden. I	84
<i>S. Földeák</i> , <i>B. Matkovics</i> und <i>J. Pórszász</i> : An investigation of the connection between physiological activity and chemical structure of new drugs acting on the central nervous system	88

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.
„ „ „ „ „ Tom. II,	Fasc. 1—4, 1956.
„ „ „ „ „ Tom. III,	Fasc. 1—4, 1957.
„ „ „ „ „ Tom. IV,	Fasc. 1—2, 1958.
„ „ „ „ „ Tom. IV,	Fasc. 3—4, 1958.
„ „ „ „ „ Tom. V,	Fasc. 1—2, 1959.
„ „ „ „ „ Tom. V,	Fasc. 3—4, 1959.
„ „ „ „ „ Tom. VI,	Fasc. 1—4, 1960.
„ „ „ „ „ Tom. VII,	Fasc. 1—2, 1961.
„ „ „ „ „ Tom. VII,	Fasc. 3—4, 1961.

A kiadásért felelős: Budó Ágoston
1962

A kézirat nyomdába érkezett: 1962. május. — Megjelenés: szeptember
Példányszám: 500 Ábrák száma: 43 Terjedelem: 8,75(A/5) iv

Készült monó szedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 A szabványok szerint

Szegedi Nyomda Vállalat 61—2185