

1372

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

1967 JAN 13

TOMUS XII

FASCICULI 3-4



SZEGED, HUNGARIA
1966



ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XII

FASCICULI 3-4

SZEGED, HUNGARIA

1966

Adiuvantibus

D. GÁL, J. I. HORVÁTH, K. KOVÁCS, F. MÁRTA, GY. SIPOS,
Z. G. SZABÓ et F. SZÁNTÓ

redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis de
Attila József nominatae

Editionem curant

J. GYULAI, M. HALMOS et I. GALIBA

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

A szerkesztőbizottság tagjai:

GÁL D., HORVÁTH J. I., KOVÁCS K., MÁRTA F., SIPOS GY.,
SZABÓ Z. G. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Szerkesztőbizottsági titkárok:

GYULAI J., HALMOS M. és GALIBA I.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ СПЕКТРАМИ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

И. КЕЧКЕМЕТИ, Л. КОЗМА И Я. ХЕВЕШИ

Кафедра экспериментальной физики университета имени Аттилы Йожефа,
г. Сегед

(Поступило в редакцию 15-ого мая 1966 г.)

Справедливость соотношения Степанова о связи спектров поглощения и флуоресценции проверена многими авторами. Ряд опытов доказал необходимость ввода понятия эффективной температуры возбужденных молекул. Связь спектров лучше выражена модифицированной формулой, содержащей в себе и квантовый выход. Но и эта формула справедлива только при выполнении определенных условий. В настоящей работе приводим описание опытов проверки этой формулы и вместе с тем с помощью наглядных моделей выводим зависимость эффективной температуры молекул от различных факторов.

§ 1. Введение

При исследовании законов люминесценции большое внимание обращено на установление связи между законами неравновесного люминесцентного и равновесного температурного излучений прежде всего в целях выяснения связи между спектрами поглощения и излучения люминесцирующих систем. Первые исследования по этой теме имели главным образом феноменологический характер (Стокс [1], Ломмель [2], Вавилов [3], Левшин [4]), к ним же относятся квантовомеханические доводы Блохинцева [5], в которых он доказывал, что закон зеркальной симметрии Лёвшина требует модифицирования.

В настоящей работе приводим описание ряда исследований, проведенных в Институте экспериментальной физики сегедского Университета по вышеуказанным вопросам.

В описании используем „вероятностный метод“ Эйнштейна, который, — как показали Степанов и Грибковский [6], — может быть успешно применен для объяснения процессов люминесценции. При обсуждении наших экспериментальных результатов использовались модели, с помощью которых указываем связь установленных нами законов излучения с другими процессами, происходящими внутри исследованных систем.

§ 2. Исследования Степанова для связи спектров поглощения и флуоресценции

Степанов [7] предполагал, что а) за короткое время τ жизни возбужденного состояния происходит равновесное распределение возбужденных люминесцентных молекул по колебательным уровням, определяемое температурой системы, и б) вероятность оптических переходов между колеба-

тельными уровнями основного состояния пренебрегаема по сравнению с вероятностью переходов между колебательными уровнями возбуждённого и основного состояний. По Степанову, если выполняются эти условия, то $f_e(\nu)$ — распределение мощности люминесценции по частотам — можно представить равенством:

$$f_e(\nu) = C(T)k(\nu)\nu^3 \exp(-h\nu/kT), \quad [= C(T)W_e^T(\nu)] \quad (1)$$

где h и k — постоянные Планка и Больцмана, $C(T)$ — постоянная, зависящая от температуры, $k(\nu)$ — коэффициент поглощения исследованной системы. Из равенства (1) видно, что между спектром люминесценции ($f_e(\nu)$) и спектром теплового излучения ($W_e^T(\nu)$) существует пропорциональность.

Если выражение (1) справедливо, то оно имеет важное практическое значение, так как, зная один из спектров $f_e(\nu)$ или $k(\nu)$, определяется расчётом другой.

Степанов и другие авторы считают универсальным соотношение (1), и по их мнению, оно справедливо для каждой конденсированной системы, где устанавливаются условия а) и б). Приблизительное выполнение предположений а) и б) можно ожидать, например, у растворённых молекул и даже в газах сложных молекул.

§ 3. Экспериментальные исследования проверки соотношения Степанова

Соотношение Степанова (1) впервые проверил Аленцев [8] на флуоресцирующих растворах. Он доказал, что в большинстве случаев, зная спектры $f_e(\nu)$ и $k(\nu)$, можно определить — хотя бы приблизительно — температуру T системы из наклона по диаграмме функции $F(\nu)$:

$$F(\nu) \equiv 3 \ln \nu - \ln f_e(\nu) + \ln k(\nu) = \frac{h\nu}{kT} + \text{const}, \quad (2)$$

которая получена из (1), и линейна по частотам ν . Однако температура T^* , вычисленная по формуле, оказалась больше температуры раствора T . Например, в большинстве случаев Аленцев получил $T^* = 500 - 600$ °К для $T \approx 300$ °К. Он объяснял эти опыты ($T^* > T$) тем, что часть поглощаемой энергии, в противоречие вышеупомянутого условия а) Степанова, вызывает распределение молекул в возбужденном состоянии по температуре $T^*(> T)$, так как миграция этой энергии в среду не устанавливается полностью за время возбуждённого состояния.

Позже Аленцев и Пахомычева [9] на растворах флуоресцеина доказали, что учёт реабсорпции и вторичной флуоресценции оказывает большое влияние на наклон диаграммы функции $F(\nu)$. Из соотношения (2) с учётом влияния вторичного поглощения получилось $T^* \approx T$, и из этого опыта пришли к выводу, что в растворах флуоресцеина условие а) Степанова выполняется.

Аленцев и Пахомычева [10] в ряде дальнейших исследований доказали, что неравенство $T^* \neq T$ справедливо в том случае, если в растворе находятся разнообразные поглощающие — быть может и люминесцирующие — центры (например, ионы или димеры и мономеры). По их мнению причина экспери-

ментального результата $T^* > T$ связана с некоторыми „внешними” процессами, происходящими за пределами молекул, то есть процессами, не происходящими между люминесценцирующими молекулами и средой. Кравцов и Рубинов [11] на основании этого предположения попробовали создать связь между $\Delta T = (T^* - T)$, коэффициентом поглощения $k(\nu)$ и концентрацией постороннего вещества (c_M), присутствующего в растворе и определяемого из данной связи.

Справедливость соотношения (1) много раз исследовалась на флуоресценции газов. Непорент [12] ещё раньше доказывал, что в газовом состоянии возбужденные молекулы на колебательных уровнях, в зависимости от частоты возбуждающих квантов, распределяются по температуре, большей T . В то же время спектр флуоресценции, квантовый выход и длительность возбужденного состояния зависят от частоты возбуждающего света. По результатам Борисевича и Грузинского [13] ΔT , как функция частоты возбуждающего света, практически равна нулю при частоте ν_0 чисто электронного перехода; при больших частотах $\Delta T > 0$, а при меньших $\Delta T < 0$. Таким образом, определили частоту чисто электронного перехода. Толкачев и Борисевич [14] в парах 1-аминоантрахинона и трёх разных производных фталимида, а Грузинский и Борисевич [15] в парах нескольких ароматических соединений установили, что (1) справедливо, если температуру T заменить расчетной температурой T^* . Авторы двух последних работ указывают на то, что при определении температуры T_M , которая соответствует температуре возбужденных молекул системы с температурой T , правильно поступим, если полученную из (2) температуру T^* температурой „нулевого приближения” T_{M0} будем считать. Измеряя при этой T_{M0} температуре $k(\nu)$, из (2) получаем первую приближённую температуру T_{M1} . Продолжая этот метод до $T_{M, n-1} \approx T_{M, n}$, получаем действительную температуру T_M . Авторы работы [13] доказывают также и то, что на основе зависимости $\Delta T(\nu_{\text{возб}})$ может быть определена колебательная теплоёмкость ($c_{\text{кол}}$) молекул по формуле

$$c_{\text{кол}} = \frac{h(\nu_{\text{возд}} - \nu_0)}{\Delta T} \quad (3)$$

Полученные таким образом колебательные теплоёмкости дают хорошие совпадения с теплоёмкостями, полученными другими методами. Подобные исследования описывает и Борисевич [16]. (Борисевич в этой работе излагает своё мнение о том, что из хода функции $F(\nu)$ можно доказывать несправедливость закона Вавилова.) Выполнение соотношения Степанова в парах подтверждают дальнейшие исследования Борисевича и его сотрудников [17], на основании опытов на двух производных фталимидов; при этих измерениях исследовались и растворы. В работах [16], [17] изучались также проблемы причин отклонения от равенства (1) при антистоксовом возбуждении. Стивенс исследовал [18] способы передачи энергии $\Delta E = h(\nu_{\text{возб}} - \nu_0)$, соответствующей соотношению (3), возбужденных молекул β -нафталимина в газах парафинов.

Соотношение Степанова в растворах и парах многократно изучалось, в твёрдых же системах, напротив, едва подвергалось исследованию. Причиной этого может быть то, что в большинстве случаев в твёрдых люминофорах (например, у тех, где излучение имеет рекомбинационный характер)

условия, необходимые для выполнения соотношения Степанова, по всей вероятности, являются не выполнимыми. По исследованиям Рязановой, Павлиной и Фадеевой [19], проведенным в кристаллических системах, $F(\nu)$ линейна и полученная $\Delta T \approx 50-80$ °С. Лендваи [20] попробовал использовать (1) для объяснения строения сложных эмиссионных спектров слоёных фосфоров $Al_2O_3 \cdot H_2O$, активированных флуоресцием. При этом предполагал, что спектр люминесценции является суперпозицией основных полос, отдельно определяемых соотношением (1). В таких системах на отдельных полосах температуры T_i^* могут отличаться друг от друга, поэтому расчеты не были однозначны.

Исследуя зависимость спектров поглощения и люминесценции от температуры, Пикулик и Гладченко [21] доказали выполнение соотношения (1). Использованием экспериментальных результатов, полученных при комнатной температуре, по формуле (1) были вычислены спектры, относящиеся к более высокому и более низкому температурам; последние значительно отличаются от измеренных спектров. Пикулик и Гладченко исследовали также зависимость спектра люминесценции от частоты возбуждающего света, но такая зависимость не имела места в исследуемых ими системах. Это противоречит тому предположению, что за время τ не устанавливается тепловое равновесие между молекулами и средой, которым объясняли существование ΔT .

По опытам Умрейко [22] у девяти из десяти исследуемых ураниловых соединений вычисленная температура T^* совпадает с температурой T системы. Из этого он сделал вывод о том, что распределение молекул на колебательных уровнях возбуждённого состояния соответствует температуре T систем. (Один отклоняющийся результат — полученный в ураниловом стекле — он объяснял экспериментальными ошибками.)

Непорент [23], критически изучая теорию Степанова, вместо соотношения (1) вывел новое уравнение, имеющее следующий вид:

$$\frac{f_q(\nu)}{\varepsilon(\nu)} = C \frac{\tau}{\eta_m} \nu^2 \exp[-h(\nu - \nu_0)/kT], \quad \left(C = \frac{8\pi \cdot 10^3 \ln 10}{L \cdot c^2} \right) \quad (4)$$

где $f_q(\nu)$ — нормированный квантовый спектр флуоресценции, η_m — максимальное значение квантового выхода, c — скорость распространения света, L — постоянная Люшмидта, $\varepsilon(\nu)$ коэффициент экстинкции.

Соотношение Степанова (1) проверялось экспериментально многими авторами, в то время, как более точная зависимость (4) Непорента, оставалась едва ли известной в литературе.

Вышеуказанные замечания по соотношениям (1) и (4) требуют критического разбора соображений Степанова и Непорента.

§ 4. Модификация соотношения Степанова

Легко понять, что в практике для большинства использованных люминесцирующих систем не справедливо соотношение Степанова (1) даже в том случае, если и выполняются указанные выше необходимые два условия соотношения. Выполнение этих условий не достаточно, например, в том случае, если сам растворитель сильно поглощает свет, или если раствор содержит

несколько растворенных веществ. Кечкемети, Домби и Хорваи [24] модифицировали соотношение Степанова некоторыми, частью новыми условиями точнее определяя свойство исследованных систем. Ниже приводим краткое описание этих исследований.

Допустим, что исследуемая изотропная система содержит однородные люминесцирующие молекулы и что её поглощение (согласно закону Бера—Ламберта) вызывают полностью люминесцирующие молекулы (например, растворитель не поглощает). Далее допустим, что для характеризования основного и возбуждённого энергетических соотношений применимы термы системы, предложенные Степановым; и переходы между уровнями этой системы выполняются по принципу микроскопической обратимости.

В случае выполнения этих условий оптические переходы с частотой ν , из интервала $E_1, E_1 + dE$ основного состояния в интервал $E_2, E_2 + dE$ возбуждённого состояния за время dt определяется следующим выражением:

$$g(E_1) \exp(-E_1/kT) B(E_1, E_2) \mu_\nu dE = g(E_2) \exp(-E_2/kT) A(E_2, E_1) dE. \quad (5)$$

В (5) μ_ν — спектральная плотность энергии чёрного излучения, $g(E_i)$ — статистический вес энергетического интервала $(E_i, E_i + dE)$; $B(E_1, E_2)$, $A(E_2, E_1)$ — постоянные Эйнштейна поглощающих и спонтанно излучающих переходов с уровней E_1 на E_2 и наоборот. В уравнении (5) пренебрегалась вероятность вынужденных переходов по сравнению с самопроизвольными переходами. Обычно это условие выполняется в случае молекулярной люминесценции.

Разложим функцию $g(E)$ на сумму $g'(E) + g''(E)$ так, что $g'(E)$ — статистический вес основного, а $g''(E)$ — возбуждённого состояний. Подобным же образом введём постоянные Эйнштейна $B'(E_1, E_2)$, $A'(E_2, E_1)$ переходов между колебательными уровнями основного, и $B''(E_1, E_2)$, $A''(E_2, E_1)$ — переходов между колебательными уровнями основного и возбуждённого состояний. Используя эти величины, выражение (5) можно написать в следующем виде:

$$g(E_1) \exp(-E_1/kT) B'(E_1, E_2) \mu_\nu dE = g'(E_2) \exp(-E_2/kT) A'(E_2, E_1) dE, \quad (6a-б)$$

$$g(E_1) \exp(-E_1/kT) B''(E_1, E_2) \mu_\nu dE = g''(E_2) \exp(-E_2/kT) A''(E_2, E_1) dE.$$

Умножая (5) и (6a-б) на N — концентрацию люминесцирующих центров — и интегрируя по энергии E , получим для числа переходов, происходящих в единице объёма, следующее уравнение:

$$\mu_\nu \overline{B(\nu)} = \overline{A(\nu)}, \quad \mu_\nu \overline{B''(\nu)} = \overline{A''(\nu)}, \quad \mu_\nu \overline{B''(\nu)} = \overline{A''(\nu)}, \quad (7a-в)$$

где, например $\overline{B(\nu)} = N \int_0^\infty g(E) \exp(-E/kT) B(E, E + h\nu) dE$, и $\overline{B(\nu)} = \overline{B'(\nu)} + \overline{B''(\nu)}$, $\overline{A(\nu)} = \overline{A'(\nu)} + \overline{A''(\nu)}$. С этими величинами эмиссионный и абсорбционный коэффициенты Планка, E_ν , α_ν связаны уравнением

$$E(\nu) = \frac{A(\nu) h\nu}{8\pi} \quad \text{и} \quad \alpha(\nu) = \frac{B(\nu) h\nu}{c}. \quad (8a-б)$$

Подобным образом определяются величины $\varepsilon' = A'(v)k\nu/8\pi$, ε'' , α' и α'' . На основе равенства (7а-в) закон Кирхгофа можно написать в следующем виде:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha_\nu} = \frac{\varepsilon'_\nu}{\alpha'_\nu} = \frac{\varepsilon''_\nu}{\alpha''_\nu}, \quad (9а-в)$$

где $\mathfrak{R}_\nu = (n^2/c^2) h\nu^3 \exp(-h\nu/kT)$ — специфическая интенсивность излучения чёрного тела (в пределах оптической области частот и при комнатной температуре). ($\alpha_\nu \equiv k(\nu)$), а ε_ν является пропорционален $W_e^T(\nu)$.

Далее предполагаем, что при возбуждении люминесценции переходы, происходящие между колебательными уровнями основного состояния, неактивные; к возбуждению приводят только переходы, происходящие между колебательными уровнями основного и возбужденного состояний. В этом случае, возбуждая частотой ν , относительный квантовый выход имеет следующий вид:

$$\eta^*(\nu) = \frac{\alpha''_\nu}{\alpha_\nu} = \frac{k_{\text{акт}}(\nu)}{k(\nu)}. \quad (10)$$

Спектр люминесценции $f_e(\nu)$ и спектр $\varepsilon''(\nu)$ пропорциональны друг другу при выполнении условия а) Степанова. Из (9в) $\mathfrak{R}_\nu = \text{const } f_e(\nu)/\alpha''_\nu(\nu)$. Из этого равенства и из (10) следует связь спектров люминесценции $f_e(\nu)$ и поглощения $k(\nu)$:

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = D(T)\eta^*(\nu)n^2(\nu)v^3 \exp(-h\nu/kT), \quad (11)$$

где $D(T)$ постоянная, независящая от частоты, $n(\nu)$ — показатель преломления исследованной системы. При $\eta(\nu) = \text{const}$ и $n(\nu) = \text{const}$, иначе говоря, в той области перекрытия спектров, где антистоксовое падение квантового выхода незначительное, соотношение (11) переходит в (1). Учитывая закон Кирхгофа и (10), соотношение (11) можно представить в виде:

$$\eta(\nu) = \text{const} \frac{f_e(\nu)}{W_e^T(\nu)}. \quad (12)$$

Из (12), используя измеряемые спектры, легко определить ход функции квантового выхода.

В работе [24] показано, что вместо уравнения Непорента (4) правильно соотношение

$$\frac{f_e(\nu)}{k(\nu)} = \frac{8\pi n^2}{c^2} \frac{\tau}{\eta_m^2} \frac{\eta(\nu)}{Lc_m} \nu^2 \exp[-h(\nu - \nu_0)/kT], \quad (13)$$

однако только в том случае, когда кроме вышеуказанных условий выполняется и закон зеркальной симметрии. Легко видеть, что выражения (13) и (11) дают одну и ту же связь спектров как (11), но в (13) не играет роль неизвестная постоянная.

§ 5. Новейшие экспериментальные исследования для проверки оригинальной и модифицированной формулы Степанова

В сегедском физическом институте проводился ряд экспериментальных исследований в жидких растворах органических красителей для проверки соотношений (1) и (11), дающих связь спектров, и получить справку о причинах отклонений от формул. Были использованы методы, разработанные в [25], [26]. Исследованные вещества были тщательно очищены. По измеряемым данным были определены действительные характеристики люминесценции, учитывая реабсорбцию и вторичную люминесценцию по [27] и [28].

а) Выполнение соотношения Степанова (1) в растворах флуоресцеина, триафлавина, родамина В и эозина исследовалось в [24]. Функция $F(\nu)$ оказалась линейной в той области спектра, где $\eta(\nu) = const$, а температура

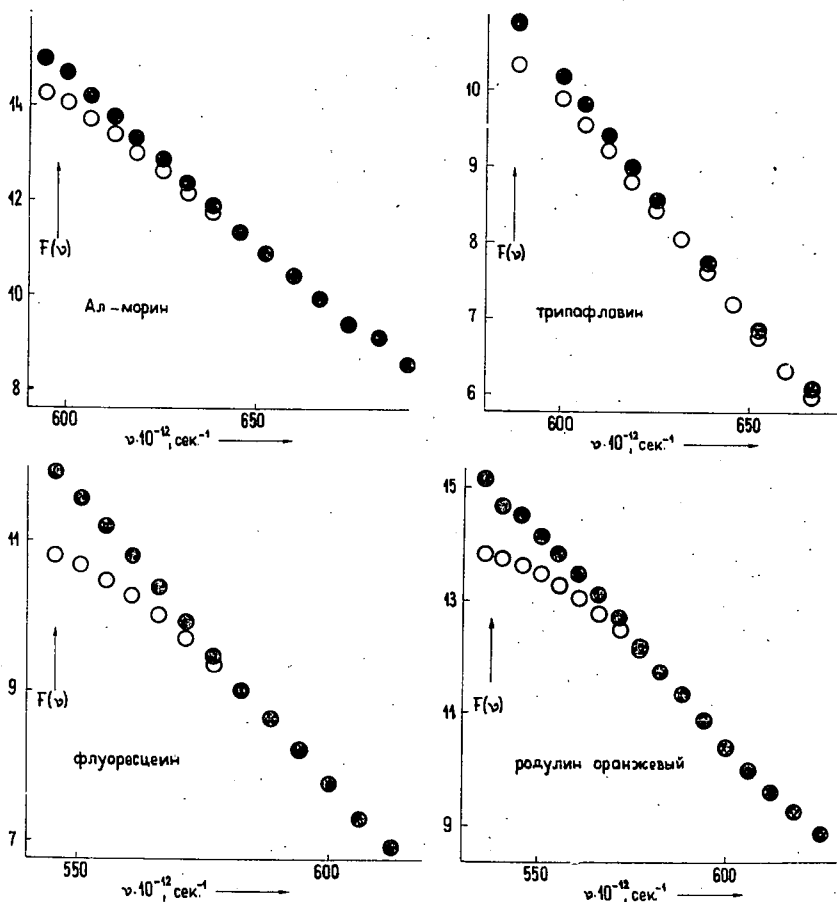


Рис. 1.

T^* , вычисленная из наклона кривой, в случае флуоресценции $T^* \approx T$, а в случае остальных веществ заметно отличалась от температуры T раствора. Те же самые результаты повторились в исследованиях Козма [29]. Кроме исследованных красителей, в [24], у растворов эскулина, Al-морина, родулина оранжевого, эритрозина и розы бенгальской автор показал линейный ход функции $F(\nu)$ в области перекрытия спектров, однако при меньших частотах последняя отклоняется от линейного хода. Расчётные температуры T^* в каждом случае больше, чем T . Значения $\Delta T = T^* - T$ не оказались зависящими от спектрального расположения полос люминесценции. Измеряя квантовый выход $\eta(\nu)$ растворов триафлавина, родулина оранжевого, флуоресцеина и Al-морина Козма, Хевеши и Хорваи [30] исследовали выполнение (11). На рис. 1 изображены функции $F(\nu)$ (○○○) и $F_1(\nu) = F(\nu) - \ln \eta(\nu)$ (●●●) полученные из (11). На рисунке видно, что $F_1(\nu)$ линейна в антистоксовой области спектра, и при больших частотах обе кривые совпадают. Это значит, что (11) выполняется в более широком интервале частоты, чем (1), а значения вычисленной температуры T^* совпадают. С другой стороны, раньше полученный опыт $\Delta T > 0$ не объясняется тем, что в (1) не учитывали $\eta(\nu)$. Козма [31] использованием спектров поглощения и люминесценции и функции квантового выхода $\eta(\nu)$ уранилового стекла показывал такое же отклонение $F(\nu)$ от $F_1(\nu)$. Ход функции $F(\nu)$ для водного раствора уранилсульфата был линейным только в стоксовой области спектра. В случае уранилового стекла и уранилсульфата значения вычисленных температур T^* практически совпадают со значением

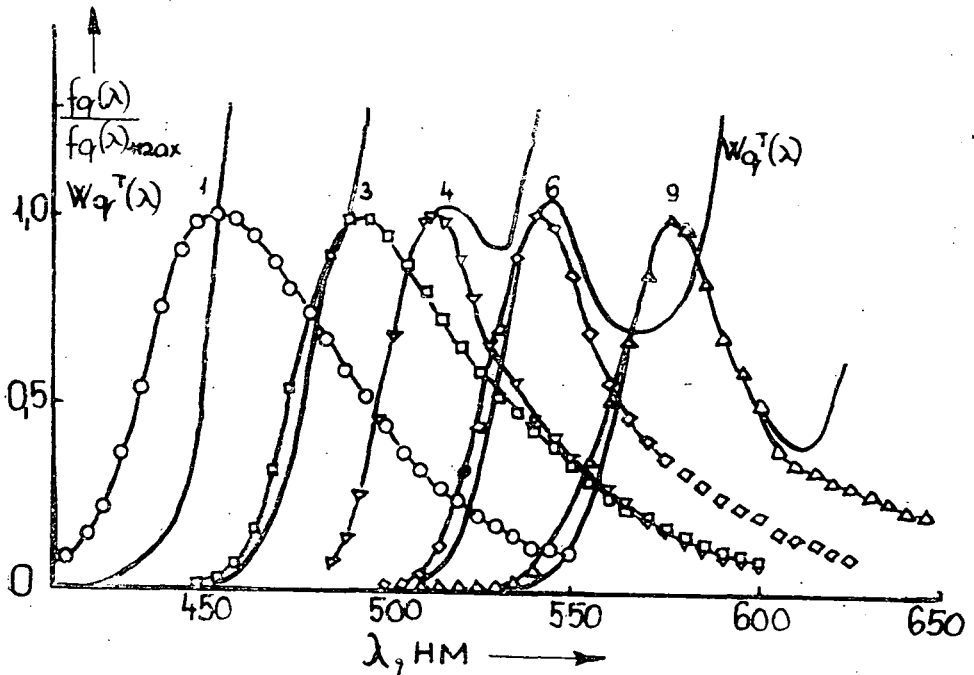


Рис. 2.

T , и отсюда в [31] сделался вывод, что за продолжительное время жизни возбуждённого состояния центров в ураниловом стекле ($\tau \approx 10^{-4}$ сек) распределение молекул на колебательных уровнях возбужденного электронного состояния соответствует температуре T .

б) Исследования связи между спектрами люминесценции и теплового излучения проводил Козма

[29]. Используя спектры девяти растворов, проводил выполнение соотношения (1); на рис. 2 приведены разными знаками спектры флуоресценции $f_q(\nu)$, полученные в [29], и сплошными и кривыми спектры $W_q^T(\nu)$ теплового излучения. (Эскулин (1), триафлавин (3), флуоресцеин (4), зозин (6), родамин В (9).) Из хода кривых видно, теч функции $f(\nu_q)$ и

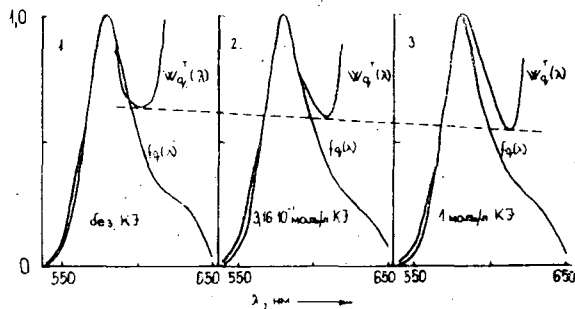


Рис. 3.

$W_q^T(\nu)$ лучше совпадают, если длина волн места максимума спектра люминесценции больше. Спектры Al — морина, родулина оранжевого, эритрозины бенгальской, не приведенные на рисунке, показывают точно такие же закономерности. Хевеши, исследуя потушенные растворы флуоресцеина (тушитель КJ), показал [32], что с увеличением меры тушения кривые $f_q(\nu)$ и $W_q^T(\nu)$ совпадают лучше в длинноволновой области спектра люминесценции (рис. 3.).

Как доказано выше, вместо соотношения (1) общепринятым считается уравнение (12). В работе Кечкемети [24] и его сотрудников получено, что функция выхода $\eta(\nu)$, вычисленная из (12) по измеренным спектрам, дает хорошие совпадения с экспериментальными результатами (рис. 4) Вавилова ($\triangle\triangle\triangle$) Яблонского ($\square\square\square$) и Тумермана ($\times\times\times$). Исследования Козма, Хевеши и Хорваи [30] показали, что экспериментальные и вычисленные по формуле (12) выходы $\eta(\lambda)$ хорошо совпадают друг с другом у растворов Al-морина, триафлавина, флуоресцеина, родулина оранжевого и у потушенных растворов флуоресцеина. (На рис. 5 показаны вычисленные данные — сплошными кривыми, и измеренные данные — кружками.) На рисунке изображены соответствующие кривые $\eta(\lambda)$ родамина В, которые значительно отличаются от других. Козма и Хевеши [33] наблюдали такое же отклонение у раствора розы бенгальской, а у растворов зозина и эритрозины получили только маленькие различия, имеющие подобный характер. Причиной этих отклонений может быть невыполнение условий указанных при выводе (12).

Как видно по вышеуказанным результатам, соотношение (11) более точно выражает связь спектров поглощения и люминесценции, чем уравнение (1), не содержащее квантовый выход $\eta(\nu)$ и функция $F_1(\nu)$ в антистоксовой области не уклонится от линейного хода. Используя спектры, измеренные нами, значения температуры T^* определяются с точностью 2—4 °С, и ΔT значительно превышает предел ошибки, и поэтому необходимо исследовать связь температуры T^* с другими физическими характеристиками люминес-

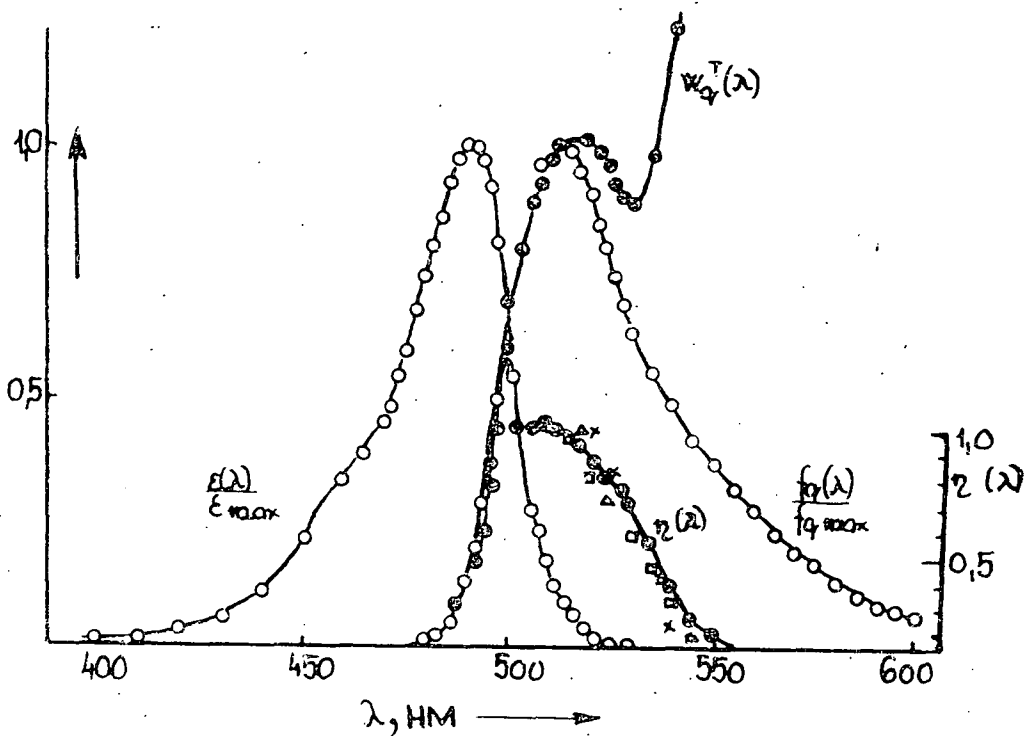


Рис. 4.

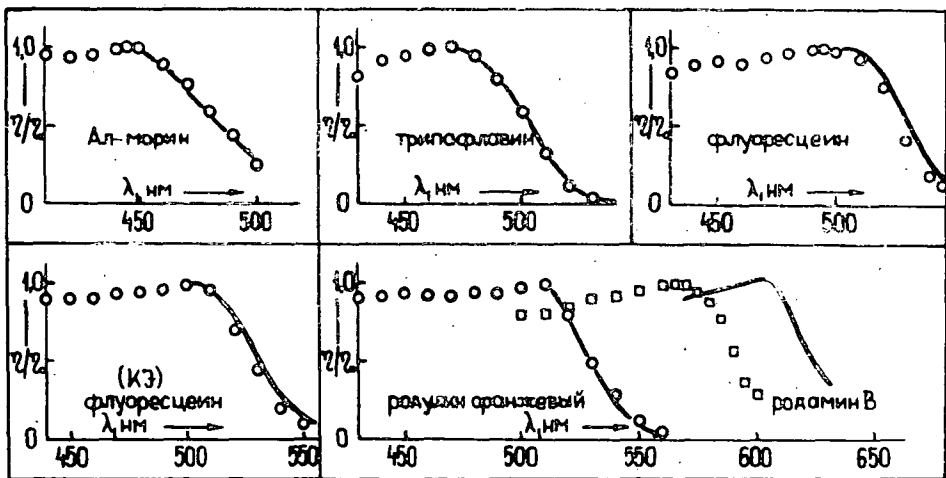


Рис. 5.

пенции например, частотой возбуждающего света, химическим составом молекул и т. д.

в) Зависимость ΔT от разных физических величин исследовалась авторами (24). При этом оказалось, что с изменением длины волн $\lambda_{\text{возб}}$ возбуждающего света и температура T^* значительно изменяется в случае измеренных двух материалов, в случае растворов флуоресцеина $T^* \approx T$, независимо от $\lambda_{\text{возб}}$. Козма, Салаи и Хевеши [34] более подробно исследовали этот вопрос. В таблице I представлены состав растворителей, длины волн возбуждающего

Таблица I

Растворитель	$\lambda_{\text{в}}, \text{нм}$								
	436	455	475	460	480	510	460	520	555
	$T^* (\text{°K})$								
	триафлавин			родулин оранжевый			эозин		
Этанол	326	319	314	340	319	302	340	326	314
Этанол+40% глиц.	331	326	319	344	322	310	345	331	322
Этанол+90% глиц.	361	347	336	366	357	333	364	347	334

света и значения T^* , полученные по формуле (2). Видно, что в каждом исследованном случае T^* уменьшается с уменьшением энергии возбуждающих фотонов, и таким образом, видно, что избыток возбуждающей энергии $E = h(\nu_{\text{возб}} - \bar{\nu})$ и ΔT являются пропорциональными друг другу. Здесь $\nu_{\text{возб}}$ — частота возбуждающего света, $\bar{\nu}$ — средняя частота флуоресценции. Надо отметить, что результаты работ [24], [34], дающие связь между ΔT и $\lambda_{\text{возб}}$, соответствуют результатам работы [13] в случае паров, и только из-за сильного взаимодействия между растворителем и растворенными молекулами ΔT значительно меньше.

Исходя из предположения Аленцева, по которому ΔT появляется в следствии неравновесного распределения люминесцирующих молекул на колебательных уровнях возбужденного состояния, связанного с теплопередачей растворителя, в работе [35] и [34] исследовалось, каким же образом изменяется T^* с изменением времени жизни возбужденного состояния τ .

Таблица II

$c_{\text{скл}}$ (моль/л)	η_0 (с Р)	T^* (°K)	η
0	28,016	336,11	0,94
$3 \cdot 10^{-2}$	28,542	336,98	0,93
$1 \cdot 10^{-1}$	28,690	340,40	0,90
$3 \cdot 10^{-1}$	29,226	347,30	0,78
$6 \cdot 10^{-1}$	30,351	353,18	0,39
1	32,532	361,68	0,22

Таблица III

$c_{\text{скл}}$ (моль/л)	T^* (°K)	η/η_0
0	332,6	1,000
$5,62 \cdot 10^{-2}$	334,3	0,949
$1 \cdot 10^{-1}$	336,1	0,896
$1,78 \cdot 10^{-1}$	338,0	0,804
$3,16 \cdot 10^{-1}$	339,8	0,693
$5,62 \cdot 10^{-1}$	341,6	0,584
1	343,5	0,473

Можно ожидать, что с уменьшением τ увеличивается T^* . В таблицах II и III приведены результаты работы [34] и [35], относящиеся к потушенным растворам флуоресцеина и родамина В (концентрация красителей была $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, растворитель состоял из смеси воды (40%) и глицерина (60%), тушитель КЖ). Из таблиц видно, что по мере увеличения тушения, то есть по мере уменьшения относительного выхода η/η_0 (или пропорциональной им величины τ/τ_0), относящегося к непотушенным растворам, температура T^* увеличивается. Эти результаты подтверждают вышеуказанный гипотез авторов. В работе [35] исследовались растворы флуоресцеина ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), содержащие равное количество тушителя ($3 \cdot 10^{-1}$ моль/л КЖ), а доля воды и глицерина изменялась (от 0% до 85%). В этом случае точно такая же связь получилась между мерой тушения и T^* . С полученными результатами тесно связаны вышеупомянутые измерения Козма [31] в случае уранилового стекла и раствора уранилсульфата. Эти результаты показывают, что при излучении ураниловых ионов, время жизни возбужденного состояния которых в 10^{-5} раз больше чем у органических красителей, ΔT практически равна к нулю.

Таблица IV

Вещества и растворитель	M	$\nu_0 \cdot 10^{-12}$ (сек ⁻¹)	T^* (°К)
Флуоресцеин	367,3	590,0	317
Эозин	691,9	565,5	350
Флохин	760,0	539,7	294
Эритрозин	879,9	568,0	403
Роза бенгальская	948,8	538,0	395

Для исследования зависимости T^* от строения молекул был изучен ряд красителей, имеющих подобное строение [36]. В таблице IV приведены молекулярные веса ксантовых красителей, состав растворителя исследованных систем M , частота чистоэлектронного перехода ν_0 и температура T^* , полученная по формуле (2). Из таблицы видно, что с изменением строения молекул изменяется и T^* , а именно с ростом молекулярного веса T^* увеличивается.

Таблица V

Растворитель	T^* (°К)	
	с учётом реабсорпции	с учётом вторичной флуоресцен- ции
Метилловый спирт	352,3	324,0
Этиловый спирт	356,8	326,6
1-пропиловый спирт	375,0	336,7
2-пропиловый спирт	380,1	338,1
1-бутиловый спирт	380,5	345,2
2-пятиловый спирт	445,9	373,9

Таблица VI

Сглин (%)	T^* (°К)	λ_{\max} (нм)
0	286,78	512
7,5	301,30	513
15	314,17	515
30	318,98	517
45	322,27	518
60	325,62	518
75	329,05	519
85	334,33	520

При увеличении молекулярного веса согласно соотношению (1) ход спектров $f_e(\nu)$ и $W_q^T(\nu)$ лучше совпадают (29) (см. к рис. 2 сказанное). Значения экспериментальных и вычисленных выходов $\eta(\nu)$ по формуле (12) хорошо совпадают при меньших молекулярных весах и отклоняются при больших.

Исследуя влияние растворителя на T^* , Кечкемети, Салаи и Варкони [38] провели измерения спектров растворов триафлавина ($3 \cdot 10^{-4}$ моль/л), используя в качестве растворителей спирты, приведенные в таблице V. На рис. 6 изображены полученные функции $F(\nu)$ в случае этилового спирта (○○○), 1-пропилового спирта (●●●) и 2-пятилового спирта (●●●). Наклон прямых уменьшается с ростом молекулярного веса растворителя, что соответствует росту T^* . При методе, использованном в [38], большую роль играла и вторичная люминесценция, поэтому её влияние на основе [28] тоже приняливо внимание.

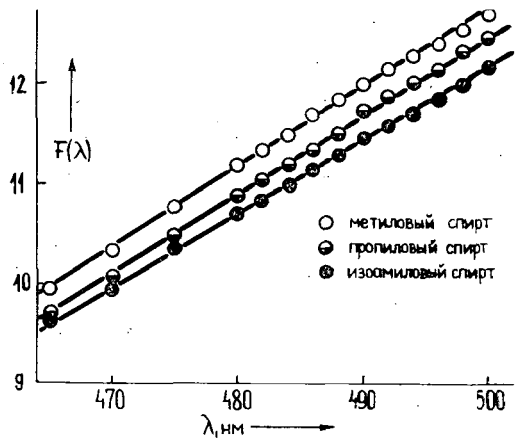


Рис. 6.

Проводились также исследования с целью установления влияния состава растворителя (смесь воды и глицерина) на T^* . В качестве люминофора был использован флуоресцеин ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л). Полученные результаты, которые приведены в табл. VI, показывают, что с ростом концентрации глицерина, спектры смещаются в сторону длинных волн, в то же время увеличивается значение T^* . Измерения, которые проводились в растворах уранилсульфата и в ураниловом стекле, привели к результатам, что изменение температуры T от 263°K до 358°K не вызывает изменения ΔT . Измеряя при четырёх или пяти разных температурах спектры поглощения, люминесценции и функцию квантового выхода $\eta(\nu)$ органических красителей, приведенных в табл. VII,

Таблица VII

№	Вещества	T ($^\circ \text{K}$)				
		262	298	318	338	358
		T^* ($^\circ \text{K}$)				
1.	Ауорофосфин	370	383	391	398	—
2.	Флавофосфин	334	347	356	363	—
3.	Эозин	325	363	378	403	—
4.	Эритрозин	357	403	440	456	—
5.	Роза бенгальская	351	378	388	412	—
6.	Триафлавин	342	361	384	403	437
7.	Флуоресцеин	322	334	347	361	368
8.	Родулин оранжевый	343	370	377	391	403
9.	Родамин В	317	332	351	374	379

Хевеши, Козма и Салаи [39] определили температуры T^* . Как видно из таблицы, в системах 1, 2, 5, 7, 8, 9 при повышении температуры ΔT уменьшается, а в системах 3, 4, 6 ΔT является практически постоянной.

Все указанные выше исследования показывают, что соотношение (11) и эквивалентное с ним (12), выполняются у большинства исследованных систем. Опыт показывает, что при сравнении экспериментальных и вычисленных результатов для выполнения соотношения (11) надо использовать в соотношении значение T^* , которое больше чем T . В то же время формула (12) правильно определяет связь спектров $f_e(v)$, $W_e^T(v)$ и квантового выхода, чем формула (2) для $F(v)$, и не обнаруживается никакого отклонения при низких частотах. В некоторых случаях и при $T^* > T$ формула (12) не справедлива.

Функции (11) и (12) справедливы только в таких случаях, когда выполняются условия, указанные при выводе формулы. Выполнение некоторых условий непосредственно можно доказать, однако справедливость нескольких условий выражается только отношением формул и экспериментальных данных, и другой непосредственный метод для проверки неизвестен. То же самое относится к распределению молекул на колебательных уровнях возбуждённого состояния, что может быть одной из причин неравенства T^* и T . Если примем во внимание эти предположения тогда с помощью упрощенной модели можно количественно выражать связь между T^* и разными физическими величинами.

Допустим, что после акта поглощения (при $t=0$) молекулы распределяются на колебательных уровнях возбуждённого состояния в зависимости от частоты возбуждающего света. Из этого распределения вследствие взаимодействия с растворителем молекулы перераспределяются соответственно температуре растворителя T , причём в среду передаётся тепло. В том случае, когда время полного перераспределения больше времени жизни возбуждённого состояния τ , полное перераспределение не устанавливается до акта испускания, а осуществляется распределение, соответствующее средней температуре молекул T_M . Из этого следует, что вычисленная температура T^* на спектрах $f_e(v)$ — связан с распределением на уровнях возбуждённого состояния по T^* , и $k(v)$ — связан с распределением основного состояния по T , находится между T и T_M , и связана с их разницей. Легко убедиться, что если выполняются условия, приведенные при выводе соотношения (11), а именно что $T_M = T$, тогда $T^* = T$.

Козма, Салаи и Хевеши [34] для изучения взаимодействия между молекулами и растворителем предлагали следующую упрощенную модель. Принимаем исследованный люминесцирующий раствор термодинамической системой, которая состоит из двух открытых подсистем, а именно: из совокупности возбужденных молекул с температурой T_M , и из молекул растворителя с температурой T , находящихся во взаимодействии. Последнюю систему можно считать тепловым резервуаром, с бесконечной теплоёмкостью и с температурой T . Изменение температуры первой системы — на основе соображения Де Гроta [40] — выражается равенством:

$$\frac{d(T_{M,t} - T)}{dt} = -\frac{1}{\tau'}(T_{M,t} - T), \quad (14)$$

которое сходно с законом охлаждения. Здесь τ' — время жизни взаимодействия, $T_{M,t}$ — температура, которой можно характеризовать распределение молекул на колебательных уровнях после акта поглощения в момент времени t . При $t=\tau$ получаем из (14) уравнение $T_{M,\tau} - T = (T_{M,0} - T) \exp(-\tau/\tau')$, где $T_{M,0}$ температура, которая характеризует распределение молекул во времени $t=0$. Можно предполагать, что вышеупомянутая средняя температура T_M практически совпадает с $T_{M,0}$ и так

$$T_M - T = (T_{M,0} - T) \exp(\tau/\tau'). \quad (15)$$

Это равенство хорошо согласуется с вышеуказанным экспериментальным результатом, по которому $T^* - T = \Delta T$, и так $T_M - T$ увеличивается с уменьшением времени жизни τ возбужденного состояния. Этим фактором объясняется изменение ΔT при тушении, и опыт $\Delta T=0$, в случае длительного свечения ураниловых соединений. По соотношению (15) увеличение τ' вызывает повышение ΔT . Это изменение доказано в растворах флуоресцеина при повышении вязкости растворителя смеси воды и глицерина (Табл. VI). Изображая величину $\ln \Delta T$, полученную в случае потушенных растворов флуоресцеина, как функцию длительности затухания τ , диаграмма оказывается линейной (Рис. 7). В работе Хевеши, Кечкемети и Козма [41] исследовался флуоресцеин в смеси воды (40%) и глицерина (60%), и изменялась концентрация тушителей KJ, KBr. Из экспериментальных данных, согласующих с (15), получим значения τ' , которые совпадают по порядку с результатами, полученными другими методами; $\tau' = 4,7 \cdot 10^{-9}$ (тушитель KJ), $1,5 \cdot 10^{-9}$ сек (тушитель KBr).

В существовании $T_M - T$, т. е. $T^* - T$, играет роль разница между энергией возбуждения $h\nu_{\text{возб}}$ и между средней энергией излучения $h\bar{\nu}$. Предполагая, что неизлучаемая энергия $h(\nu_{\text{возб}} - \bar{\nu}_e)$ полностью преобразуется в тепло, получаем для $T_{M,0} - T$, в момент возбуждения:

$$T_{M,0} - T = \frac{k'h(\nu_{\text{возб}} - \bar{\nu}_e)}{Mc_{\text{кол}}}, \quad (16)$$

($k' = 2,39 \cdot 10^{-8}$ сал/моль, M — молекулярный вес флуоресценцирующих молекул, $c_{\text{кол}}$ — колебательная теплоёмкость). Вычисленные значения $c_{\text{кол}}$ и τ' по формуле (16) по порядку хорошо совпадают с литературными данными [45]. Выражая время релаксации τ' в виде $\tau' = \tau'_0 \exp(U/RT)$, (16) переходит в равенство

$$\ln \ln \frac{(T_{M,0} - T)}{\Delta T} = \ln \frac{\tau}{\tau'_0} - \frac{U}{RT}, \quad (17)$$

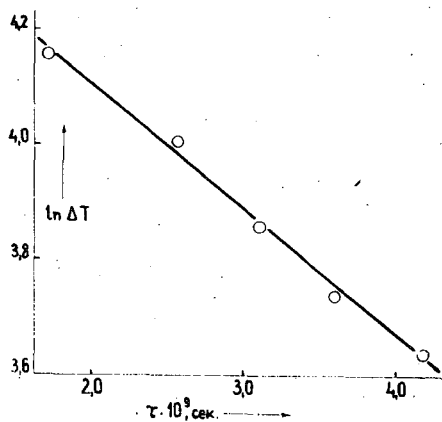


Рис. 7.

где U — энергия активации взаимодействующих процессов, R — газовая постоянная. Авторы работы [39] определили значение $T_{M0} - T$, и зная $c_{кол}$, $\nu_{возб}$ и $\bar{\nu}_л$, определили энергию U . На рис. 8 изображены диаграммы, полученные ими.

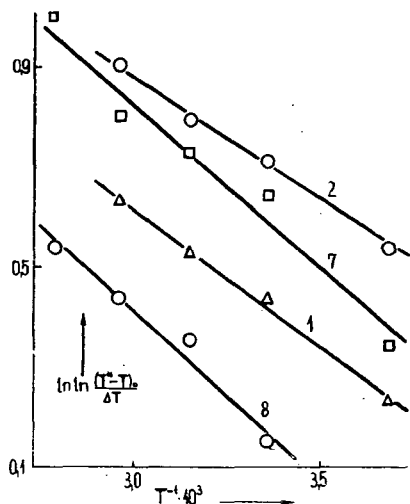


Рис. 8.

Числа возле кривых обозначают ряды седьмой таблицы. Полученные результаты у спиртовых растворов ауорофосфина 2,5, флавофосфина 2,23 Ккал/моль хорошо согласуются с результатом, определённым по измерению вязкости раствора. В случае глицериновых растворов родулина оранжевого наблюдалось согласие по порядку. Результаты расчётов, приведенные на основе вышеуказанных соображений, показывают то, что взаимодействие возбуждённых молекул со средой и диэлектрическая релаксация имеют подобный характер. С помощью этой модели можно учитывать передачу тепловой энергии между возбуждёнными молекулами и раствором. В нескольких случаях надо предполагать [33], [37], [39], что люминесценцирующие центры характеризуются более сложной системой уровней энергии, т. е. расхождение экспериментальных данных от этих формул является следствием влияния триплетного возбуждённого электронного состояния, которое имеет молекулы синглетным возбуждённым состоянием.

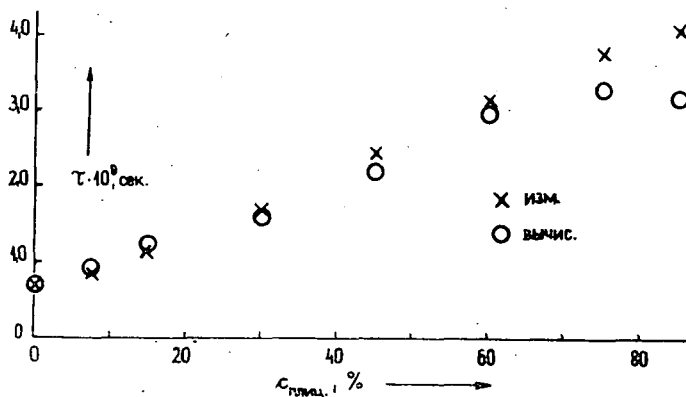


Рис. 9.

2) Вычисленные значения времени жизни по модифицированной формуле Непорента и экспериментальные данные хорошо согласуются друг с другом, и это подтверждает правильность соображений, сделанных при выводе соотношений (11), (12), (13). Хевеши и его сотрудники [41] по формуле (13)

вычислили значения времени жизни в случае потушенных растворов (с КЛ) флуоресцеина, результаты показывает рис. 9, там же видны экспериментальные данные. При слабом тушении эти значения τ хорошо совпадают, а при сильном тушении их разница не превышает предел ошибки экспериментов.

§ 6. Несколько последствий соотношения Степанова

а) Аналитическое выражение для контура спектров поглощения и люминесценции. Домби и его сотрудники [42] показали, что в тех случаях, когда справедливо соотношение (11) и выполняется закон зеркальной симметрии Блохинцева, контур спектров растворов люминесценцирующих красителей выражается равенствами:

$$\eta(\nu)k(\nu) = k_{\text{акт}}(\nu) = A \nu \exp(b\nu) \varphi(\nu - \nu_0), \quad (18)$$

$$f_q(\nu) = B\nu^3 \exp(-b\nu) \varphi(\nu - \nu_0). \quad (19)$$

Здесь A и B — постоянные нормирования, $b = h/2kT$, φ — симметричная функция величины $(\nu - \nu_0)$. На рис. 10 изображена функция с учётом выхода $\eta(\nu)$ (чёрные кружки) и без учёта $\eta(\nu)$ (белые кружки). При меньших частотах ход кривых значительно отличается вследствие антистоксового падения выхода. Так как экстремальные значения функции $\varphi(\nu)$ находятся при $\nu = \nu_0$, из спектров может быть определена частота ν_0 . Метод определения частоты ν_0 имеет практическое значение потому, что надо определять только один из спектров (например, спектр поглощения). Функция $\varphi(\nu)$ хорошо приближается функцией $\varphi = \text{sech}[a(\nu - \nu_0)]$, где a — эмпирическая постоянная.

Исследуя применимость выражений (18) и (19) к описанию контуров спектров органических красителей, Хёвеси и Козма [43] получили равенства следующего вида:

$$\frac{k(\nu, T)}{k(\nu_{\text{макс}}, T_0)} = \frac{1 - d_1 \exp(-\Delta E_1/kT)}{1 - d_1 \exp(-\Delta E_1/kT_0)} \frac{\nu \exp(b\nu) \text{sech}[a_1(\nu_{0,1} - \nu)]}{\text{макс}\{\nu \exp(b\nu) \text{sech}[a_1(\nu_{0,1} - \nu)]\}}, \quad (20)$$

$$\frac{f_q(\nu, T)}{f_q(\nu_{\text{макс}}, T_0)} = \frac{1 - d_2 \exp(-\Delta E_2/kT)}{1 - d_2 \exp(-\Delta E_2/kT_0)} \frac{\nu^3 \exp(-b\nu) \text{sech}[a_2(\nu_{0,2} - \nu)]}{\text{макс}\{\nu^3 \exp(-b\nu) \text{sech}[a_2(\nu_{0,2} - \nu)]\}}, \quad (21)$$

где d_1, d_2 — эмпирические постоянные, $\Delta E_1, \Delta E_2$, — постоянные, получаемые из

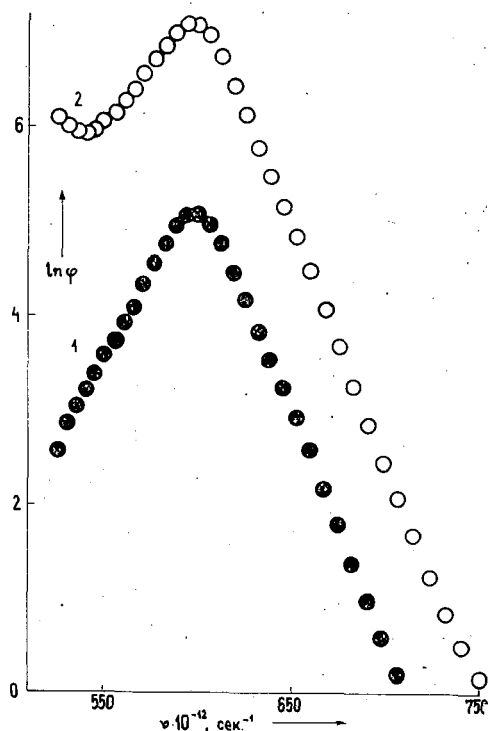


Рис. 10.

зависимости спектров от температуры. Эти выражения имеют практическое значение, так как постоянные a_1 и a_2 обратно пропорциональны температуре T . Если эти постоянные определяются при данной температуре T_0 , они и следовательно, спектры поглощения и люминесценции могут быть вычислены для любых

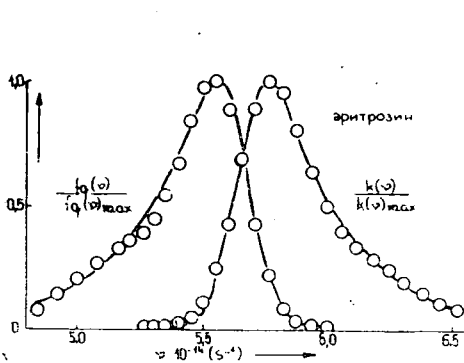


Рис. 11.

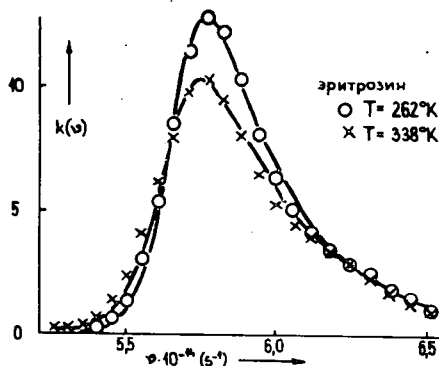


Рис. 12.

температур. Получилось, что значения ΔE практически совпадают с энергией диэлектрической релаксации. На рис. 11 изображены экспериментальные данные ($\circ \circ \circ$) и спектры, вычисленные по (20) и (21) (сплошные кривые), в случае растворов эритроцина при температуре $T = 263^\circ \text{K}$. На рис. 12 показываем изменение спектров поглощения с изменением температуры той же системы. Видно, что данные вычисленные по формуле, и экспериментальные значения хорошо согласуются друг с другом. (Такое же совпадение наблюдалось в случае пяти других систем при четырёх разных температурах.) Эти результаты — хотя и посредственным путём — подтверждают справедливость соотношения Степанова.

б) *Объяснение явления миграции энергии в люминесцирующих растворах* раньше проводилось по тому предположению, что колебательная энергия возбуждённых молекул соответствует температуре T . Вышеприведенные результаты показывает, что это предположение не выполняется в каждом случае, и следовательно, соотношения, описывающие миграцию энергии, надо модифицировать. Салаи и Козма [44] на основе формулы (11) модифицировали формулу Фёрстера, которая относится к расстоянию R_0 , характеризующему безизлучательную передачу энергии. Учитывая, что распределение молекул на колебательных уровнях возбуждённого электронного состояния соответствует температуре T^* , получили следующее уравнение:

$$R_{0,T^*} = \{5,07 \cdot 10^{-23} \frac{\tau}{n^2 \eta_{Q,\text{макс}}} \int_0^\infty \left[\frac{\eta_Q(\nu) \varepsilon(\nu)}{\nu} \right]^2 \exp[-h(\nu - \nu_0)/kT^*]^{1/6} \}^{1/6}. \quad (22)$$

Используя литературные данные для τ и вычисленные значения T^* , оказалось, что влияние отличия распределений молекул в основном и возбуждённом состояниях на критическом расстоянии не значительно. Определённые по формуле (22) и изображенные на рис. 13 значения R_0 показывают, что с изменением

температуры только ненамного изменяются критические расстояния.

В заключение устанавливаем, что измерения, приведённые до сих пор, показывают: соотношение Степанова не выполняется строго. Контуры спектров флуоресценции и теплового излучения; даже в случае тщательно очищенных веществ, значительно отличаются. Однако, с другой стороны, значения эффективной температуры молекул T^* , полученные на основе спектров поглощения и излучения, в большинстве исследованных случаев приблизительно совпадают с температурой T . Модифицированная формула точнее подлинного соотношения Степанова, и во многих случаях с её помощью можно определить зависимость квантового выхода от длины волны возбуждения. Зависимость значения ΔT от разных величин (от температуры, от частоты возбуждающего света, от длительности свечения) можно объяснить качественно даже внескольких случаях также и количественно с помощью простой, наглядной модели. Выполнение — хотя бы приблизительное выполнение — модифицированного соотношения Степанова подтверждает справедливость гипотезов, сделанных при выводе формулы. Полуколичественное истолкование изменения $T^* - T$ с помощью упомянутой модели подтверждает правильность предположений о релаксационных процессах, которые протекают в окружении возбуждённых молекул.

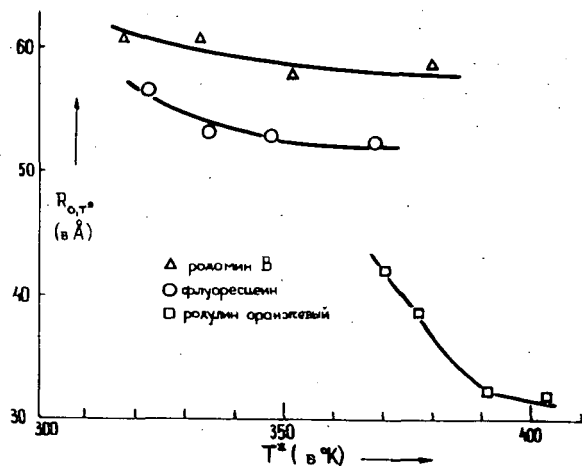


Рис. 13.

В заключение авторы выражают глубокую благодарность академику А. Будю за постоянный интерес к работе и ценные указания.

Литература

- [1] Stokes, G.: Phil. Trans., **143**, 421 (1852).
- [2] Lommel, E.: Wid., Ann., **3**, 113 (1878).
- [3] Валиков, С. И.: Phil. Mag., **43**, 307 (1922); Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 283 (1945).
- [4] Lewschin, W. L.: Zs. f. Phys., **72**, 368 (1931); Левшин, В. Л.: Фотолюминесценция жидких и твердых веществ (ГИТТЛ, М.-Л., 1951).
- [5] Blokhintsev, D. I.: J. Phys. USSR, **1**, 117 (1939).
- [6] Степанов, Б. И., В. П. Грибковский: Введение в теорию люминесценции (изд. АН СССР, Минск, 1963).
- [7] Степанов, Б. И.: ДАН СССР **112**, 839 (1957); Изв. АН СССР **22**, 1367 (1958).
- [8] Аленцев, М. Н.: Опт. и спектр., **4**, 690 (1958).
- [9] Аленцев, М. Н., Л. А. Пахомычева: Изв. АН СССР **22**, 1377 (1958).
- [10] Аленцев, М. Н., Л. А. Пахомычева: Изв. АН СССР **24**, 734 (1960).

- [11] *Кравцов, Л. А., А. Н. Рубинов*: *Опт. и спектр.* **12**, 636 (1962).
 [12] *Непорент, Б. С.*: *ЖФХ* **13**, 965 (1939); **21**, 1111 (1947); **24**, 1214 (1950); *Ж. Эксп. и теор. физ.* **21**, 172 (1951).
 [13] *Борисевич, Н. А., В. В. Грузинский*: *Опт. и спектр.* **14**, 39 (1963); **15**, 457 (1963).
 [14] *Толкачев, В. А., Н. А. Борисевич*: *Опт. и спектр. Т. 1.* **16**, (Москва-Ленинград, 1963).
 [15] *Грузинский, В. В., Н. А. Борисевич*: *Опт. и спектр.* **15**, 457 (1963).
 [16] *Борисевич, Н. А.*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **10**, 9 (1964).
 [17] *Борисевич, Н. А. В. В. Грибковский, В. А. Толкачев*: *Опт. и спектр.* **16**, 171 (1964).
 [18] *Stevens, V.*: *Mol. Phys.* **3**, 589 (1960).
 [19] *Рязанова, Е. Ф., М. С. Фадеева, Т. С. Павлина*: *Изв. АН СССР* **24**, 769 (1961).
 [20] *Lendvai, E.*: International Symposium on Luminescence, Balatonvilágos, June 1961. (Akadémiai Kiadó, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1962), p. 89.
 [21] *Пицулик Л. Г., Л. Ф. Гладченко*: *Взаимодействующие неравновесного излучения с веществом (Минск, 1965) стр. 142.*
 [22] *Умрейко, Д. С.*: Диссертация, Минск, 1961.
 [23] *Непорент, Б. С.*: *Изв. АН СССР* **22**, 1372 (1958); *ДАН СССР* **119**, 682 (1958).
 [24] *Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai*: *Acta Phys. Hung.* **12**, 263 (1960); **14**, 165 (1962); *Ann. Phys.* **8**, 342 (1961).
 [25] *Ketskeméty, I., J. Dombi, R. Horvai, J. Hevesi, L. Kozma*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **7**, 17 (1961).
 [26] *Ketskeméty, I., J. Dombi, J. Hevesi, R. Horvai, L. Kozma*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **7**, 88 (1961).
 [27] *Förster, Th.*: *Fluoreszenz organischer Verbindungen (Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1951), S. 154.*
 [28] *Budó, Á., I. Ketskeméty*: *J. Chem. Phys.* **25**, 596 (1956); *Acta Phys. Hung.* **7**, 207 (1957).
 [29] *Kozma, L.*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **9**, 59 (1963).
 [30] *Kozma, L., J. Hevesi, R. Horvai*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **10**, 79 (1964).
 [31] *Козма, Л.*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **11**, 29 (1965).
 [32] *Хевеши, Я.*: Диссертация, Сегед 1965.
 [33] *Козма, Л., Я. Хевеши*: *Опт. и спектр. (под печатом).*
 [34] *Kozma, L., L. Szalay, J. Hevesi*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **10**, 67 (1964).
 [35] *Hevesi, J., L. Kozma*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **8**, 103 (1962).
 [36] *Хевеши, Я., Л. Козма*: *Опт. и спектр.* **19**, 474 (1965).
 [37] *Козма, Л., Я. Хевеши*: *Международная Конференция по люминесценции, Будапешт (1966).*
 [38] *Ketskeméty, I., L. Szalay, Z. Várkonyi*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **11**, 15 (1965).
 [39] *Hevesi, J., L. Kozma, L. Szalay*: *Acta Phys. Polon.* **29**, 57 (1966).
 [40] *de Groot, S. R.*: *Thermodynamics of Irreversible Processes (North Holland Publishing Co. Amsterdam, 1963), p. (51), Eq. (78).*
 [41] *Hevesi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **11**, 81 (1965).
 [42] *Dombi, J., I. Ketskeméty, L. Kozma*: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **10**, 15 (1964).
 [43] *Hevesi, J., L. Kozma*: *Acta Phys. Hung.* **20**, 451 (1966).
 [44] *Szalay, L., L. Kozma*: *Acta Phys. Hung.* **20**, 389 (1966).
 [45] *Mc Duff, G. E.*: *J. Chem. Phys.* **37**, 239 (1962).

CONNECTION BETWEEN ABSORPTION SPECTRA AND LUMINESCENCE SPECTRA OF CONDENSED SYSTEMS

I. Ketskeméty, L. Kozma and J. Hevesi

The validity of STEPANOV's relation concerning the connection between absorption spectra and fluorescence spectra has been checked by several authors. Results of experimental researches made it necessary to introduce the effective temperature of the excited molecules. The connection between the spectra is more exactly described by a modified formula, containing the quantum yield of fluorescence but also this formula is only valid if certain conditions are fulfilled. After a critical review of earlier results the researches carried out in order to check the formula are described in the present paper. Using a simple model, the authors come to conclusions about the dependence of the effective molecular temperature on various experimental conditions.

DIE EINWIRKUNG DES VORTEMPERNS AUF DIE STÖRSTELLENDICHTE UND DIE DICKE DER RAUMLADUNGSSCHICHTEN IN DER SPERRSCHICHT VON SELENGLEICHRICHTERN

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

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 5. Februar 1966)

Es wurde die Wirkung des Vortempers auf die Störstellendichte in der CdSe-Se Sperrschicht sowie auf die Dicke der Raumladungsschicht in Abhängigkeit von der Bromdotation und der Zeitdauer des Vortempers untersucht. Nach den Versuchsergebnissen übt das Vortempern eine der Bromdotation entgegengesetzte Wirkung aus. Es wird die Störstellendichte in der Se-Schicht verringert, die totale Raumladungsschichtdicke vergrößert, während die Parameter der CdSe-Schicht im wesentlichen nicht beeinflusst werden. In Abhängigkeit der Zeitdauer zeigen die Parameter der Se-Schicht bloß in den ersten 20—30 Minuten des Vortempers eine rasche Änderung, und bleiben später nahezu konstant.

Einleitung

In einer früheren Arbeit [1] wurde bereits auf die Anwendungsmöglichkeit der von LEHOVEC [2] und HOFFMANN [3] ausgearbeiteten Kapazitätsmessungsmethode zur Untersuchung der sich in Selengleichrichtern während der Herstellung abspielenden Vorgänge hingewiesen, besonders mit Betracht auf die von DOLEGA [4] weiterentwickelte SCHOTTKYSche [5] Raumladungstheorie dieser Gleichrichterkontakte. Falls die resultierende Kapazität C der in den Selengleichrichtern zwischen den Se- und CdSe-Schichten vorausgesetzten $p-n$ Übergänge bzw. $1/C^2$ als Funktion der Sperrspannung U_{Sp} bekannt ist (deren Bestimmung durch [2] und [3] ermöglicht wird), so können die Störstellendichten n_{A-} bzw. n_{D+} und die Dicken der Raumladungsschichten in den Se- bzw. CdSe-Schichten, sowie die Dicke L der CdSe-Schicht bestimmt werden.

Wie bekannt, ist die Gleichstromkennlinie eines $p-n$ Kontaktes — und damit die Sperr- und Durchlaßeigenschaften des Gleichrichters — u.a. durch n_{A-} und n_{D+} bestimmt. Es ist aber schwer, die Veränderung dieser Parameter bzw. die Wirkung der Fremstoffdotation durch Untersuchung der Gleichrichtereigenschaften zu verfolgen. Die Messung der Kapazität des $p-n$ Kontaktes gibt eine einfache Methode zur Verfolgung der Änderungen der genannten Parameter während der einzelnen Herstellungsprozesse. Mit solchen Änderungen ist vor allem in den mit Wärmeeinwirkung verbundenen Phasen der Herstellung (Se-Aufdampfen, Tempern), zu rechnen. Obwohl schon während des Vakuumaufdampfens des Selens bedeutende Bromverluste auftreten können, ist doch die Wärmebehandlung, d.h. das länger dauernde Vortempern bei 110°C und das kürzere Tempern unmittelbar unter dem Schmelzpunkt auf die Ausbildung der Störstellendichte von größerem Einfluß. Die Wirkung des Vortempers auf die Leitfähigkeit des Selens sowie auf die Eigenschaften der Sperrschicht ist noch nicht vollkommen geklärt.

In gegenwärtiger Arbeit wird die Einwirkung des Vortemperns auf die Störstellendichte und die Dicke der Raumladungsschicht bei aus Selen mit verschiedener Bromdotierung hergestellter Gleichrichterkontakten untersucht.

Experimentelles

Die bei den Messungen gebrauchten Gleichrichterplatten wurden ähnlicherweise wie in [1] hergestellt. Die auf eine Al-Platte von 100 mm×100 mm durch Vakuumaufdampfen aufgetragene amorphe Selen-schicht wurde bei einer Temperatur von $110 \pm 2^\circ \text{C}$ in Luft in hexagonales Selen übergeführt. Die Zeitdauer dieses Vortemperns betrug 60 min (mit Ausnahme der Untersuchung der Zeitabhängigkeit des Vortemperns benutzten Platten, die einer Wärmebehandlung von 0–360 Minuten unterworfen wurden). Dann wurden die Platten 20 min in Luft bei $210 \pm 2^\circ \text{C}$ getempert und nach Auftragen der Elektroden in der üblichen Weise elektrisch formiert. Die zum Vergleich dienenden Gleichrichterplatten wurden nach dem Aufdampfen des Selens ohne Vortempern, unmittelbar dem Temperieren bei 210°C unterworfen und dann elektrisch formiert. Das benutzte Selen war von 99,995% Reinheit und wurde mit 0,014–0,14 Atom% Brom dotiert. Die Messung der Spannungsabhängigkeit der Kapazität erfolgte nach [3] mit einer der Sperrspannung von 10 V überlagerten Wechselspannung, deren Frequenz 2000 Hz war.

Meßergebnisse und Diskussion

Die aus den Kapazitätsmessungen berechneten $1/C^2 = f(U_{Sp})$ Kurven zeigten in allen Fällen einen ausgesprochenen Knickpunkt; so konnte n_A - und n_D + aus den zu den vor bzw. nach den Knickpunkten liegenden geraden Abschnitten zuzuordnenden Richtungstangenten ermittelt werden. Die aus den Kapazitätsmessungen berechneten Störstellendichten als Funktion des Bromgehaltes zeigt Fig. 1. Aus der Figur ist ersichtlich, daß sowohl n_A - als auch n_D + im untersuchten Bereiche mit wachsender Bromdotierung zunehmen, und zwar derart, daß alle Kurven bei etwa 0,04 Atom% Bromdotierung ein Maximum, und bei etwa 0,06 Atom% ein Minimum durchlaufen. Durch das Vortempern werden die Werte von n_A - stark verringert (Kurven *a* und *b* in Fig. 1); die Abnahme gegen Kurve *a* beträgt je nach dem Bromgehalt 20% bis 60%. Auf die Werte von n_D + ist das Vortempern kaum von Einfluß; die ohne bzw. nach Vortempern gemessenen n_D + Kurven (Kurve *c* und *d* in Fig. 1) verlaufen parallel und liegen nahe zueinander.

Es ist anzunehmen, daß dieses Ergebnis damit zusammenhängt, daß die Temperatur des Vortemperns genügt, um ein Abreißen der zugeführten Bromatome zu ermöglichen, und so dieser Prozess zu weiteren — der Bromdotierung proportionalen — Bromverlusten führt. Dagegen setzt bei der Temperatur des Vortemperns eine stärkere, zur Ausbildung der CdSe-Schicht nötige Diffusion des Cd noch nicht ein. Letztere Annahme wird auch durch Fig. 2 unterstützt, woraus ersichtlich ist, daß die Werte von L sich während des Vortemperns nicht wesentlich ändern, während die gesamte Dicke der Raumladungsschicht l (die Summe der in den Se- und CdSe-Schichten gemessenen Schichtdicken) bedeutend zunimmt. Die Schichtdicken verändern sich auch mit dem Bromgehalt; größerer Brommengen entsprechen kleinere Schichtdicken.

Fig. 3 zeigt die Änderung der untersuchten Parameter während des Vortemperns für eine bestimmte Bromdotierung. Die Kurven zeigen bei einer Vortemperungsdauer von etwa 20–30 min einen optimalen Grenzwert; nach einer während der ersten 20–30 Minuten gemessenen raschen Änderung folgt eine sehr langsame Änderung entgegengesetzter Richtung. Der erste Abschnitt kann dem Bromaustritt

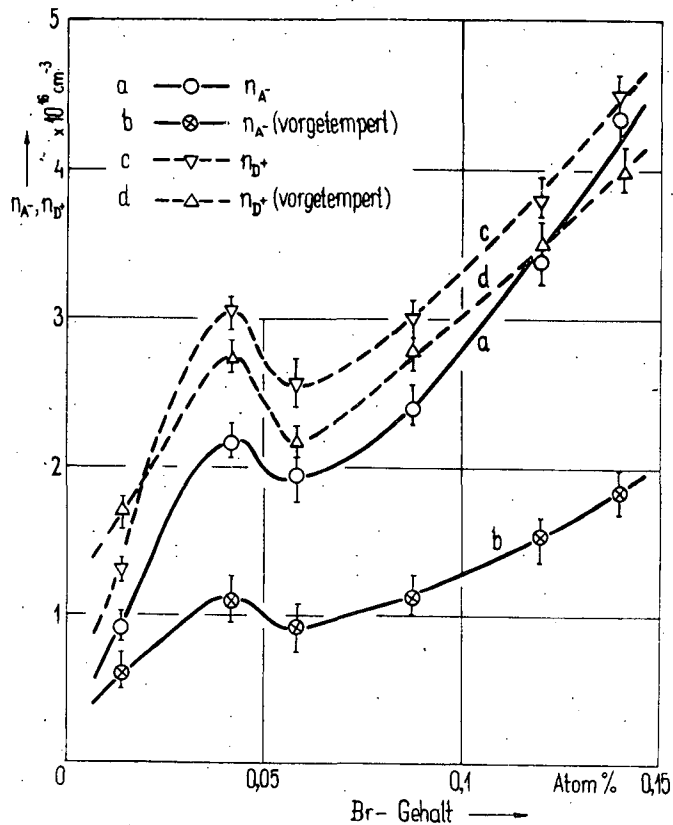


Fig. 1. Störstellendichte n_A - und n_{D^+} in Abhängigkeit vom Bromgehalt für vorgetemperte und nicht vorgetemperte Se-Gleichrichterplatten

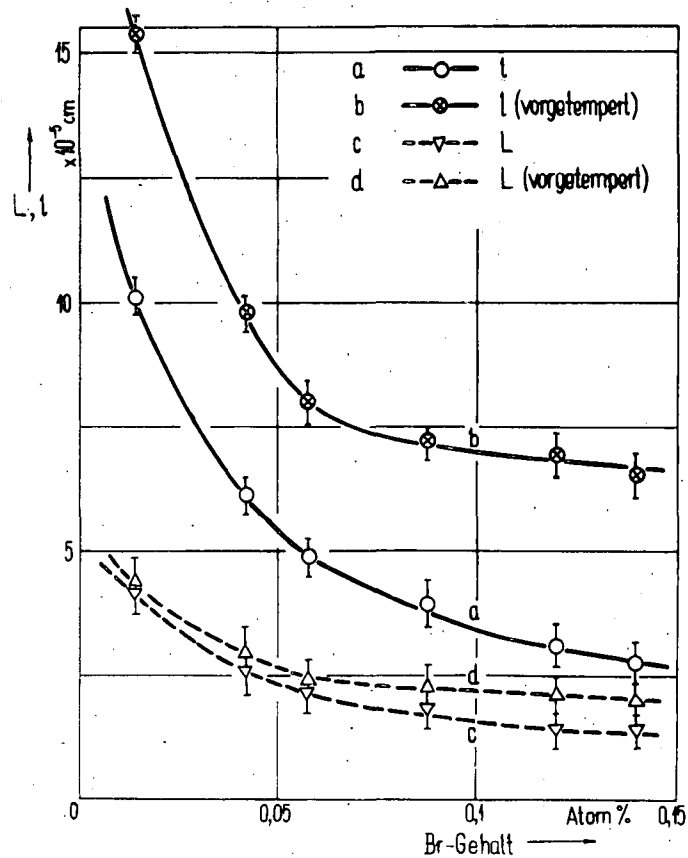


Fig. 2. Dicke der CdSe-Schicht (L) und der Raumladungsschicht (l) in Abhängigkeit vom Bromgehalt für vorgetemperte und nicht vorgetemperte Se-Gleichrichterplatten

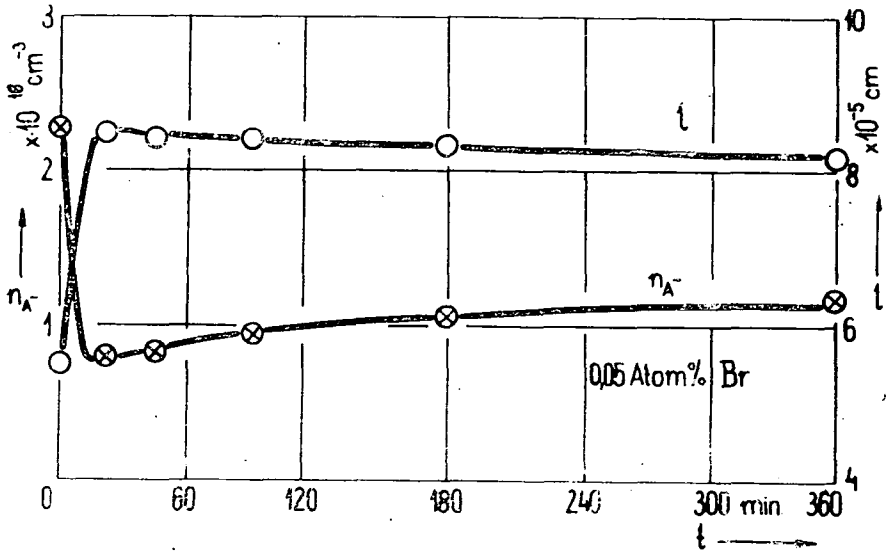


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf von n_{A^-} und l während des Vortemperns

zugeschrieben werden, während die langsame Änderung durch Oxidation des Selen erklärt werden kann. Obwohl das Brom nach Fig. 3 aus der Selen-schicht schnell austritt, zeigt die Erfahrung, daß zur Ausbildung einer guten Sperrschicht ein Vortempern von längerer Dauer als 20–30 min nötig ist. Dies ist damit zu erklären, daß die Ausbildung der die Leitfähigkeit des Selen mitbestimmenden hexagonalen Struktur nach Versuchen [6] eine längere Zeit beansprucht.

Bekanntlich ist der Durchlaßstrom I_{Du} bei konstanter Temperatur den Werten von n_{A^-} proportional (s. z. B. [7] und Fig. 4, in der I_{Du} und U_{Sp} in Abhängigkeit vom Bromgehalt dargestellt sind). Es ist daher zu erwarten, daß die Änderungen von n_{A^-} während des Vortemperns sich in gleichem Maße in der Intensität des Durchlaßstromes äussern werden.

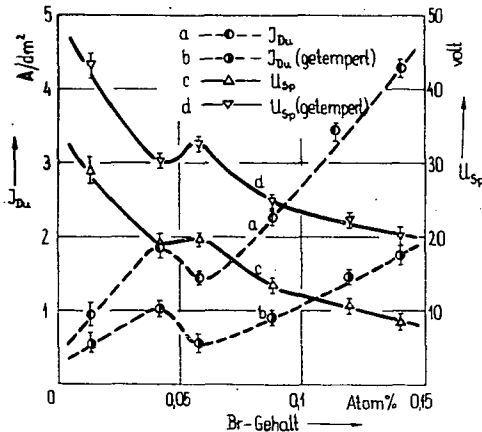


Fig. 4. Einfluß des Vortemperns auf den Durchlaßstrom (I_{Du}) bzw. auf die maximal zulässige Sperrspannung (U_{Sp})

Tabelle I gibt die relative Abnahme von n_{A^-} und I_{Du} gegenüber den vor dem Vortempern gemessenen Werten an. Eine ähnliche Übereinstimmung ist zwischen während der Wärmebehandlung auftretenden relativen Zunahme der berechneten Werte von l und den bei einer konstanten Belastung gemessenen, maximal zulässigen Sperrspannungen U_{Sp} des Gleichrichters zu finden (Tab. II).

Табелле I

Br-Гехалт Атом%	0,014	0,04	0,06	0,09	0,12	0,14
Δn_A - %	26	49	53	55	56	58
ΔI_{Du} %	30	43	54	58	57	61

Табелле II

Br-Гехалт Атом%	0,014	0,04	0,06	0,09	0,12	0,14
ΔI %	45	59	60	82	129	136
ΔU_{Sp} %	47	56	64	86	121	143

Дие Wirkung дес Vortemperns zeigt sich also vor allem in дер Abnahme дер Akzeptорконцентрация дес Селенс, дие zwar mit дер Abnahme von I_{Du} einhergeht, andererseits steigt aber infolge дер Zunahme дер Raumladungsschichtdicke auch дер maximal zulässige Wert дер Sperrspannung дер Gleichrichterplatte. Дие Parameter дер CdSe-Schicht werden durch das Vortempern nicht beeinflusst. Eine Untersuchung дер Wirkung дес Vortemperns in Abhängigkeit vom Bromgehalt ergibt, daß das Vortempern einer erhöhtен Bromdotierung entgegenwirkt.

* * *

Дие Verfasser sind Herrn Professor A. BUDÓ, Direktor дес Instituts, für sein förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Ferner wünschen sie дер Gleichrichterfabrik „KONVERTA“ ihren Dank für дие Unterstützung дер Arbeit auszudrücken.

Literatur

- [1] Kispéter, J., J. Lang, L. Gombay: Acta Phys. et Chem. Szeged 10, 85 (1964).
- [2] Lehovec, K.: J. Appl. Phys. 20, 123 (1949).
- [3] Hoffmann, A.: Z. angew. Phys. 2, 353 (1950).
- [4] Dolega, U.: Z. Phys. 167, 46 (1962).
- [5] Schottky, W.: Z. Phys. 113, 367 (1939); 118, 539 (1942).
- [6] Kispéter, J., L. Gombay, L. Lang: Acta Phys. et Chem. Szeged 12, 27 (1966).
- Henkels, H. W.: J. appl. Phys. 22, 1265 (1951).
- [7] Dolega, U.: Z. Naturforschg. 18a, 653 (1963).

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВОРИТЕЛЬНОГО ТЕМПЕРИРОВАНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ МЕСТА ДЕФЕКТА И НА ТОЛЩИНУ СЛОЕВ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В ЗАПИРАЮЩИХ СЛОЯХ СЕЛЕНОВЫХ ВЫПРЯМИТЕЛЕЙ

Я. Ланг, И. Кишпэтэр, Л. Гомбай

Было исследовано влияние предварительного темпериования на плотность места дефекта CdSe-Se, а также на толщину слоев объемного заряда в зависимости от добавления брома и времени предварительного темпериования. По данным опытов предварительное темпериование противодействует добавлению брома и в слое Se уменьшает плотность места дефекта и увеличивает полную толщину слоя объемного заряда, а на параметры слоя CdSe заметно не влияет. В зависимости от времени предварительного темпериования параметры слоя Se в первых 20—30 минутах быстро изменяются, а после этого они остаются почти неизменными.

UNTERSUCHUNG OHMSCHER KONTAKTE BEI GESINTERTEN CdS-PHOTOWIDERSTÄNDEN

von M. ZÖLLEI

Institut für Experimentalphysik der Attila József-Universität, Szeged

(Eingegangen am 30. April, 1966)

Bei der Untersuchung von aus einer Kolloidlösung von CdS hergestellten Photowiderständen stellten wir fest, daß außer den bisher üblichen, einen ohmschen Kontakt erzeugenden Metallelektroden auch eine Legierung von Cd (80%) und Sn (20%) sperrschichtfreie Kontakte ergibt. Weiters können sperrschichtfreie Kontakte — unabhängig vom Material der verwendeten Metallelektroden — in allen Fällen erhalten werden, wenn die Photowiderstände eine In- oder Ga-Dotierung enthalten.

Eine wichtige Voraussetzung der Untersuchung aller Halbleiter ist die Beseitigung der Einwirkung der an den Kontakten entstehenden Randschichten. Das Eliminieren der Grenzschichtwirkung ist in vielen Fällen durch die Anwendung von Potentialsonden zu erreichen [1—3]. BUTLER, MUSCHEID und FASSBENDER [4—5] untersuchten die Wirkung in Hochvakuum aufgedampfter Metallelektroden. Sie stellten fest, daß die aufgedampften Metallelektroden einen sperrschichtfreien Kontakt liefern, wenn die Kristalloberflächen zuvor mittels Glimmentladung gereinigt werden. ROSE und SMITH [6] konnten nachweisen, daß In und Ga leicht in die CdS-Einkristalle diffundieren und so sperrschichtfreie Kontakte ergeben. Ein Nachteil der bisher besprochenen Kontakte besteht darin, daß sie nicht wesentlich über Zimmertemperatur erwärmt werden dürfen, da sie bei Temperaturen über 100°C ihre Sperrschichtfreiheit verlieren. Das In und Ga diffundieren bereits bei Temperaturen über 50°C merklich in das Kristallinnere und steigern die Volumenleuchtbarkeit. Es gelang BÖER u.a. [7] temperaturunabhängige sperrschichtfreie Kontakte durch Aufdampfen von Al in Hochvakuum auf vorher auf 200°C erwärmte Kristalloberflächen herzustellen. Da die Diffusion des Al bei niedrigeren Temperaturen sehr gering ist, erwiesen die so hergestellten Kontakte bis 300°C sperrschichtfrei.

Bei der Untersuchung von gesinterten CdS-Schichten erwiesen sich Au-, In- und Al-Elektroden ebenfalls als gut brauchbar. Wir konnten aber Elektroden auch von Materialien herstellen, die nicht nur sperrschichtfreie Kontakte ergaben, sondern auch zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit der Schicht geeignet waren. Außer den erwähnten Forderungen wurde von den Elektroden noch verlangt, daß sie an den Schichten gut haften, mechanische Beanspruchungen gut vertragen und die Eigenschaften der Schichten bei der Betriebstemperatur nicht verändern. Dies konnte auf folgende Weise erreicht werden:

a) Die Kolloidlösung des CdS wurde auf Glasplatten aufgetragen, eingetrocknet und die so erhaltenen Schichten 15 Minuten bei der für die Ausbildung der Maximalen Lichtempfindlichkeit günstigsten Temperatur (500°C) getempert. Für die Elektroden wurde eine Legierung von Cd (80%) und Sn (20%) benützt. Die geschmolzene Legierung wurde auf beide Enden der Glasplatten derart auf-

gespritzt, daß die CdS-Schicht in 1—2 mm Breite bedeckt war. Auf diese Weise konnten gut haftende Elektroden verschiedener Dicke hergestellt werden. Dann wurden die mit den Elektroden versehenen CdS-Schichten einer nachträglichen Wärmebehandlung bei 180°C unterworfen, während das Cd teilweise in die Schichten eindiffundiert und dort Cd-Überschuß erzeugt. Die in den Eigenschaften der Schichten eintretenden Änderungen sind ausschließlich dem Cd-Überschuß zuzuschreiben, da eine nachträgliche Wärmebehandlung um 180°C — nach früheren Erfahrungen — die Eigenschaften der in der üblichen Weise hergestellten Schichten nicht beeinflusst.

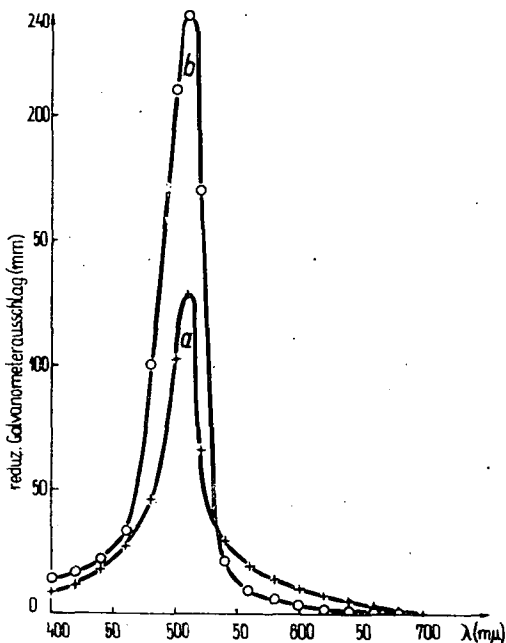


Fig. 1. Spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit a) undotierter, b) mit Cd dotierter CdS-Schichten

schusses herzustellen wurde eine Wärmebehandlung von 2, 4, 6, ... 20 Minuten bei der erwähnten Temperatur angewendet. Um die Einwirkung des Kadmiums festzustellen, wurde der Photostrom der Schicht vor und nach der nachträglichen Wärmebehandlung bei derselben Belichtungsintensität gemessen. Die Zeitabhängigkeit der prozentuellen Zunahme des Photostromes gegenüber dem Werte vor der Wärmebehandlung ist in Fig. 2 dargestellt. Zur Erreichung des optimalen Cd-Überschusses sind etwa 10—12 Minuten nötig. Eine längere Wärmebehandlung läßt zu viel Cd in die Schichten diffundieren, wodurch die maximal erreichbare Photowirkung verschlechtert wird.

Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der relativen Photowirkung (i_{Ph}/i_D) von der Dauer der nachträglichen Wärmebehandlung. Wie ersichtlich, ist auch bezüglich der relativen Photowirkung eine Wärmebehandlung von etwa 12 Minuten am günstigsten. Durch den bei einer längeren Wärmebehandlung entstehenden größeren Cd-Überschuß wird der Dunkelwiderstand der Schicht stark herabgesetzt und dadurch auch die relative Photowirkung verlängert.

¹ Bezüglich der Figuren 1a und 1b s. die Anmerkung in Acta Phys. et Chem. Szeged 11, 86 (1965).

Die spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von auf diese Weise sensibilisierten Schichten zeigt Fig. 1b¹. Es ist ersichtlich, daß der Verlauf der Kurve mit demjenigen der Kurve für undotierte Schichten (Fig. 1a) übereinstimmt. Der Cd-Überschuß erzeugt kein neues Maximum, doch steigert es die Lichtempfindlichkeit der Schicht wesentlich.

Mit Änderung der Zeitdauer der Temperaturbehandlung ändert sich auch die Menge des eindiffundierten Cd. Um verschiedene Konzentrationen des Cd-Überschusses herzustellen wurde eine Wärmebehandlung von 2, 4, 6, ... 20 Minuten bei der erwähnten Temperatur angewendet.

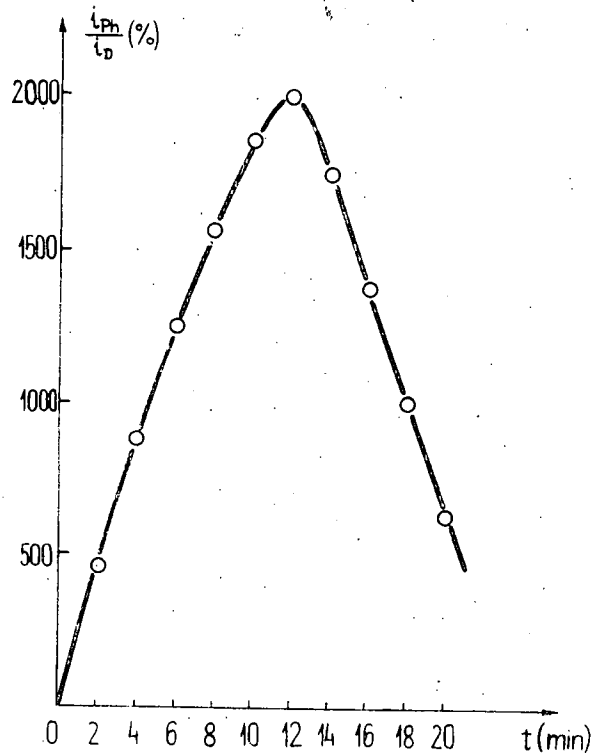


Fig. 2. Abhängigkeit der prozentuellen Zunahme des Photostromes von der Dauer der nachträglichen Wärmebehandlung

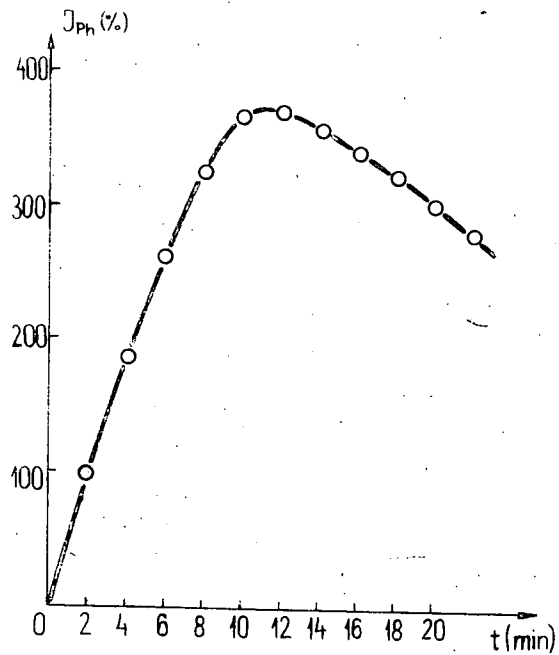


Fig. 3. Abhängigkeit der relativen Photowirkung von der Dauer der nachträglichen Wärmebehandlung

Eine Cd-Überschuß von entsprechender Konzentration steigert außerdem die Selektivität der Schicht und verringert ihre photoelektrische Trägheit.

b) Im Falle von gesinterten CdS-Photowiderständen konnten wir — unabhängig von Material der Kontakte — sperrschichtfreie Kontakte auch durch In- und Ga-Dotation herstellen. Die In- und Ga-Dotation ergab — wie bereits in einer früheren Arbeit erwähnt [8] — nicht nur eine gesteigerte Lichtempfindlichkeit, sondern sicherte auch den ohmschen Übergang zwischen den lichtempfindlichen Schichten der angewandten Metallelektroden. Wird die Kolloidlösung des CdS auf nicht mit den erwähnten ohmschen Kontakt erzeugenden Elektroden versehene Glasplatten aufgetragen, so ist nach der Wärmebehandlung stets die Ausbildung einer Sperrschicht zu beobachten. Dagegen wird keine Sperrschicht erzeugt, wenn die Kolloidlösung des CdS mit In und Ga dotiert ist. Diese Wirkung des In und Ga konnte auch in Gegenwart von anderen Dotierungen (z. B. Cu und Cl) beobachtet werden.

Die Ausbildung des sperrschichtfreien Kontaktes ist dadurch zu erklären, daß die entsprechend verteilten In- und Ga-Atome während der Wärmebehandlung nicht vollkommen in die CdS-Schichten eindiffundieren, sondern sich zu einem gewissen Anteil an die Grenzflächen der Mikrokristalle anlagern. Da die In- und Ga-Atome die Tendenz zeigen, sich miteinander in Ketten zu verbinden, sichern diese Ketten den ohmschen Übergang zwischen der CdS-Schicht und den Metallelektroden.

Bei mit In und Ga dotierten Schichten wurde das Ohmsche Gesetz in unbelichtetem Zustande stets gültig gefunden. Es wurde in keinem Falle Photo-EMK erhalten; die Leitfähigkeit zeigte keine Asymmetrie. Bei Verwendung der mit In und Ga dotierten Schichten ist darauf zu achten, daß sich die Präparate nicht über 50°C erwärmen, um die Änderung der Schichten durch nachträgliche Diffusion zu vermeiden.

* * *

Der Verfasser ist Herrn Prof. DR. A. BUDÓ, Direktor des Instituts sowie Herrn Dozenten DR. L. GOMBAY und Herrn DR. J. GYULAI für ihr förderndes Interesse zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Literatur

- [1] Rywkin, S. M.: J. Exp. Theor. Phys. **20**, 2, 139, 152 (1950).
- [2] Böer, K. W.: Ann. Physik **10**, 20 (1952).
- [3] Böer, K. W., E. Borchardt, W. Borchardt: Z. Phys. Chem. **203**, 145 (1954).
- [4] Buttler, W., W. Muscheid: Ann. Physik **14**, 215 (1954).
- [5] Fassbender, J.: Z. Phys. **145**, 301 (1956).
- [6] Smith, R. W., A. Rose: Phys. Rev. **92**, 857 (1953).
- [7] Böer, K. W., K. Lubitz: Z. Naturforschg. **15a**, 91 (1960).
- [8] Zöllei, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 21 (1966).

ИССЛЕДОВАНИЕ ОМИЧЕСКИХ КОНТАКТОВ ПРИ СПЕЧЕННЫХ ФОТОСОПРОТИВЛЕНИЯХ CdS

М. Зёллеи

При исследовании фотосопротивлений, изготовленных из коллоидного раствора CdS было наблюдеено, что кроме примененных до сих пор металлических электродов, сплав кадмия (80%) и олова (20%) дает также омический контакт. Далее, омический контакт получается также — независимо от материала примененных металлических электродов — когда фотосопротивления содержат в себе примеси In или Ga.

THE THERMAL DECOMPOSITION OF ETHYL NITRITE. III

The Effect of Propylene and the Mechanism of the Reaction

By F. MÁRTA and L. SERES

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received April 10, 1966)

The effect of propylene on the decomposition of ethyl nitrite and on the composition of the reaction products has been examined. According to the experimental results propylene has not any influence on the composition of the reaction products. The rate of decomposition in the presence of propylene was slightly increased.

A mechanism has been suggested which is able to account for the experimental results described in the previous two papers and in the present one. This mechanism can explain the main features of the reaction and the product distribution influenced by nitric oxide and acetaldehyde.

In previous papers [1, 2] the rate pressure relations of the decomposition and the effect of the products on the rate and on the composition of products were reported.

Having found that the nitric oxide exerts an inhibiting effect on the decomposition of ethyl nitrite and that it gives rise to a great change in the composition of reaction products, we decided to investigate the effect of propylene on the decomposition reaction.

The results of the experiments carried out in the presence of different amount of propylene showed that the rate of the decomposition and the final pressure-change were slightly increased as it can be seen from Table I.

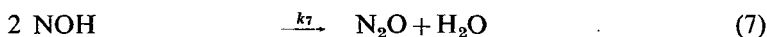
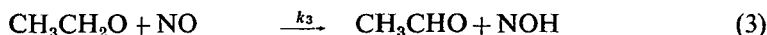
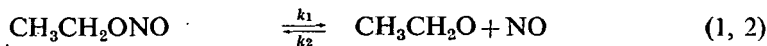
Table I
The effect of propylene on the rate of the reaction
T = 209,1°C; P₀ = 140 torr

Propylene _{torr}	$\tau_{1/2}$ sec	ΔP_{torr}
0	880	120,3
50	840	119,8
100	800	126,7
200	790	127,6

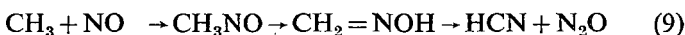
From the analysis of the products, it turned out that the propylene had not appreciable effect neither on the yield nor on the composition of the products found in the absence of propylene. This experimental fact indicates that the interaction between the propylene and the radical formed in the decomposition reaction may be neglected. This result is surprising, because it could have been expectable that the ethoxyl radicals abstracted hydrogen from propylene and, consequently, the yield of ethanol would have been increased.

The overall mechanism of the reaction

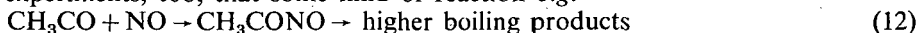
The experimental results described in the previous papers [1, 2] may be interpreted by the following sequence of steps:



which are very similar to those proposed by LEVY [3] and can explain the main features of the reaction. We did not take into consideration the steps:



suggested by LEVY, because CO, CH₄, H₂ and HCN could not be detected at the present work. The steps (10) and (11) were assumed by LEVY to explain the yield of nitrous oxide found in the presence of added acetaldehyde and nitric oxide. If, however, the change observed in the yield of nitrous oxide was due to these steps, then methane and hydrogen should be formed in the quantity proportional to the difference found in the yield of nitrous oxide. The absence of carbon monoxide, hydrogen cyanide and formaldoxime in the products makes the existence of steps (8) and (9) very unlikely. On the other hand, however, it is true, on the basis of our experiments, too, that some kind of reaction *e.g.*



between the species CH₃CO and NO should be taken into consideration. Our assumption is that this reaction step must be responsible for the appearance of the higher boiling product observed in our experiments and which is also referred to by BROMBERGER and PHILLIPS [4]. We observed that the formation of this yellowish product became more appreciable in the presence of excess of acetaldehyde when step (5) and, consequently, step (12) were more dominant.

In the presence of added acetaldehyde a significant deficiency in nitrogen balance, as well as a decrease in the final pressure-change were observed. All these experimental facts seem to be interpreted by the assumption of a reaction involving species CH₃CO and NO.

The product, having found and being identified as acetal, comes from the reaction involving ethanol and acetaldehyde in step (6).

Although on the basis of the experiments there is no doubt about the formation of the acetal [2], nevertheless, it seems somewhat strange how this product can be formed under such an experimental condition and in such a significant quantity.

Application of the steady-state treatment to the mechanism described above gives rise to the following expression for the concentration of ethoxyl radical:

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}] = \frac{k_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{(k_2 + k_3)[\text{NO}] + k_4[\text{NOH}] + k_5[\text{CH}_3\text{CHO}]} \quad (13)$$

The rate of disappearance of ethyl nitrite is given by the expression:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = k_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}] - k_2[\text{C}_2\text{H}_5\text{O}][\text{NO}] \quad (14)$$

into which if (13) is substituted the resulting rate expression will be:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = k_1[\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}] \left\{ 1 - \frac{k_2[\text{NO}]}{(k_2 + k_3)[\text{NO}] + k_4[\text{NOH}] + k_5[\text{CH}_3\text{CHO}]} \right\} \quad (15)$$

and after rearrangement:

$$-\frac{d \ln [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = k_1 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3 + k_4 \frac{[\text{NOH}]}{[\text{NO}]} + k_5 \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{NO}]}} \right\} \quad (16)$$

From the rate expression (16) it can be seen that the rate of the reaction depends on the ratio of $\text{CH}_3\text{CHO}/\text{NO}$; and on increasing the concentration of acetaldehyde or that of nitric oxide the rate of the reaction increases or decreases respectively.

The mechanism, consisting of the sequence of steps (1—7), is also suitable for the explanation of the product distribution influenced by nitric oxide and acetaldehyde.

In the presence of greater amount of acetaldehyde the rates of steps (5) and (6) increase bringing about the disappearance of the ethoxyl radicals mainly by step (5) instead of step (3); its consequence being the decrease in the yield of nitrous oxide and an increase in that of acetal in agreement with the experiments. Under this experimental condition — taking into consideration that

$$(k_2 + k_3)[\text{NO}] + k_4[\text{NOH}] \ll k_5[\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (17)$$

the rate expression (16) is simplified to

$$-\frac{d \ln [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = k_1 \left\{ 1 - \frac{k_2[\text{NO}]}{k_5[\text{CH}_3\text{CHO}]} \right\} \quad (18)$$

showing an increase in the rate as compared to equation (15).

In the presence of added nitric oxide the rate of step (2) is increased and this plays part in the lowering of the stationary concentration of the ethoxyl radicals. The rates of steps (3) and (7) remain essentially unchanged, because the decrease in the concentration of ethoxyl radicals is compensated by the increase in the concentration of nitric oxide. However, the rates of steps (4), (5), (6), decrease, and

consequently the yield of ethanol and that of acetal decreases. This means that the ethoxyl radicals are consumed mainly by step (3) bringing about an increase in the yield of acetaldehyde and nitrous oxide. Under such conditions the inhibiting effect of nitric oxide can be interpreted by the equation (16). On applying high concentration of nitric oxide it is evident that in the rate equation (16)

$$(k_2 + k_3) \gg k_4 \frac{[\text{NOH}]}{[\text{NO}]} + k_5 \frac{[\text{CH}_3\text{CHO}]}{[\text{NO}]} \quad (18)$$

and that the rate expression (16) is reduced to

$$-\frac{d \ln [\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}]}{dt} = k_1 \left\{ 1 - \frac{k_2}{k_2 + k_3} \right\} \quad (19)$$

which accounts for the limiting value of inhibition at the very high concentration of nitric oxide as found by LEVY.

* * *

The authors are indebted to Mrs. TAKÁCS for her assistance in carrying out the experiments.

References

- [1] Márta, F., L. Seres: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 35 (1966).
- [2] Márta, F., L. Seres: Acta Phys. et Chem. Szeged **12**, 47 (1966).
- [3] Levy, J. B.: J. Amer. Chem. Soc., **78**, 1780 (1956).
- [4] Bromberger, B., L. Phillips: J. Chem. Soc., **1961**, 5302 p.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЭТИЛНИТРИТА. ЧАСТЬ III. ЭФФЕКТ ПРОПИЛЕНА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Ф. Марта и Л. Шереш

Авторами изучалось влияние пропилена на скорость реакции разложения этилнитрита и на состав продукта реакции. По опытным результатам пропилен не оказал влияния на состав продуктов реакции. Скорость реакции разложения в присутствии пропилена немного увеличилась.

Предложен механизм, по которому может толковать опытные данные описанные в настоящей статье и также в предыдущих двух частях. По этому механизму толкуются основные черты реакции и разделение продуктов под влиянием окиси азота и ацетальдегида.

ON THE CHEMISTRY OF BIS-SALICYLALDOXIME-Ni(II)

By J. CSÁSZÁR and J. SZEGHALMI

Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged

(Received October 30, 1965)

The solvent and reflectance spectrum of salicylaldoxime as well as of its diamagnetic square planar Ni(II) complex have been investigated.

The electronic spectra of the complex in inert solvents are characteristic of the diamagnetic nickel(II) compounds, while in coordinating solvents the curve is similar to the normal paramagnetic type. From the solutions of the monoamines an adduct of $\text{NiSaOx}_2 \cdot \text{L}_2$. The L_2 can be isolated ($\text{L} = \text{pyridine, } \alpha\text{-picoline, chinoline, n-buthylamine, n-amylamine}$) with a BM value of 3,16—3,22.

In the mixture of inert and coordinating solvent a diamagnetic/paramagnetic equilibrium forms, the constant of which can easily be calculated from spectroscopic and magnetic data. It was established that the K values and the basic strength of the coordinating solvents change in the same manner.

1. Introduction

A number of square planar, diamagnetic nickel(II) chelates show paramagnetism in indifferent (ID) and in coordinating (CD) solvents with about 0—1 and $\sim 3,2$ BM, resp. In the mixture of such solvents a temperature dependent equilibrium develops between the diamagnetic and paramagnetic forms of the complexes, which can be investigated well by various physical and chemical methods.

The purpose of the present investigation was the study of the spectroscopic, magnetic, infrared and equilibrium data of bis-salicylaldoxime-Ni(II).

2. General outlines

With the square planar Ni(II) complexes the singlet $(t_{2g})^6(e_g)^2$ arrangement may lead to strong distortion, since the electron pair on the d_{z^2} orbit repels the ligands situated perpendicular to the xy plane. If the repulsion is strong the two ligands loose their octahedral trans position and a square planar molecule forms [1—4].

There are two essential reasons mentioned for the formation of the low spin complexes.

(i) The central metal ion exerts a strong polarization effect on the deformable electrons of the ligands and the overlapping with the e_g orbitals forces the non-bonding electrons of these sub-levels to be paired on the t_{2g} levels.

(ii) The ligands can also form π -type bonds, while they attract the electrons of the central metal ion, decreasing the repulsion between the t_{2g} electrons.

The Ni(II) is able to form squareplanar chelates only with ligands of significant

¹ SAOx = salicylaldoxime.

field-strength, which are also able to form π -bonds. The $nd_{x^2-y^2}$, $(n+1)s$, $(n+1)p_x$, p_y orbitals play part in the formation of the σ -bond, while the $(n+1)p_z$ orbit in that of the π -bond.

The visible spectra of the diamagnetic complexes markedly differ both from those of the octahedral and tetrahedral Ni(II) compounds. It was established [5] that with the square planar arrangement both dia-, and paramagnetic molecules may form. The lowest triplet and singlet state do not separate completely, and there is a point, (λ), which depends on the field-strength of the ligand and on the value of the effective dipol moment, where the energies of these two states are identical (Fig. 1). Before and after this point the multiplicity of the ground state, the magnetic property of the complexes, as well as the structure of the electronic spectrum are different.

Previously, an equilibrium was assumed in pyridine [6—9] between the non solvated square planar diamagnetic and the solvated octahedral paramagnetic forms. The paramagnetism in ID solvents was interpreted by a square planar →

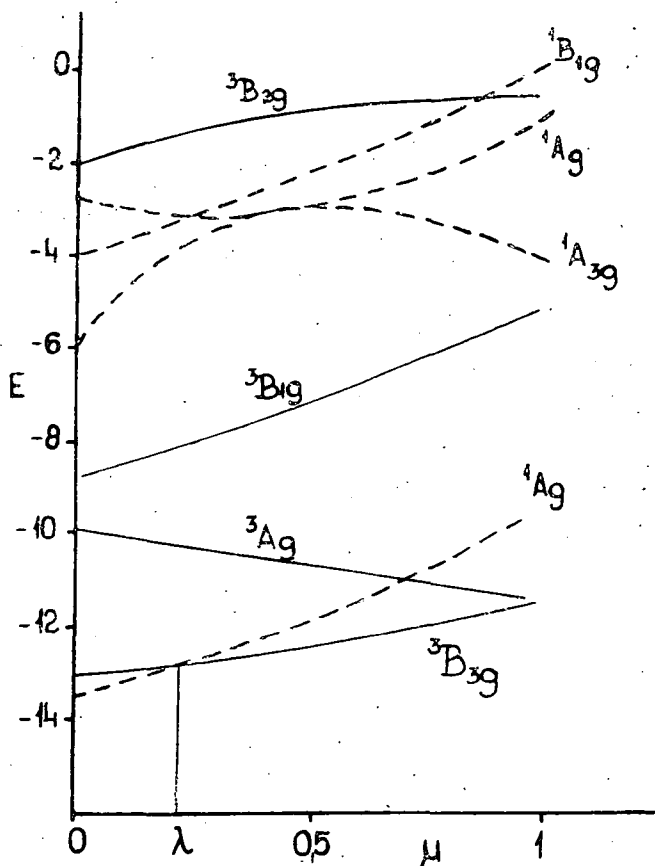


Fig. 1. Termsystem of the square planar bis-salicylaldoxime-nickel(II)

→ tetrahedral transformation. According to the group theoretical calculations, in such solvents, an equilibrium exists between the sixfold coordinated high spin molecules and the quadricoordinated low spin ones; the change of the magnetic as well as the spectral properties may also be attributed to the perturbing effect of the solvent molecules.

According to crystal-field calculations the triplet and the lowest singlet state separates considerably in pyridine ($\mu D = 2,1$), and the ground state is a purely triplet one (Fig. 1). The energy difference between the 1A_g and $^3B_{3g}$ states is small, therefore, the energy of the heat motion is enough to increase the number of molecules in the higher energy state. Further away from the λ point the energy difference can be so great that the BOLTZMANN-factor of the molecules in the greater energy state can be neglected, therefore, a thermal equilibrium does not exist. Before (singlet ground state) and after (triplet ground state) this point the magnetic property and the structure of the spectrum changes considerably.

CLARK and ODELL [10], FUJII and SUMITANI [7], FRENCH ET. AL. [11], BASOLO and MATOUSH [12] and NYHOLM [13] discussed the transformations taking place in solutions. SACCONI ET AL. [14, 15] established the relationship between the equilibrium constants and the base strength of solvents.

The partial paramagnetism of the solid diamagnetic compound in ID solvents can also be caused by the elimination of dimerization [16, 17]. Several authors have been investigating the above mentioned equilibriums, with alkyl- [18—20], *sec*-alkyl- [21], *tercier*-alkyl- [22] and also with the aryl- [23, 24] derivatives of salicylaldehyde.

3. Experimental data and their interpretation

3.1. Spectroscopical investigations

3.1.1. Spectrum of the ligand

The absorption spectrum of the bidentate SAOx (Fig. 2) measured in alcohol shows bands at $32,680$ and $38,610 \text{ cm}^{-1}$. For want of quantum mechanical calculations these are, presumably, assigned to the $\pi - \pi^*$ transitions. In acidic solutions the structure of the spectrum is practically unchanged. The formation of a H-bridge

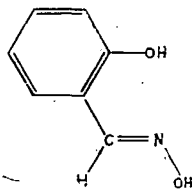


Fig. 2.

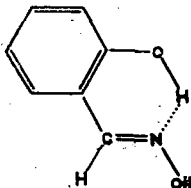


Fig. 3.

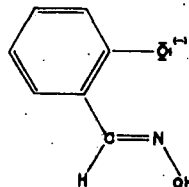


Fig. 4.

must be taken into consideration both in alcoholic and acidic media (Fig. 3). In alkaline solutions, because of the formation (Fig. 4) of the phenolate ion, the bands shift considerably towards the long waves. Table I contains the spectral data of SAOx in 10 various solvents.

Table I

Ultraviolet spectral data of salicylaldoxime in various solvents

Solvent	Maxima					
	$m\mu$	kK	$\log \epsilon$	$m\mu$	kK	$\log \epsilon$
Water*	308,0	32,47	3,44	262,0	38,17	4,03
n-Hexane	312,0	32,05	—	264,0	37,87	—
CHCl ₃	307,0	32,57	3,37	259,5	28,54	4,04
Ethanol	306,0	32,68	3,57	259,0	38,61	4,04
Dioxane	305,5	32,73	3,50	258,5	38,68	3,92
Ether	305,0	32,79	3,45	259,0	38,61	4,02
Methanol	304,0	32,89	3,39	257,5	38,83	3,80
i-Oktane	303,5	32,94	3,46	—	—	—
n-Heptane	302,5	33,05	3,47	—	—	—
CCl ₄	301,5	33,17	3,51	—	—	—

* Because of the low solubility the $\log \epsilon$ values are uncertain.

3.1.2. Spectrum of the central ion

The 3F ground term of the nickel(II)ion $[(Ar)3d^8]$ splits into ${}^3A_{2g}$, ${}^3T_{2g}$ and ${}^3T_{1g}$ levels in order of increasing energy in potential field of high symmetry [25—27].

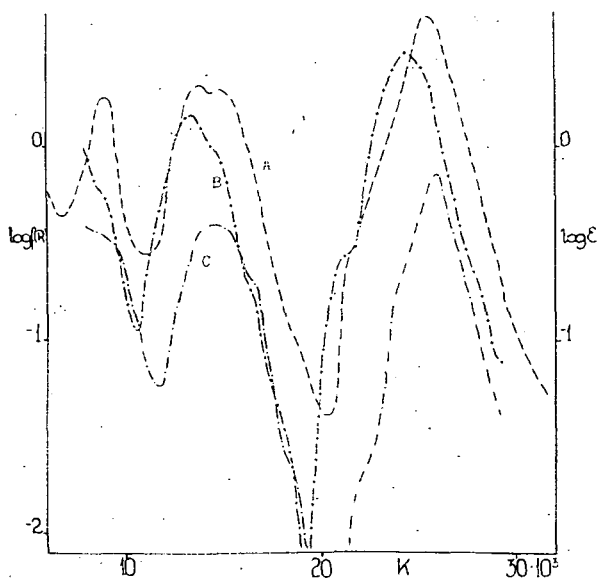


Fig. 5. A, solution spectrum of $[Ni(H_2O)_6](ClO_4)_2$; reflectance spectra of B, $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$ and C, $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$

Taken also the 3P term into consideration in the electronic spectrum of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ (28—30) and in the reflectance spectra of $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ the three bands can be assigned to the

$${}^3A_{2g}({}^3F)[(t_{2g})^6(e_g)^2] \rightarrow {}^3T_{2g}({}^3F)[(t_{2g})^5(e_g)^3] \quad (v_1)$$

$$\rightarrow {}^3T_{1g}({}^3F)[(t_{2g})^5(e_g)^3] \quad (v_2) \quad (1)$$

$$\rightarrow {}^3T_{1g}({}^3P)[(t_{2g})^4(e_g)^4] \quad (v_4)$$

LAPORTE-forbidden transitions (Table II, Fig. 5).

Table II

${}^3A_{2g} \rightarrow$	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$		$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$		$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^*$	
	$m\mu$	kK	$m\mu$	kK	$m\mu$	kK
${}^3T_{2g}$	1176	8,5	1053	9,5	1075	9,3
${}^3T_{1g}$	690	14,5	690	14,5	752	13,3
${}^3T_{1g}$	395	25,3	386	25,9	410	24,4

* Reflection spectra

3.1.3. Spectrum of the complex

The central nickel(II)ion bounds two SAOx in plane (Fig. 6). The bonds form between the O-ion, formed by the dissociation of the alcoholic OH-group, and the N-atoms as well as the central metal ion. According to X-ray investigations [31] an H-bridge exist in the complex, as is found at the oxime complexes. This is shown by the i. r. spectrum of SAOx and that of its nickel(II) complex (Table III). In the i.r. spectrum of the free molecule the wide band of the OH-group appears at 3360 cm^{-1} , but this band is not present at the complex. The $\text{C}=\text{N}$ stretching frequency is found at 1642 cm^{-1} , shifted towards the higher wave numbers as compared to the free ligand (1633 cm^{-1}). The electronic spectra of the square planar, deep green compounds are shown in Fig. 7, the data are tabulated in Table IV.

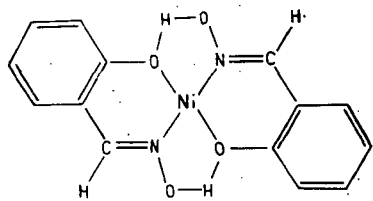


Fig. 6.

In the solution spectrum below $380\text{ m}\mu$ the characteristic bands of the ligands can be found, while in the visible one sharp band one inflexion appear. This latter section is characteristic of all square planar diamagnetic nickel(II) complexes measured in ID solvents (28). On the analogy of MAKI's assignment this band and inflexion in the reflectance spectrum — which is completely similar to the solution spectra — correspond to the ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3g}$ and ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ transitions, resp. (Fig. 8).

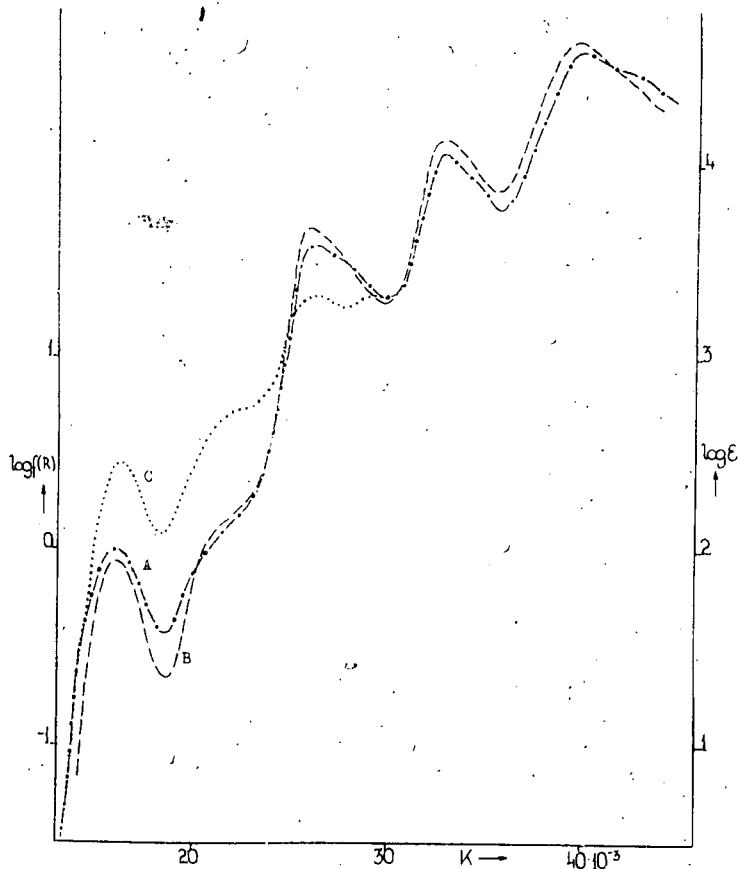


Fig. 7. Solution spectra of NiSAOx_2 in A, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; B, CHCl_3 ; C, reflectance spectrum

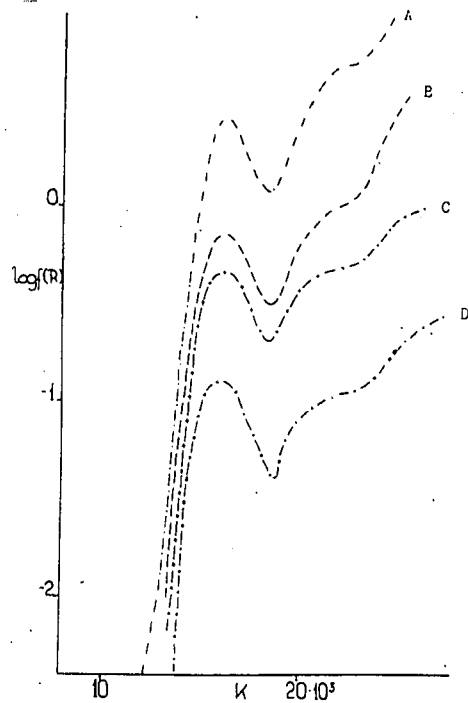


Fig. 8. Reflectance spectra of NiSAOx_2 with NiSAOx_2 : MgO = A, 1:0; B, 0,75:0,25; C, 0,5:0,5; D, 0,25:0,75

Table III
Infrared band position of
salicylaldoxime and of Ni(II)
complexes

SAOx	NiSAOx ₂	Assignments
420 w	425 m	
468 m	468 m	
—	526 w	Ni—O str.
562 m	—	
605 w	616 m	
647 s	645 s	
—	672 m	
700 m	689 m	
724 w	710 w	
743 m	754 s	
768 w	—	
790 m	—	
860 m	824 s	
—	852 w	
904 s	916 s	
—	947 m	
962 m	—	
994 s	1022 s	
1042 w	1047 w	
1118 w	1124 w	N—O str.
1157 m	1167 w	
1196 m	1202 m	
1217 w	1217 w	
1259 s	1257 m	C—O str.
1292 s	1297 s	
—	1341 s	
1416 s	—	
—	1447 s	
1480 m	1478 s	
1502 s	1503 m	vibrations of o-subst. benzene
1582 s	1554 s	
1623 s	1603 s	
1633 m	1642 m	C=N str.
—	2950 m	
3360 m	—	str. vibration of phenolic O—H group

w: weak, m: medium, s: stark, str.: stretching vibration

Table IV
Position of the visible bands
of NiSAOx₂ in various solvents

Solvent	Maxima	
	m μ	kK
Ethanol	626	15,97
Propanol	625	16,00
Acetone	624	16,03
CHCl ₃	624	16,03
Dioxane	623	15,05
Methanol	619	16,16
CCl ₄	614	16,29
Nitrobenzene	614	16,29

A considerable change can be observed in CD solvents, such as pyridine, chinoline, picoline or aliphatic amines, *etc.* In these solvents the complex shows paramagnetism with about 3,2 BM and the structure of the absorption curve is similar to the ones of the six-coordinated paramagnetic compounds (Figs. 9 and 10).

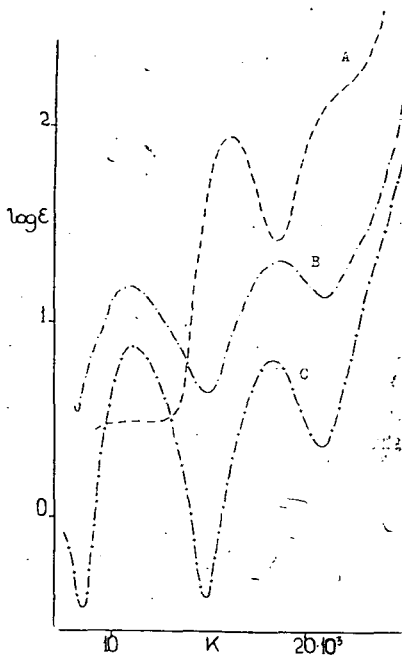


Fig. 9. Solution spectra of NiSAOx_2 in A, CHCl_3 ; B, picoline; C, ethylenediamine

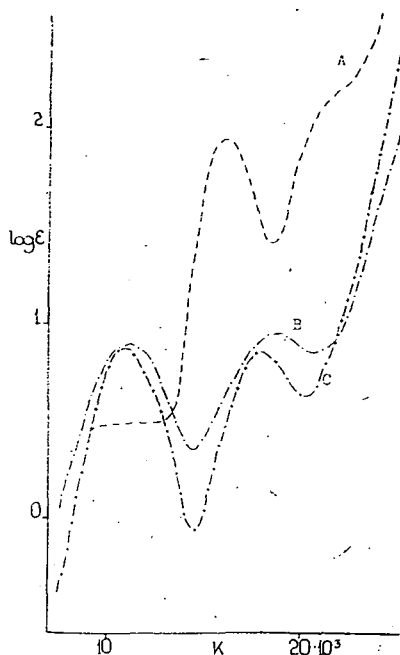


Fig. 10. Solution spectra of NiSAOx_2 in A, CHCl_3 ; B, tetraethylene-pentamine; C, trimethylene-diamine

The data of the bands of the ${}^3B_{3g} \rightarrow {}^3B_{1g}$ and ${}^3B_{3g} \rightarrow {}^3B_{2g}$ transition are tabulated in Table V.

The third band appearing at the border-line of the u.v. region is blurred because of the self-absorption of the solvents. Crystallizing NiSAOx_2 from the above solvents a brownish-violet six-coordinated, normal paramagnetic compound forms. The reflectance spectrum of this adduct is identical with that of the six-coordinated compound, but in solution the solvent molecules split-off and the spectrum shows again the characteristic structure of the green diamagnetic form (Fig. 11).

3.2. Equilibrium investigations

3.2.1. On the basis of extinction measurements

In a mixture-system of ID and CD solvent the six-coordinated paramagnetic and the square planar diamagnetic modification of the complex form a temperature dependent equilibrium system. With increasing concentration of the CD solvent the intensity of the ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{3g}$ band of the diamagnetic form will gradually de-

Table V
Visible spectra of NiSAOx₂ in
aliphatic amines

Amines	First d-d band		Second d-d band	
	kK	log ε	kK	log ε
CHCl ₃	16,03	1,96	21,00	—
En	11,00	0,88	18,30	0,81
TMDA	10,90	0,88	17,80	0,87
PMDA	10,95	1,00	17,70	0,94
TEPA	11,10	0,90	18,60	0,96
Pyridine	10,70	0,90	18,35	1,08
α-Picoline	10,90	1,18	18,65	1,32

En: ethylenediamine, TMDA: trimethylenediamine, PMDA: pentamethylenediamine, TEPA: tetraethylenepentamine

crease and be shifted towards the ${}^3B_{3g} \rightarrow {}^3B_{2g}$ band of the paramagnetic form. The inflexion around $25,000\text{ cm}^{-1}$ will gradually disappear.

There is a definite correlation between the intensity of the bands and the CD solvent concentration. The intensity of the bands increases with decreasing CD solvent concentration and increasing temperature (Tables VI and VII). From Fig. 12

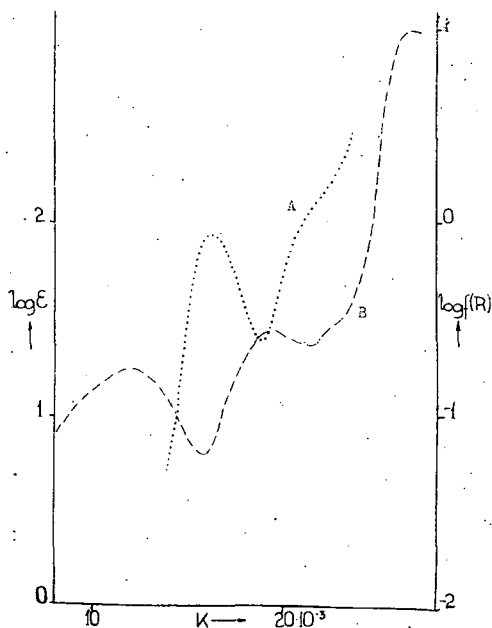


Fig. 11. NiSAOx₂·2 C₅H₅N. A, solution spectrum in CHCl₃; B, reflectance spectrum

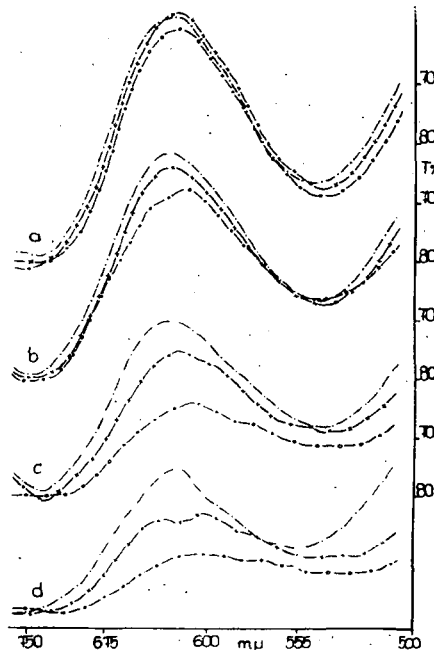


Fig. 12. Temperature effect on the spectra of NiSAOx₂ in CHCl₃-C₅H₅N systems: c_{pyridine} : a=0; b=0,036; c=0,072; d=0,145 M; T=283 (—); 298 (—x—x—); 313 K° (—o—o—o—).

Table VI
Visible spectra of NiSAO_x in CHCl₃
in the presence of various pyridine
concentration

c_{py} (M/l)	$\log \epsilon_{16,000}$	$\log \epsilon_{21,000}$	Position *
0	1,96	2,10	16,03
$4,27 \cdot 10^{-2}$	1,58	1,83	16,20
$1,24 \cdot 10^{-1}$	1,38	1,66	16,40
$2,48 \cdot 10^{-1}$	1,03	1,36	17,80
$4,97 \cdot 10^{-1}$	0,86	1,18	18,10
$6,21 \cdot 10^{-1}$	0,80	1,12	18,30
in pyridine	0,76	0,93	18,30

Indicated of the shift of the main bands in Kk

Table VII
Temperature effect on the spectra of the
NiSAO_x in various CHCl₃-pyridine
systems

c_{py} (M/l)	T	Maxima		
		$m\mu$	cm^{-1}	T%
0	283	615	16,260	61
	298	615	16,260	59
	313	615	16,260	58
0,036	283	605	16,530	69
	298	614	16,290	64
	313	617	16,210	62
0,072	283	601	16,640	84
	298	608	16,450	76
	313	617	16,210	70
0,145	283	595	16,810	90
	298	605	16,530	84
	313	611	16,370	75

it can be seen, that with increasing pyridine concentration the change of temperature causes a greater and greater difference in the intensity of the bands; at a higher pyridine concentration also in their position. Thus, the lower is the concentration of the CD solvent and the higher is the temperature the fewer is the number of molecules where the perturbing effect of the solvent molecules comes into account and the equilibrium gradually shifts towards the form of a singlet ground state.

The above mentioned are also supported by Fig. 13, which shows the change of extinction of solutions of identical pyridine concentration *vs.* the temperature. The change is linear and is the greater the smaller is the pyridine concentration. The $\text{tg } \alpha$ of these straight lines also give a linear correlation *vs.* the pyridine concentration.

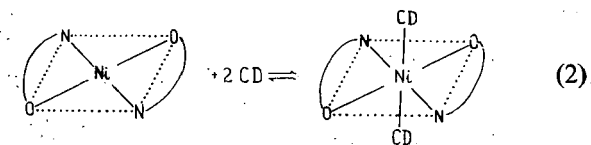
The equilibrium constants are summarized in Table VIII; the $\log K - 1/T$ relationships are given in Fig. 14. It can be seen that the K values change identically according to the basic strength of the CD solvents. This is in accordance with the findings of SACCONI ET AL. [14]. The α -picoline is an exception, where the methyl

Table VIII
Equilibrium constants and thermodynamic data of the diamagnetic/paramagnetic equilibrium with various aliphatic and aromatic amines

Amine	T	log K	$-\Delta H$ Kcal/Mol	$-\Delta G$ Kcal/Mol	$-\Delta S$ cal/deg. Mol
Quinoline	283	-0,78	2,27	-1,18	11,58
	298	-0,86			
	313	-0,95			
α -Picoline	283	0,30	7,76	-0,09	26,56
	298	-0,11			
	313	-0,36			
Pyridine	283	2,38	8,64	2,79	19,56
	298	2,07			
	313	1,74			
<i>n</i> -Amylamine	283	2,87	6,63	3,60	9,21
	298	2,69			
	313	2,39			
<i>n</i> -Buthylamine	283	3,12	8,28	3,77	15,37
	298	2,72			
	313	2,50			
Ethylenediamine	283	5,26	1,98	7,05	-17,29
	298	5,16			
	313	5,11			
Trimethylenediamine	283	5,61	4,55	7,41	-9,56
	298	5,43			
	313	5,27			
Diethylenetriamine	283	5,40	2,03	7,24	-17,43
	298	5,30			
	313	5,25			
Triethylenetetramine	283	5,78	0,27	7,86	-25,47
	298	5,77			
	313	5,76			

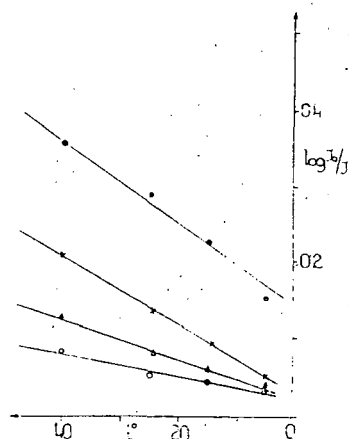
group sterically hinders the bonding of the picoline molecule. If the bonding does take place then it will result in a strong distortion of the complex molecule.

In the cases of pyridine, α -picoline, chinoline, *n*-buthylamine and *n*-amylamine the equilibrium can be schematically demonstrated as follows:



Thus, a distorted six-coordinated molecule will form with D_{2h} symmetry.

Fig. 13. $\log I_0/I$ values of the equilibrium solutions vs. temperature.



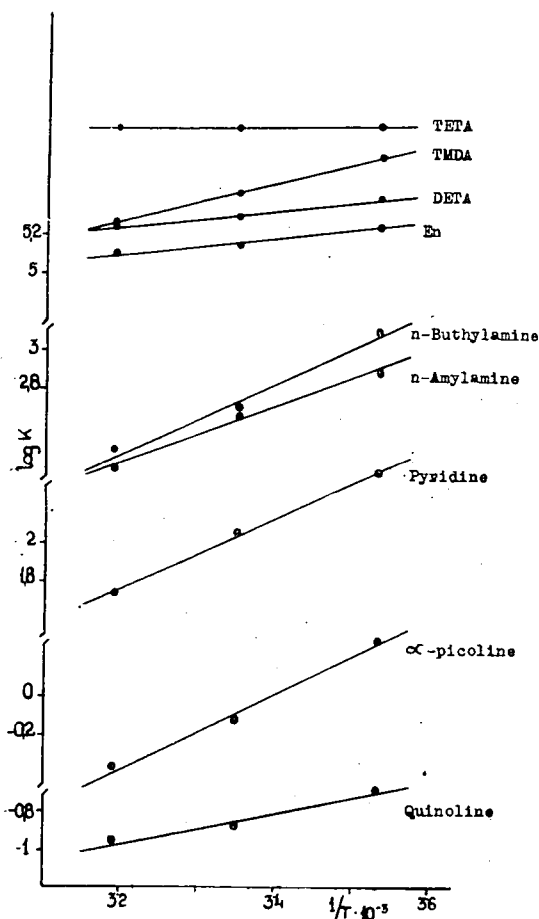


Fig. 14. Relation between $\log K$ and $1/T$ value

The extinction measurements at various temperatures showed the validity of BEER's law. There is no cause, therefore, to assume, that in the case of NiSAOx_2 a dimer/monomer equilibrium also exists besides the already mentioned diamagnetic/paramagnetic equilibrium [32, 33].

3.2.2. On the basis of magnetic measurements

The authors attempted to follow the diamagnetic/paramagnetic equilibrium also by susceptibility measurements. The complex is diamagnetic in chloroform while in pyridine it is paramagnetic with 3,18 BM. This value is in good agreement with the 3,2 BM found in the literature and which is equal to the observed moment of the normally paramagnetic nickel compounds.

From the susceptibility data the calculation of the equilibrium constant was attempted as follows.

In the case of these amines the adduct could be isolated in more or less crystalline form and the elementary analysis also supported the assumed composition.

The interpretation of the structure of the polyamine adducts is more difficult. At these compounds two, three and four *N*-atoms can form bonds, but their role and the mode of their coupling is not yet clearly explained on the basis of investigations hitherto. By carrying out equilibrium measurements in the same manner, constant was obtained using the formula applied with the monoamines. For the interpretation of this fact two possibilities must be taken into consideration. First, that NiSAOx_2 is coupled by two amine molecules in trans position, therefore, one or more NH_2 -, and NH - group will remain unbounded. Secondly, that by means of the remaining free amino groups the alkyl-amine chain can bound further complex molecules, thus a polynuclear structure will be formed. According to our assumption the first possibility is more likely. This is supported by the observation, that with these polyamines the adduct cannot be isolated, since the product in every case is a non-crystallizable oil.

In a mixture solvent of a given composition the following components must be taken into consideration:

1. chloroform,
2. Py_f = the free pyridine,
3. C_f = the free $NiSAOx_2$ molecule,
4. C_bPy_b = the adduct contains bounded complex (C_b) and bounded pyridine (Py_b).

From these

$$Py_b + Py_f = \text{known} \quad \text{and} \quad C_b + C_f = \text{known.} \quad (3)$$

The ratio of the C_b and the Py_b in the adduct is

$$C_b : Py_b = M_C : 2M_{Py} \quad (4)$$

where M_C and M_{Py} denote the mole weight of the complex and the pyridine, resp. The susceptibility of the solution is

$$\chi_g^{\text{solution}} = \frac{m_{\text{CHCl}_3} \cdot \chi_g^{\text{CHCl}_3} + Py_f \cdot \chi_g^{\text{Py}} + C_f \cdot \chi_g^C + (Py_b + C_b) \cdot \chi_g^{C_b \cdot 2Py_b}}{m_{\text{CHCl}_3} + Py_f + C_f + Py_b + C_b} \quad (5)$$

where m_{CHCl_3} is the amount of chloroform expressed in g; $\chi_g^{\text{CHCl}_3}$, χ_g^{Py} , χ_g^C and $\chi_g^{C_b \cdot 2Py_b}$ are the g -susceptibilities of the chloroform, pyridine, $NiSAOx_2$ and adduct, resp. The unknown Py_f , C_f , Py_b and C_b can be calculated by means of the previous four equations. The equilibrium constants so calculated are summarized in Table IX.

Table IX

No.	$\chi_g^{\text{soln.}} \cdot 10^{-6}$	K^*
1	-0,50079	198,20
2	-0,49225	150,03
3	-0,48723	145,25
4	-0,47045	142,69
5	-0,47842	131,26
6	-0,46712	113,00
		$\bar{K} = 146,74$

* $T = 293 \text{ K}^\circ$; $\chi_g^{\text{CHCl}_3} \cdot 10^{-6} = -0,488$;
 $\chi_g^{\text{pyridine}} \cdot 10^{-6} = -0,623$; $\chi_g^{\text{complex}} \cdot 10^{-6} =$
 $= -9,947$; $\chi_g^{NiSAOx_2 \cdot 2Py} \cdot 10^{-6} = +8,954$

From the results two conclusions can be made. First, that the calculated equilibrium constant is in good agreement with the one, determined spectroscopically. This proves that the course of the reasoning and the calculation is right and the discussed equilibrium can also be studied by susceptibility measurements. This finding especially holds in the case of such complexes and solvents where the difficulties of solubility do not interfere with the preparation of the solution of the required concentration.

Secondly, it can be stated, that the K values calculated from susceptibility data have a small, but a definite course within one series of measurement. This can partly be interpreted by the fact that, when making more precise calculations, in all probabilities, the first step must be taken into consideration.

4. Experimental

4.1. Preparative work

To 25 g salicylaldehyde (d: 1,1669) dissolved in 215 ml 2 M NaOH 12,05 g $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ was given. After 30 minutes of heating over a waterbath the mixture was acidified with acetic acid then cooled by ice. Salicylaldoxime was obtained by repeated extraction from the separated oil phase. After recrystallization white needle-like crystals were obtained. Mp.: 57°C , identical with the literature data [34].

For the preparation of the complex, $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and salicylaldoxime were dissolved in water and in alcohol, resp., in the ratio of 1:2 mole. The mixture was buffered with CH_3COONa and slightly heated for about 10 minutes. The raw product was filtered, recrystallized from chloroform and identified on the basis of the absorption spectrum of its chloroformic solution.

4.2. Spectroscopical work

The electronic absorption spectra were measured by a BECKMAN DU spectrophotometer at room temperature employing 1,00 and 0,10 cm silica cells. The solvents were purified as given in the literature [35]. The reflectance curves were measured using the standard reflexion accessories and MgO as a diluent and as reference. The $f(R)$ values were calculated on the basis of the KUBELKA—MUNK [36, 37] function.

The i.r. spectrum of SAOx and NiSAOx_2 was determined with a ZEISS UR automatic infrared spectrophotometer with the KBr disk method*.

4.3. Equilibrium measurements

For equilibrium measurements, solutions of identical concentration were prepared in appropriate amine and chloroform and the two solutions were mixed in the required proportion at the given temperature. Six mixtures of different proportion were prepared for every series, and their extinction were measured at 620 m μ . The equilibrium constant was calculated with the Eq. 6.

$$K = \frac{1-a}{a\cdot(\text{amine})^2} \quad (6)$$

Data of the Tables were obtained as the mean average of the K values calculated in the above manner. The ΔH , ΔG , and ΔS values were obtained by

$$\Delta H = \frac{2,303 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 (\log K_2 - \log K_1)}{T_2 - T_1} \quad (7)$$

and

$$\Delta G = -2,303 \cdot R \cdot T \cdot \log K = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

equations, resp.

4.4. Magnetic measurements

Magnetic susceptibility measurements were performed with a WEISS type magnet in inhomogeneous magnetic field at room temperature by the GOUY method.

* The authors are grateful to DR. J. HIRES for the i. r. measurements.

An evacuating tube of 18 cm length and 6 mm inner diameter was used to hold the samples. The susceptibility of the solutions was calculated with the

$$\chi_g^{\text{solution}} = \frac{2.l.\Delta q}{m.H^2.1,019} \quad (9)$$

Eq. 9, where l is the height of the liquid column in cm, Δq is the change of weight in mg, m is the weight of the solution in g, H is the field-strength, and 1,019 is the din \rightarrow mg conversion factor.

The g-susceptibility of the dissolved material was obtained by the formula

$$\chi_g^{\text{complex}} = \frac{100.\chi_g^{\text{solution}} - (100-p)\chi_g^{\text{solvent}}}{p} \quad (10)$$

where p is the % concentration of the complex. The value of μ_{eff} was calculated by Eq. 11,

$$\mu_{\text{eff}} = 2,84(\chi_M^{\text{corr.}}.T)^{1/2}, \quad (11)$$

after the correction of the χ_M values with the PASCAL [38, 39] constants.

References

- [1] *Bethe, H.*: Ann. Physik, [5] 3, 135 (1929).
- [2] *Moffitt, W., C. J. Ballhausen*: Ann. Rev. physik. Chem., 7, 107 (1956).
- [3] *Van Vleck, J. H.*: Phys. Rev., 41, 208 (1932); J. Chem. Phys., 8, 790 (1940).
- [4] *Lakatos, B.*: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. O. Közl., 15, 157 (1961).
- [5] *Maki, G.*: J. Chem. Phys., 29, 1129 (1958).
- [6] *Willis, J. B., D. P. Mellor*: J. Amer. Chem. Soc., 69, 1237 (1947).
- [7] *Fujii, S., M. Sumitani*: Sci. Repts., Tohoku Univ., First Ser., 37, 49 (1953).
- [8] *Clark, H. C., A. L. Odell*: J. Chem. Soc., 3431 (1955); 520 (1956).
- [9] *Phillips, W. D., R. E. Benson*: J. Chem. Phys., 33, 607 (1960).
- [10] *Clark, H. C., A. L. Odell*: J. Chem. Soc., 3435 (1955).
- [11] *French, H. S., M. Z. Magee, E. Sheffield*: J. Amer. Chem. Soc., 64, 1924 (1942).
- [12] *Basolo, F., W. R. Matoush*: J. Amer. Chem. Soc., 75, 5663 (1953).
- [13] *Nyholm, R. S.*: Chem. Rev., 53, 263 (1953).
- [14] *Sacconi, L., G. Lombardo, P. Paoletti*: Internat. Symp. on the Chem. of the Coord. Comp., Roma, 1958.
- [15] *Sacconi, L., R. Cini, M. Ciampolini*: J. Amer. Chem. Soc., 82, 3487 (1960).
- [16] *Cotton, F. A., J. P. Fackler, Jr.*: J. Amer. Chem. Soc., 83, 2818 (1961).
- [17] *Fackler, J. P., Jr., F. A. Cotton*: J. Amer. Chem. Soc., 83, 3775 (1961).
- [18] *Sacconi, L.*: J. Chem. Soc., 4608 (1963).
- [19] *Holm, R. H., K. Swaminathan*: Inorg. Chem., 1, 559 (1962).
- [20] *Sacconi, L., M. Ciampolini, N. Nardi*: J. Amer. Chem. Soc., 86, 819 (1964).
- [21] *Holm, R. H., K. Swaminathan*: Inorg. Chem., 2, 181 (1963).
- [22] *Sacconi, L., P. Paoletti, M. Ciampolini*: J. Am. Chem. Soc., 85, 411 (1963).
- [23] *Sacconi, L., M. Ciampolini*: J. Amer. Chem. Soc., 85, 1750 (1963).
- [24] *Holm, R. H., A. Chakravorty, G. O. Dudek*: J. Am. Chem. Soc., 86, 379 (1964).
- [25] *Ballhausen, C. J.*: Rec. Trav., 75, 665 (1956).
- [26] *Hartmann, H., H. Krause*: Z. physik. Chem., N. F., 5, 9 (1955).
- [27] *Jørgensen, C. K.*: Acta Chem. Scand., 10, 887 (1956).
- [28] *Császár, J.*: Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. O. Közl., 19, 25 (1963).
- [29] *Ballhausen, C. J.*: Kgl. Danske Vid. Selsk. Mat. Phys. Medd., 29, No 4. (1954).
- [30] *Jørgensen, C. K.*: Acta Chem. Scand., 8, 175, 1495, 1502 (1954).
- [31] *Merritt, L. L., C. Quare*: Acta Cryst., 7, 650 (1954).

- [32] *Holm, R. H., T. M. McKinney*: J. Amer. Chem. Soc., **82**, 5506 (1960).
[33] *Holm, R. H. and cow.*: Inorg. Chem., **2**, 181 (1963).
[34] *Raiford, L. C., E. P. Clark*: J. Amer. Chem. Soc., **45**, 1740 (1923).
[35] *Technique of Organic Chemistry*. VII. Organic Solvents, 2nd Ed. (Intersci. Publ., No 4. 1955).
[36] *Kubelka, P., F. Munk*: Z. techn. Physik, **12**, 593 (1931).
[37] *Kubelka, P.*: J. Opt. Soc. Amer., **44**, 330 (1954).
[38] *Lewis, L., R. G. Wilkins*: Modern Coord. Chem. (Intersci. Inc., N. Y., 1960).
[39] *Klemm, W.*: Magnetochemie (Akad. Vlg., Leipzig, 1936).

О ХИМИИ САЛИЦИЛАЛЬДОКСИМА-НИКЕЛЯ(II)

Й. Часар и Й. Сегхальми

Авторами изучались спектры раствора и отражения комплексов салицилальдоксима и диамагнетного, в плоскости квадратного никеля.

В индифферентном растворителе электронвозбужденный адсорбционный спектр комплекса имеет структуру характерную на диамагнетичные соединения никеля(II), а в координирующих растворителях структуру подобную парамагнетным соединениям. Из раствора моноаминов аддукт $\text{NiSAOx}_2 \cdot \text{L}_2$ был изолирован со значениями 3,16—3,22 ВМ.

В совместном растворе индифферентных и координирующих растворителей получается равновесие зависящее от температуры. Константа этого легко вычисляется из данных спектроскопии и магнетной восприимчивости. Установлено, что константы равновесия изменяются подобно как сила основ координирующих растворителей.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ МЕРКАПТОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОМОЩИ ИЗОТОПА ^{35}S . II

Каталитическое действие ионов Fe^{3+} на окисление

Л. ГУЦИ

Отдел Радиологии Центрального Научно-исследовательского Института Пищевой
Промышленности

Д. ГАЛ

Центральная Лаборатория Изотопов Университета им. А. Йожефа, г. Сегед
(Поступило в редакцию 14-ого декабря, 1965 г.)

1. Изучено каталитическое действие Fe^{3+} на окисление меркаптоуксусной кислоты в растворе молекулярным кислородом.

2. К изучению образовавшегося сульфида во время реакции промежуточного продукта применили кинетический изотопный метод, и установили, что каталитическое действие относится в первую очередь к иницированию, нельзя однако пренебрегать каталитическим действием ионов Fe^{3+} на дальнейшее окисление сульфида.

3. Результаты сопоставлены с результатами предыдущих работ. По видимому расход кислорода брутто — реакцией связан в первую очередь с сульфидом, а не с меркаптоуксусной кислотой.

Каталитическое действие ионов Fe^{3+} на окисление тиолкарбоновых кислот, в частности меркаптоуксусной кислоты, давно известно, однако механизм действия до сих пор еще не выяснен (1—6).

В виду того, что ионы Fe^{3+} с меркаптоуксусной кислотой образуют в щелочной среде комплекс бордового цвета, вероятно что появление этому комплексу катализа при окислении меркаптоуксусной кислоты можно отнести. Это подтверждается тем, что другие комплексы железа (гемин, никотин, пиридин и т. д.) также катализируют реакцию.

По прежним представлениям механизма действия катализа, ионы Fe^{3+} то есть образующийся комплекс активируют молекулы кислорода, т. е. способствуют дегидрогенизации субстрата кислородом (7).

Последние исследования приписывают решающую роль комплексу железо меркаптоуксусная кислота (8—12). На основе этих представлений образование комплекса меркаптоуксусной кислоты происходит в присутствии ионов Fe^{3+}

В комплексе Fe^{3+} восстанавливается до Fe^{2+} , и меркаптоуксусная кислота окисляется в дитиодиуксусную кислоту кислорода в образовавшемся комплексе Fe^{2+} -меркаптоуксусная кислота, Fe^{2+} окисляется в Fe^{3+} . Этот процесс происходит пока в растворе присутствует меркаптоуксусная кислота. Дегидрогенизация меркаптоуксусной кислоты идет медленно, а окисление Fe^{2+} происходит мгновенно.

Хотя по прежним исследованиям действие железа в первую очередь проявляется при иницировании нет ни каких доказательств в пользу того, что это является единственным катализированным актом в процессе окисления.

Ввиду того, что сульфид является одним из важных промежуточных продуктов окисления, мы изучили каталитическое действие железа на образование и на дальнейшее окисление сульфида, при помощи кинетического метода применения меченых атомов.

Экспериментальная методика

Прибор для измерения абсорбции кислорода, а также приготовление и очистка веществ использованных в опытах, уже сообщили раньше. (13). Для каталитических измерений применяли FeSO_4 производства Мерк-а. Основной раствор приготавливали всегда свежо и содержание железа в нем определяли методом комплексометрии.

Экспериментальные результаты

Сняли кинетическую кривую окисления меркаптоуксусной кислоты молекулярным кислородом (рис. 1.) при разных концентрациях ионов

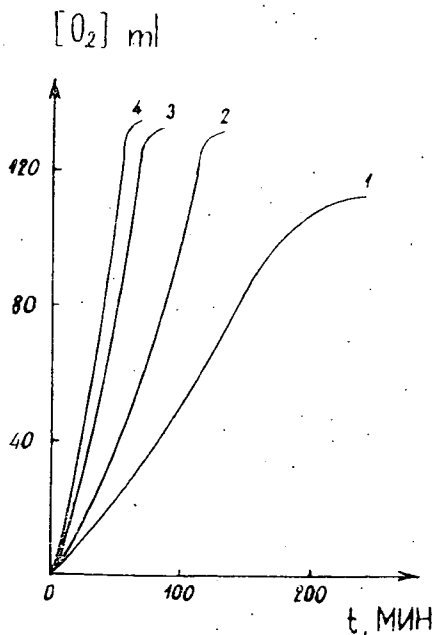


Рис. 1. Каталитическое действие ионов Fe^{3+} на окисление меркаптоуксусной кислоты при $T=50^\circ\text{C}$, и $\text{pH}=8$, меркаптоуксусной кислоты $=0,1862$ ммол/л

На рисунке кривая I показывает ход абсорбции кислорода во времени в не катализированном случае (в присутствии комплексона IV. в концентрации 0,001 ммол/л.) Как видно уже не большое количество железа значительно ускоряет окисление.

Добавления в начале реакции раствор содержащий Fe^{3+} ионов к раствору меркаптоуксусной кислоты, мгновенно образуется комплекс бордовой окраски, а в конце реакции, несколько минут до прекращения расхода кислорода, раствор обесцвечивается. В конце реакции в растворе меркаптоуксусную кислоту не обнаружили, значит обесцвечивание можно отнести полному окислению. После нескольких часового стояния из раствора осаждается $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

На рисунке 2 показана зависимость значений максимумов скорости от концентрации железа. Эта зависимость за исключением начального участка является линейной.

При расчете фактора разветвления ϕ (таблица 1) видно, что этот фактор в зависимости от концентрации в меньшей степени меняется чем в случае сульфида.

Производились также эксперименты в присутствии Fe^{3+} и Na_2S так как для опытов с мечеными атомами необходимо было знать совместное

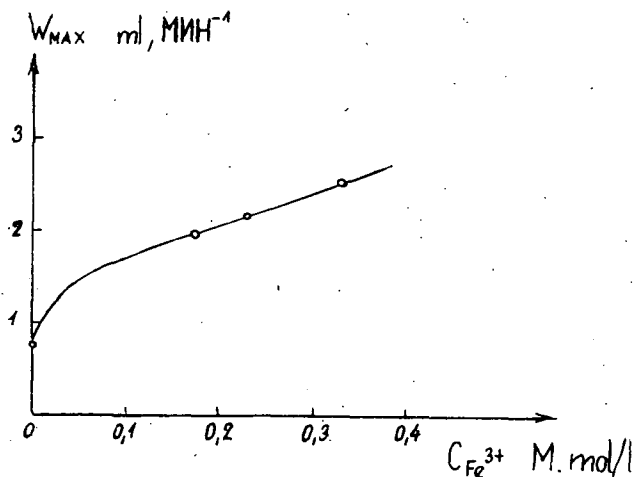


Рис. 2. Зависимость максимумов скорости окисления, катализированного ионами Fe^{3+} , от концентрации железа

каталитическое действие этих веществ на взаимодействие кислорода с меркаптоуксусной кислотой. Результаты кинетических измерений показаны на рис. 3.

Таблица I

Fe^{3+} ммол/л	φ сек $^{-1}$
0,00	$1,83 \cdot 10^{-4}$
0,17	$3,08 \cdot 10^{-4}$
0,23	$3,30 \cdot 10^{-4}$
0,33	$3,64 \cdot 10^{-4}$

В таблице II сопоставлены значения φ окислительных реакций, происходящих при разных условиях.

Как уже из выше сказанного видно ионы Fe^{3+} в большой мере катализируют брутто-реакцию валовую. Однако не выяснилось, что к которой элементарной реакции относится этот катализ в окислении меркаптоуксусной кислоты. Для выяснения этого вопроса применялся кинетический изотопный метод (14). В начале реакции в смесь, содержащий 0,33 ммол/л Fe^{3+} добавили

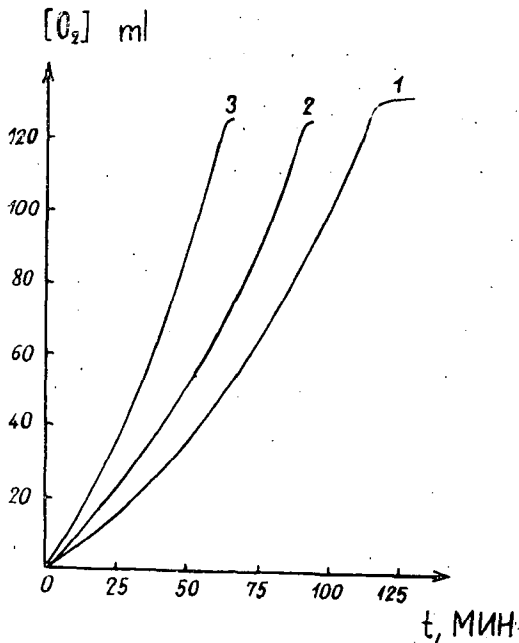


Рис. 3. Совместное действие Na_2S и Fe^{3+} на окисление меркаптоуксусной кислоты. $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$ концентрация меркаптоуксусной кислоты $=0,1862$ м/л

Таблица II

Реакция	ϕ сек ⁻¹
T = 50 °C, pH = 8, меркаптоуксусная кислота = 0,1867 ммол/л	
+ [комплексон IV. = 0,001 ммол/л + [Na ₂ S] = 0,59 ммол/л	3,38 · 10 ⁻⁴
+ [Fe ³⁺] = 0,33 ммол/л	3,64 · 10 ⁻⁴
+ [Fe ³⁺] = 0,33 ммол/л + [Na ₂ S] = 0,59 ммол/л	5,45 · 10 ⁻⁴

0,59 ммол/л Na₂³⁵S и по методу сообщенному в предыдущей статье определяли изменения концентрации (с), удельной активности (α) и общей активности (I) сульфида по времени. Результаты показаны на рис. 4. (T = 50 °C, pH = 8, концентрация меркаптоуксусной кислоты = 0,1867 ммол/л.

Из полученных данных рассчитали скорость образования (w_1) и окисления (w_2) сульфида. Полученные результаты находятся в таблице III.

Дальнейшими исследованиями желали получить сведения относительно прекурсора сульфида.

Для этой цели к реакционной смеси добавили ³⁵S-дитиодиуксусную кислоту и измеряли изменение удельной активности в течение реакции. Как уже раньше сообщили, каталитическое действие не обнаружили. Это не привело

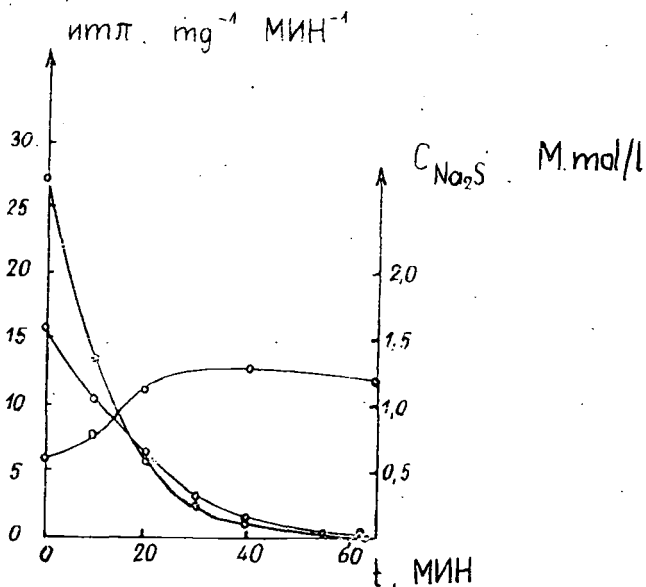


Рис. 4. Кривые концентрации сульфида (1), удельной активности (2) и общей активности (3) в зависимости от времени в присутствии 0,59 ммол/л Na₂³⁵S и 0,37 ммол/л Fe³⁺.

Таблица III

время мин.	[Na ₂ S] ммол/л	α имн. мг. · мин ⁻¹	w ₁	w ₂	лог I
0	0,59	2700	0,0385	0,025	3,2041
10	0,78	1350	0,0530	0,031	3,0212
20	1,12	580	0,0890	0,062	2,8129
30	1,24	250	0,1140	0,113	2,4913
40	1,25	100	0,1120	0,112	2,0969
50	1,23	50	0,0690	0,074	1,7853
60	1,20	30	0,0630	0,067	1,5911

к цели потому, что между дитиодиуксусной и меркаптоуксусной кислотами происходит мгновенный изотопный обмен. В таких условиях кинетический метод применения меченых атомов не применим.

Обсуждение результатов

Из формально-кинетических расчетов выяснилось, что при катализе с железом значение φ не изменяется в такой степени, как в присутствии сульфида. В противоположности прежних предположений изменение φ указывает на то, что железо катализирует не только иницирование, а действует также на разветвление цепи. Из других кинетических расчетов следует, что по всей вероятности ни железо, ни сульфид не изменяет механизм окисления, а ускоряет только отдельные элементарные процессы.

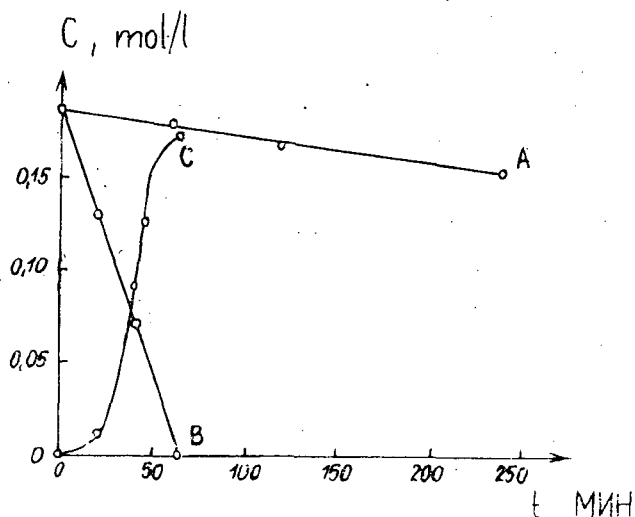


Рис. 5. Изменение концентрации меркаптоуксусной кислоты без катализа (А) при катализе ионов Fe³⁺ (Б) и концентрации дитиодиуксусной кислоты (В) в зависимости от времени

Каталитическое действие ионов Fe^{3+} на окисление меркаптоуксусной кислоты до дитиодиуксусной кислоты, т. е. на инициирование показано на рис. 5. (кривая А: концентрация меркаптоуксусной кислоты без катализа, В: тоже самая при катализе, С: концентрация дитиодиуксусной кислоты).

В каждом случае концентрация меркаптоуксусной кислоты убывает линейно (это гласуется с экспериментальными данными Караша (15)). Из того, что кривая концентрация-время образования дитиодиуксусной кислоты имеет „S”-образную форму, следует, что во время реакции происходит дальнейшее размножение этого вещества.

Количество превращенной дитиодиуксусной кислоты в обоих случаях имеет значение одного порядка (15—20 ммол/л). Количество образующегося

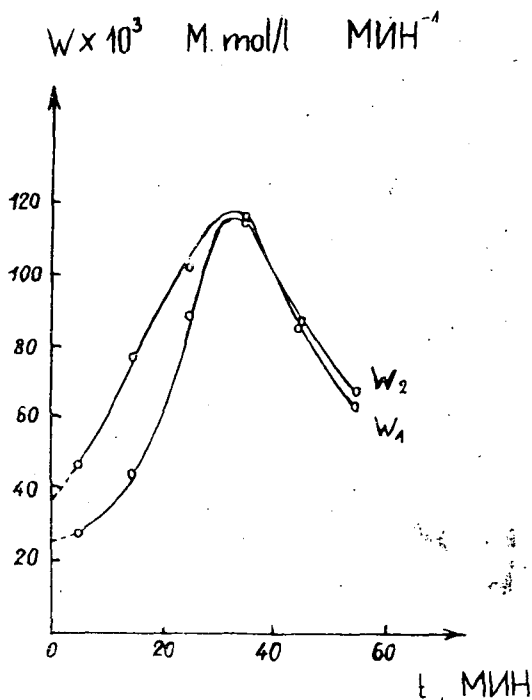


Рис. 6. Скорость образования (w_1) и расходования (w_2) сульфида в катализированном случае в зависимости от времени

в реакции тоже одинаковое (приблизительно 6 ммол/л). Эти результаты весьма интересные ввиду того, что количество дитиодиуксусной кислоты, образующейся непосредственно из меркаптоуксусной кислоты без катализа ~ 15 ммол/л а при катализе ~ 170 ммол/л.

Эти положения подтверждаются также данными, полученными применением меченых атомов для исследования образования и расходования сульфида. Скорость образования сульфида уже в начале реакции достигает значительной величины, кривая проходит через максимум (рис. 6.). Начальная скорость больше, чем в не катализированном случае.

Интересно, что кривая скорости разложения сульфида не показывает в начале минимум, как это имело часто в отсутствии ионов Fe^{3+} (13).

В конце реакции скорость расходования превышает скорость образования сульфида.

Настоящие заключения становятся более понятными при рассмотрении кривой, зависимости концентрации образующегося и расходующегося сульфида от времени (рисунок 7).

В присутствии ионов Fe^{3+} по сравнению с не катализированными процессом образуется значительно большее количество сульфида (кривые 1 и 3). То же самое относится к дальнейшему окислению сульфида (кривые 2 и 4). Но в последнем случае при катализе кривая концентрации повышается экс-

пониженно (кривая) 2 в то же время без катализа такое повышение начинается лишь после плато прилб. через 50 минут.

Это явление по всей вероятности объясняется тем, что дальнейшее окисление с измеримой скоростью идёт только выше некоторой минимальной концентрации сульфида. Внесенный в начале реакции сульфид относительно быстро окисляется и концентрация падает. В отсутствие катализа, так как не образуется в достаточном количестве, его дальнейшее окисление на время прекращается (плато) и начинается вновь только в тот момент, когда при разложении дисульфида образуется достаточное количество сульфида. Ввиду того, что железо в большой мере катализирует образование дисульфида, при разложении последнего уже в начале реакции образуется достаточное количество сульфида для поддержания концентрации, превышающей минимальной.

Ионы Fe^{3+} катализируют однако не только образование сульфида, а также его дальнейшее окисление. Это хорошо видно при сопоставлении кривых выражающих зависимость концентрации образовавшегося сульфида от времени. Хорошо видно, что разница кривых в параллельных участках при катализе 1,2 ммол/л, а без катализа (после истечения 50 минут) 0,6 ммол/л.

Дальнейшим подтверждением этого явления то, что константы скоростей не одинаковы. Так в присутствии константа скорости разложения равна $1,52 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, а в отсутствие Fe^{3+} $0,62 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$. Обрыв реакции поступает более быстро, как в не-катализированном случае.

Несколько минут до обрыва реакции раствор обесцвечивается, что означает исчезновение меркаптоуксусной кислоты и комплекса железа. Это указывает на то, что прежде всего проявляет каталитическое действие комплекса. Ввиду того, что кинетическая кривая брутто-окислительной реакции имеет автокаталитический характер, скорость расхода кислорода, как уже доказано в первой статье (13) определяется не с процессом инициирования.

Сопоставляя данные настоящих и опубликованных раньше исследований (13) относительно механизма окисления меркаптоуксусной кислоты, можно установить следующее:

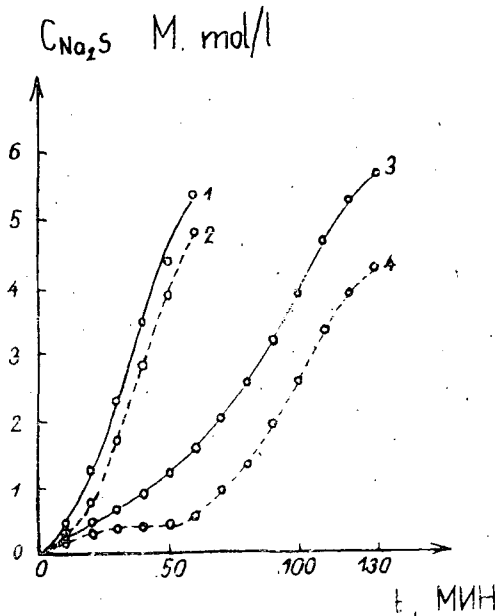


Рис. 7. Изменение количества образованного и окисленного сульфида в присутствии 0,59 ммол/л Na_2S и 0,33 ммол/л (1,2) а также в присутствии 0,59 ммол/л Na_2S (3,4) (Для лучшего сопоставления количество добавленного при начале сульфида вычтено от образованного количества)

Иницированием является дегидрогенизация меркаптоуксусной кислоты до дитиодиуксусной кислоты под действием кислорода.

Эта реакция относительно быстрая и расход кислорода его по сравнению с другими элементарными процессами окисления, не большой. Это положение подтверждается тем, что в каждом случае, кинетическая кривая расхода кислорода имела „S” образную форму, т. е. расход кислорода в первую очередь не с меркаптоуксусной связано, что означает наличие цепной реакции с выроджденным расветвлением.

Иницирование значительно катализируется образующимся в присутствии Fe^{3+} , комплексом. Степень катализа изменяется пропорционально с концентрацией ионов Fe^{3+} , что указывает на присутствие увеличивающегося количества железного комплекса.

Элементарный акт, определяющий расход кислорода по всей вероятности связан с присутствующим, как промежуточный продукт сульфидом. Это предположение подтверждается следующими экспериментальными фактами

Сульфид начинает образовываться и окисляться уже с начала реакции. Кривая зависимости концентрации от времени образования и дальнейшего окисления подобна кривой расхода кислорода брутто — реакции, имеет „S” образную форму.

Небольшое количество сульфида уже значительно катализирует скорость расхода кислорода.

При концентрации Na_2S в 0,59 ммол/л, максимумы скоростей образования, и разложения сульфида, а также расхода кислорода брутто — реакцией во всех тех случаях совпадают, и находятся около 100 минут (13), что показывает тесную связь между расходом кислорода и дальнейшим окислением сульфида. Скорость окисления меркаптоуксусной кислоты определяется в первую очередь образующимся в реакции сульфидом. Короче говоря главным промежуточным продуктом реакции является сульфид.

Ионы Fe^{3+} на выше указанное свойство сульфида, определяющее расход кислорода, влияют двояко. Первое действие заключается в том, что в следствии катализа иницирования реакции увеличивается скорость образования дитиодиуксусной кислоты, что сопровождается увеличением скорости образования дальнейшего окисления сульфида, поэтому увеличение концентрации сульфида повышает скорость дальнейшего окисления, что влечет за собой увеличение скорости расхода кислорода.

Другое действие проявляется непосредственно в катализе дальнейшего окисления сульфида железом, которое подобным образом изменяет скорость брутто-реакции.

Из продуктов окисления сульфида исследовали только сульфат, и установили, что образуется в небольшом количестве. (Из 4 ммолл окисленного сульфида образовалось всего 0,3 ммолл сульфата.) Неорганически связанная сера находится по всей вероятности, в виде тиосульфата и сульфита. Относящие к этому ссылки имеются и в литературе у других авторов. (16).

Литература

- [1] R. Andreasch: Berichte **12**, 1390, (1879).
- [2] P. Claesson: Berichte **14**, 409, (1881).
- [3] L. Michaelis: J. biol. Chem. **84**, 777, (1929).
- [4] K. K. Cannan, G. W. Richardson: Biochem J. **23**, 1242, (1929).
- [5] K. A. C. Elliott: Biochem. J. **24**, 310, (1930).
- [6] H. Wieland, C. Franke: Liebigs Ann. Chem. **464**, 101, (1928).
- [7] Warburg: Biochem. Z. **142**, 68, (1923).
- [8] M. P. Schubert: J. Am. Chem. Soc. **54**, 4077, (1932).
- [9] E. Lyons: J. Am. Chem. Soc. **49**, 1916, (1927).
- [10] D. L. Leussing, I. M. Kolthoff: J. Am. Chem. Soc. **75**, 2476, (1953).
- [11] D. L. Leussing: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3904, (1953).
- [12] D. L. Leussing, L. Newman: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 552, (1953).
- [13] L. Guzzi, D. Gál: J. Phys. Chem. URSS **36**, 1150, (1962).
- [14] M. B. Nejman: J. Appl. Rad. Isotopes: **3**, 20, (1958).
- [15] M. S. Karasch: J. biol. Chem. **113**, 537, (1936).
- [16] Schulek E., Kőrös E.: M. Kém. Foly. **56**, 421, (1950).



SYNTHESIS OF GLUTAMINE AND PYROGLUTAMYLGLUTAMINE DERIVATIVES SUBSTITUTED IN THE CARBOXAMIDE NITROGEN

By K. KOVÁCS and B. PENKE

Institute of Organic Chemistry, Attila József University, Szeged

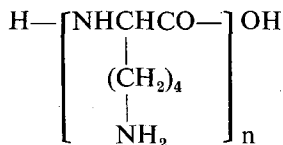
A. KÓTAI

Institute of Organic Chemistry, Loránd Eötvös University, Budapest

(Received April 20, 1966)

Monomer and dimer type derivatives of polyantin, a substituted polyglutamine of polycationic character, similar to polylysine in structure have been prepared. DL-Glutamic acid γ -diethylamino-ethylamide, tosyl-L-pyroglutamyl-L-glutamic acid bis-diethylamino-ethylamide, and basic N-substituted derivatives of Congergan have also been synthesized. These derivatives are expected to show biological activity and their synthesis may have significance from a peptide-chemical point of view.

As early as 1959, KATSCHALSKI and coworkers [1] synthesized various α -poly-amino acids, starting with basic amino acids. The most characteristic representative of these polymers is poly-L-lysine (I)

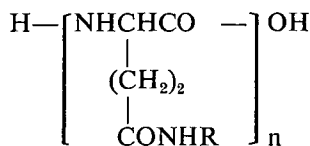


I.

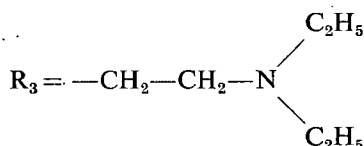
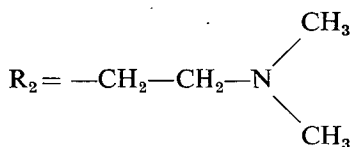
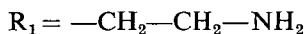
Poly-L-lysine is an interesting model compound, it has significant biological activity and, concerning its structure, it is a polycationic peptide, since the farther primary amino group of the lysine unit is not involved in the peptide bond. The same structural principle was achieved by K. KOVÁCS and A. KÓTAI [2], when neutral α -poly-L-glutamic acid γ -methyl ester was reacted with ethylenediamine, and furthermore with N,N-dialkylethylenediamines. The polycationic peptide could be prepared also in this way. The structure of the latter differs from that of the polypeptides made up from direct basic amino acids only in that they (II) involve free amino groups originating from ethylene diamine and these are built in with the participation of the γ -carboxylic groups of glutamic acid units, i.e. through a peptide-analogous carboxamide bond.

The R_1 type compound was termed by the authors to „polyanthin” both to refer to the manysided biological activity and for the sake of simplicity. In case of substituents R_2 and R_3 the name is „dimethylpolyanthin” and „diethylpolyanthin”.

respectively. In the latter two polybases the basic function is represented by tertiary amino groups and hence these could easily be converted to quaternary derivatives with methyl iodide.



II.

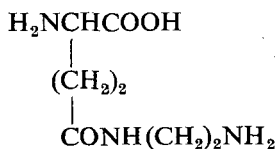


These substances, as compared to KATSCHALSKI'S basic polyamino acids (I), are also biologically active, but their activity is much more wide-ranging. Namely, besides the higher microbiological activity they exhibit antiinflammatory and wound healing effects. The latter effect, for instance, was also supported by several hundred clinical observations [3], drawing attention for the possibility of the therapeutical application of these compounds.

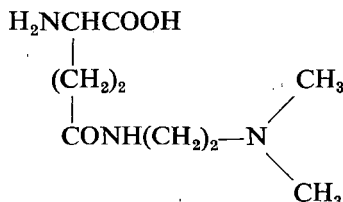
We have found, however, that the structural units for these polybases of interesting properties are unknown in literature. Therefore, in order to compare the chemical and biological properties it seemed reasonable to elaborate the preparation of the monomers. In the course of our preliminary experiments it turned out that the synthesis of the monomeric unit corresponding to polyanthin: glutamic acid γ -2-aminoethylamide (III) is hard to achieve because of the equal reactivity of the ethylenediamine groups. Notwithstanding, FRIEDMANN and coworkers [4] have already described this compound. On the other, since both the synthesis and biological activity of dimethyl- and diethylpolyanthin are more favouring than those of polyanthin it was reasonable to attempt the synthesis of the analogously substituted glutamine derivatives (IV and V).

First of all the racemic modification corresponding to V, DL-glutamic acid γ -2-diethylaminoethylamide was synthesized, since the polymer of this is the most efficient. SHEEHAN and FRANK [5] applied DL-phthalylglutamic anhydride in the preparation of DL-glutamine. When in dioxan solution instead of ammonia some amine compound is applied, the corresponding derivative of DL-glutamine is formed. The synthesis is made complete by removal of the phthalyl group with hydrazine hydrate in alcohol solution. The selective γ -aminolysis of the phthalylglutamic an-

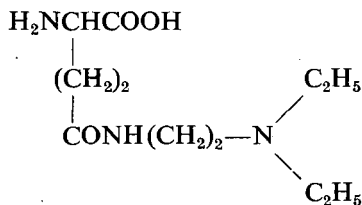
hydride ring is theoretically well explainable. The negative inductive effect of the highly electron-attracting phthalyl group, being propagated through the nearer α -carboxylate makes the carbon atom of the γ -carboxylic group positively polarized, decreasing the negative charge density on it. Thus the nucleophilic ammonia or amine compound decomposes the anhydride ring, suffering, an electron shift directed



III.



IV.

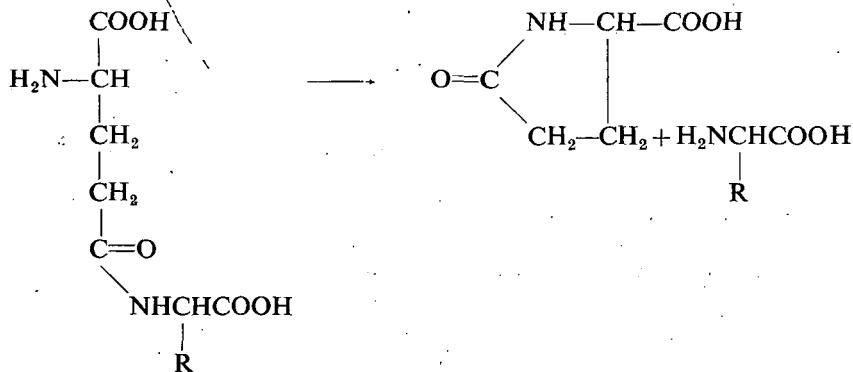


V.

by the phthalyl group, obviously with the formation of a γ -carboxamide bond. Apolar solvent may influence this effect.

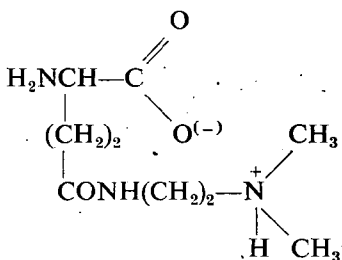
The compounds DL—V and DL—IV can be prepared analogously from phthalylglutamic anhydride with N, N-diethylaminoethylamine and N, N-dimethylaminoethylamine, respectively. The cleavage products obtained in the first step crystallize well. Dephthalylation may be done with hydrazine according to ING and MANSKE [6] as described above. The phthalyl hydrazone by-product is insoluble and hence removable from the reaction mixture by filtration.

Further on the stability of the monomeric, basic derivatives was studied. Namely, QUESNE and YOUNG [7] stated that γ -glutamyl peptides undergo hydrolysis on



heating in aqueous medium and the reaction gives rise to pyroglutamic acid and the amino acid component originally bound with γ -peptide linkage.

The reaction is explained with the nucleophilic attack of the free amino group of the terminal γ -glutamyl group upon the carbonyl carbon atom of the γ -carboxylic group. One of the driving forces of the reaction is the fact that pyroglutamic acid is a stable five-membered cycle. DL-Glutamic acid γ -2-diethylaminoethylamide (V), too, shows a similar tendency for secondary transformations. Therefore the extension of the period of dephthalylation with hydrazine actually favours the transformation, which may be termed also to trans-peptidation, and instead of the expected product also here pyroglutamic acid and the primary reaction component, N, N-diethylethylenediamine can be recovered. The same result is observable on treatment with aqueous alkali. On the contrary, compound V remains intact on heating with dilute aqueous acid even after 8 hours. This fact may be connected with the „zwitterion” structure of compound V. According to infrared spectroscopic analysis the α -carboxylic group of V forms a „zwitterion” not with the primary, but with the tertiary amino group (Va).



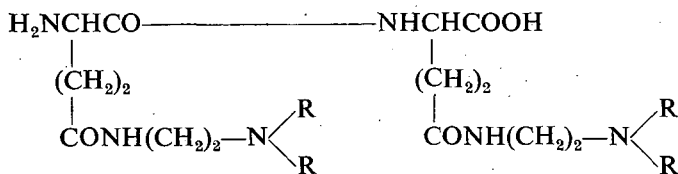
Va.

This „zwitterion” structure is stable, the carboxylate anion and the ammonium cation assume a favouring relative position. Inspection of the Stuart-Briegleb model of the compound supports this statement. Due to steric causes the quasicyclic structure eliminates the possibility for the reverseside nucleophilic replacement of the amide group at the positive polarized carbon atom of the γ -carboxamide group by the α -amine function. On the contrary, in acidic medium the primary amino group is protonized and the participation of the unshared electron pair terminates the nucleophilic character.

In alkaline medium the „zwitterion” structure decomposes and the nucleophilic character of the amino group becomes effective. These statements are obviously valid for compound IV, too, which is accessible analogously with N,N-dimethylethylenediamine.

In the second stage of our experiments the possibility for the preparation of model compounds consisting of several units was looked for. Since the synthesis of compounds IV and V had been worked out, our next direct purpose was the pre-

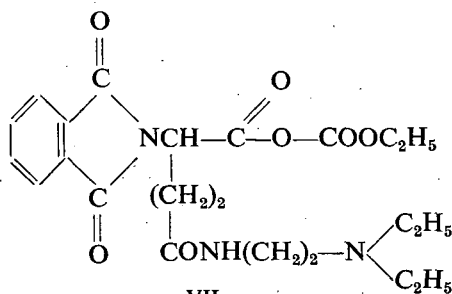
paration of their α -dipeptide (VI)



VI.

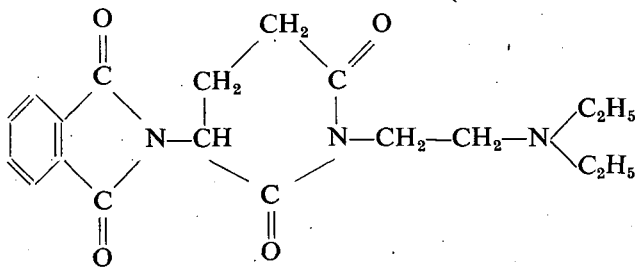
where $\text{R} = \text{CH}_3$ or C_2H_5 . Though the basic dipeptide of type VI could not be prepared according to our original idea, the reaction path made possible the synthesis of derivatives which are interesting themselves. Namely, the synthesis of N-phthalylglutamic imide N-dialkylaminoethyl derivative (VIII) could be achieved. Its base compound, N-phthalylglutamic imide was reported by KUNCZ and KELLER [8] to have influence upon the nervous system and the compound was applied *pro tempore* as sedative under the name „Contergan”. Later on it was withdrawn because of its deleterious by effects.

It has been found by us that N-phthalylglutamic acid γ -2-diethylaminoethylamide can be converted with ethyl chlorocarbonate to a mixed anhydride derivative (VII), when the α -carboxylic group takes part in the reaction.



VII.

However, the mixed anhydride VII is unstable, in practice it can not be isolated, because after its formation an intramolecular acylation takes place to give a cyclic secondary carboxamide derivative (VIII). This compound may be considered as a Contergan derivative substituted in the imide nitrogen, but the substituent may also involve a tertiary amino group.



VIII.

The same compound is formed when N-phthalylglutamic acid γ -2-diethylaminoethylamide is heated with acetic anhydride.

Since in the reaction corresponding to our first idea the otherwise interesting and significant Contergan derivative was obtained and in the same time glutamic acid was built in as the racemic modification, it seemed reasonable to apply tosyl group for the protection of the glutamic acid amino group instead of phthalyl group. The application of tosylglutamic acid and derivatives in peptide synthesis was reported first by RUDINGER [9]. He prepared tosylpyroglutamic chloride from tosylglutamic acid with thionyl chloride. Tosylpyroglutamic chloride was used [9] for the acylation of various amines and amino acids. Moreover, he observed that in tosylpyroglutamyl derivatives the pyroglutamyl ring is opened with amines.

On basis of RUDINGER's observations we reacted tosylpyroglutamic chloride with L-glutamic acid dibenzyl ester and L-glutamic acid γ -methyl ester, respectively, in the presence of sodium hydrocarbonate in aqueous chloroform medium. The amidation reaction of tosyl-L-pyroglutamyl-L-glutamic acid dibenzyl ester proceeds already at room temperature. Thus with N,N-diethylethylenediamine such a derivative is formed in which both carboxylic groups of the C-terminal glutamic acid are amidated and the product involves two basic centre. Actually the compound obtained consists of two amino acids, i.e. two glutamic acid parts and the number of basic groups is also two. Accordingly the compound may be considered a simpler, low-member polyanthrin model. The synthesis and biological control of further basic oligoglutamine peptides are in progress.

Experimental

N-Phthalyl-DL-glutamic acid γ -2-diethylaminoethylamide

Phthalyl-DL-glutamic anhydride (20,72 g) was reacted with 2-diethylaminoethylamine (11,3 ml) in abs. dioxan (100 ml). A colourless oil separated which crystallized on standing 2—3 days. The crystalline material was filtered, washed with ether, dried and crystallized from methanol, to yield 18 g product, m. 182—184°C. Anal.: Calc.: $C_{19}H_{25}O_5N_3$ requires C 60,8 H 6,7; Found: C 61,1 H 7,0.

DL-Glutamic acid γ -2-diethylaminoethylamide dihydrochloride

Anhydrous hydrazine hydrate (4,2 ml) was added to a suspension of the above material (10,5 g) in abs. ethanol (100 ml) and the mixture was refluxed for 10 min. White substance deposited, which was filtered off, washed with ether, dried and treated with 4% HCL solution (60 ml). The insoluble phthalyl hydrazide (3,2 g) was filtered, the filtrate was concentrated *in vacuo*, triturated with abs. ethanol (50 ml) and finally the insoluble hydrazine dihydrochloride was removed. The alcoholic solution was evaporated to dryness, kept over KOH and P_2O_5 for 5 days, and the oily product was treated with abs. ethanol (10 ml) to give 4 g. crystalline material, m. 159—161°C. Recrystallization from ethanol-methanol mixture afforded 3,5 g substance, M. p.: 164—165°C. Anal.: Calc.: $C_{11}H_{25}O_3N_3Cl_2$ C 41,5 H 7,9 Cl 22,7; Found: C 41,5 H 8,0 Cl 22,8.

N-Phthalyl-DL-glutamic acid N-diethylaminoethylimide

Phthalyl-DL-glutamic acid γ -2-diethylaminoethylamide (1,18 g) was suspended in chloroform at -10° and treated with ethyl chlorocarbonate (0,26 ml). The mixture was kept at -10° for 30 min. and at room temperature overnight. After removal of the solvent *in vacuo* the residue crystallized on treating with ether, 1 g product, M. p.: 180°C , on recrystallization 184°C . Anal.: Calc.: $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl}$ C 58,0 H 6,1 Cl 9,0; Found: C 58,5 H 6,6 Cl 9,2.

N-Tosyl-L-pyroglutamyl-L-glutamic acid dibenzyl ester

Tosyl-L-pyroglutamic chloride (3 g) was reacted with dibenzyl-L-glutamate (3,6 g) in chloroform solution (50 ml) in the presence of a solution of NaHCO_3 (3,4 g) in water (50 ml). After CO_2 formation was over the two phases were separated, the organic one was dried over Na_2CO_3 and concentrated. The oily residue crystallized on adding alcohol, to give 3,6 g product, M. p.: 107°C , after crystallization from ethanol 107°C . Anal.: Calc.: $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ C 62,8 H 5,4 S 5,4; Found: C 64,3 H 5,5 S 5,5.

Methyl-N-tosyl-L-pyroglutamyl-L-glutamate

The procedure is analogous with that described for the preceding product, M.p.: $100-111^\circ\text{C}$. Anal.: Calc.: $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}$ C 50,7 H 5,1 N 6,5; Found: 51,3 H 4,93 N 5,3.

N-Tosyl-L-pyroglutamyl-L-glutamic acid bis-2-diethylaminoethylamide

A sample of the above dibenzyl ester (1 g) was shaken with N,N-diethylethylenediamine (1,5 ml) for 4 hours. The colourless, crystalline material obtained was treated with petrol ether to remove excess amine. Subsequent to filtration and drying 0,6 g colourless crystalline substance was yielded, M. p.: $158-160^\circ\text{C}$, after crystallization M. p.: 165°C . Anal.: Calc.: $\text{C}_{29}\text{H}_{45}\text{O}_6\text{N}_6\text{S}$ C 60,3 H 7,8 N 11,7; Found C 61,4 H 7,7 N 11,8.

References

- [1] Katschalski, E., M. Sela: Adv. in Prot. Chemistry XIV. (1959).
- [2] Kovács, K., A. Kótai: Acta Chim. Hung. **21**, 453 (1959).
- [3] Kovács, K., A. Kótai., J. Szabó: Nature **185**, 266 (1960). Nature **192**, 190 (1961).
- [4] Friedmann, M., R. Chatterji: J. Am. Chem. Soc. **81**, 3750 (1959).
- [5] Sheehan, J., V. Frank: J. Am. Chem. Soc. **71**, 1856 (1949).
- [6] Ing, H. R., R. H. F. Manske: J. Chem. Soc. 2348 (1926).
- [7] Le Quesne, W. J., G. T. Young: J. Chem. Soc. 594 (1962).
- [8] Kunz, W., H. Keller, H. Mächter: Arzneimittel Forsch. **6**, 426-30 (1956).
- [9] Rudinger, J.: Collection Czechoslov. Chem. Commun. **19**, 375-385 (1954).

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛУТАМИНА И ПИРОГЛУТАМИЛГЛУТАМИНА ЗАМЕЩЕННЫХ НА АЗОТЕ АМИДА КИСЛОТЫ

К. Ковач, Б. Пэнкэ, А. Котаи

Авторами изготовились простые мономерные и димерные производные полиантина; замещенный полиглутамин с поликатионным свойством имеющий структуру подобную к полилизину. Кроме того изготовились γ -диэтиламиноэтилаид DL-глутаминовой кислоты, бис-диэтиламиноэтилаид L-пироглутамил-L-глутаминовой кислоты, и основные производные Контэргана, замещенные на азоте. По всей вероятности они являются биологически активными соединениями, а их синтез имеет важность с точки зрения химии пептидов.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ. XII

Синтез β -окисей

М. БАРТОК

Кафедра органической химии Университета им. Аттилы Йожефа г. Сегед
(Поступило в редакцию 2-ого мая, 1965 г.)

В статье дается обзор различных методов синтеза β -окисей, механизм образования β -окисного кольца и путь синтезированных автором моно- и диалкилзамещенных производных окиси триметилена.

β -окиси могут быть получены четырьмя основными методами:

а) Синтезы, основанные на 1,3-бифункциональных соединениях алифатического ряда: 1,3-диола, галоидгидриды, галоацетаты, аминоспирты, монотозилаты и моноброзилаты 1,3-диола, циклические карбонаты 1,3-диола и м-диоксаны.

б) Синтез β -окисей фотокаталитическим присоединением к молекуле олефина соединения с карбонильной группой. Этот путь весьма прост, но еще недостаточно разработан.

в) Синтез β -окисей каталитическим окислением углеводородов.

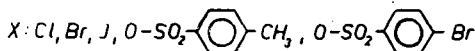
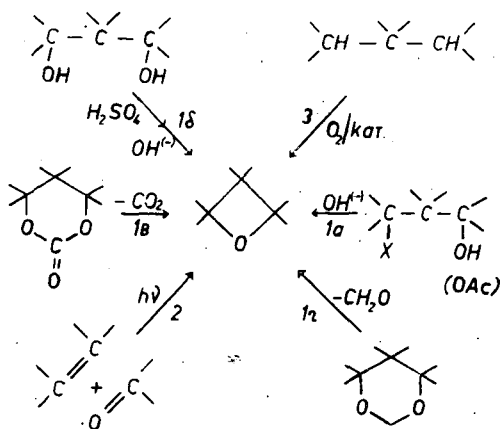
г) Образование β -окисей в результате самых различных химических реакций [1].

Пути синтеза β -окисей приведены ниже на схеме 1. Естественно, что пути синтеза β -окисей не равноценны и в зависимости от выбора того или иного типа β -окиси, наличие исходных веществ, условий проведения синтеза, может быть использован любой из приведенных способов на схеме 1.

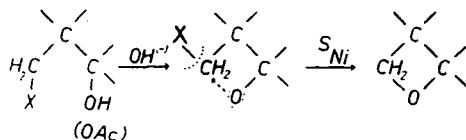
Схема 1

Методы синтеза β -окисей

X: Cl, Br, J, Брозил, Тозил

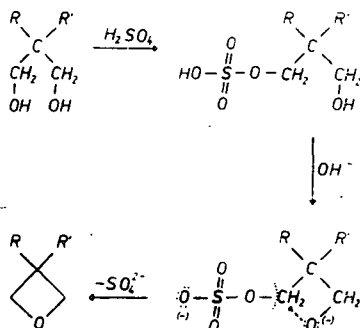


Применение метода 1а. Судя по литературным данным, наиболее высокие выходы получаются при синтезе β -окисей из 1,3-бифункциональных соединений в щелочной среде. При этом механизм реакции следующий:



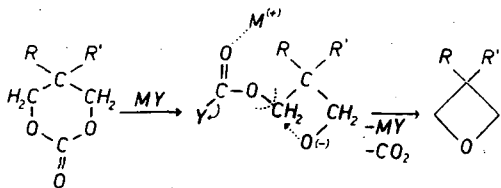
Ниже более подробно будет рассмотрен именно этот метод синтеза.

Метод 1б. Было предпринято много попыток осуществить дегидратацию 1,3-диолюв в окись триметилена. Однако, в большинстве случаев положительные результаты не были достигнуты [2—5]. Работа по синтезу β -окисей с помощью непосредственной дегидратации диолов 1,3 на различных катализаторах в газовой фазе проводится в Сегедском институте органической химии. Прямой метод синтеза из 1,3-диолюв был разработан Шмойером и Крейсом [6—8]. Этот метод тем не менее нельзя рассматривать как непосредственную дегидратацию, так как в раствор едкого натра добавлялся по каплям сернокислый раствор диолов. Подробно этот метод еще не разработан и до сих пор с его помощью удалось получить в основном лишь 3,3-диалкилзамещенные β -окиси с выходом около 30%. С нашей точки зрения образованию β -окиси предшествует в качестве промежуточного соединения диолмоногидросульфат и таким образом процесс вероятно идет по механизму S_{Ni} :



Метод 1в. Приготовление β -окиси с помощью каталитического пиролиза циклических карбонатов 1,3-диолюв. Этот метод дает удовлетворительные результаты только при синтезах 3,3-диалкил- и 3,3-диарилзамещенных окисей триметилена. Были попытки привлечь этот метод для синтеза и других β -окисей. Так, Сирлс с сотрудниками получили 2-метилокись-триметилена с вы-

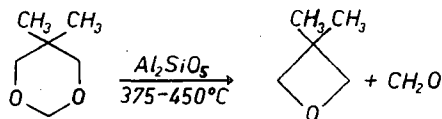
ходом 15%. Этими же авторами был исследован механизм этого процесса [9]:



MY: основной катализатор

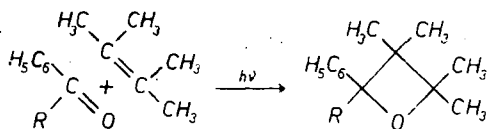
Метод 1г, в котором исходными соединениями служат метадииоксаны, был разработан нами. Суть этого сводится к превращению метадииоксанов в β -окиси на кислое крекирующем катализаторе. Сами м-дииоксаны могут быть получены либо действием формальдегида на 1,3-диолы, либо при взаимодействии олефинов с формальдегидом по реакции Принса [10].

Так, 5,5-диметил-1,3-дииоксан был превращен в 3,3-диметил- β -окись с выходом 25—30%:



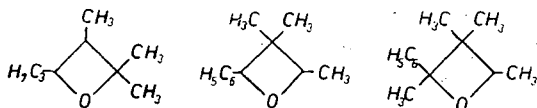
К настоящему времени нет подробных данных о влиянии структуры исходного м-дииоксана на выход β -окиси.

Метод 2, состоящий в фотокаталитическом взаимодействии олефина и карбонильного соединения открыт Патерно и Киефи [11]. Этим методом можно получить полизамещенные β -окиси:

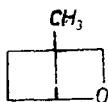


где R = CH₃, C₆H₅.

Бюхи с сотрудниками [12, 13] также воспользовался этим способом и приготовил следующие β -окиси:



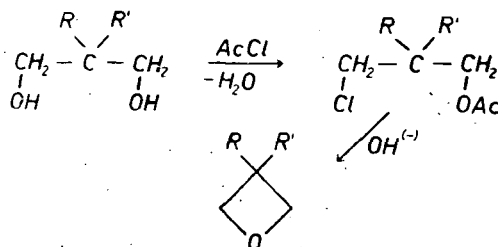
Сринивасан [14] занимался подобным, но внутримолекулярным процессом и получил следующее соединение:



Шмит [15] получил β -окиси фотокалитическим взаимодействием олефинов и хинонов.

Метод 3 — каталитическое окисление углеводородов в проточной системе. В настоящее время исследование этого метода только начато [16—19]. С нашей точки зрения целесообразно заниматься разработкой этого метода, так как он может найти промышленное применение.

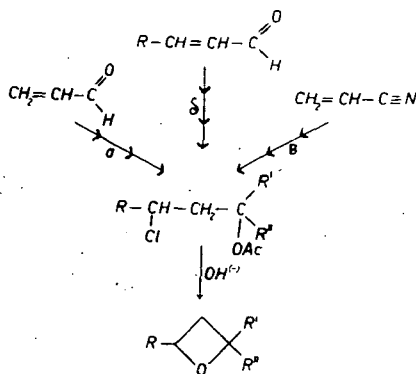
β -окиси в большинстве своем получены нами из соответствующих хлор-ацетатов. Использование реакции может быть представлено схемой:



Этим методом нами были приготовлены следующие β -окиси:

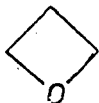
- $R, R' = H$
- $R = \text{алкил, циклоалкил, арил}; R' = H$
- $R, R' = \text{алкил}$
- 2-метилокись-триметилена.

Использованные для синтеза 2-моно, 2,4-ди- и 2,2-ди-замещенных β -окисей хлороацетаты были получены из α, β -ненасыщенных карбонильных соединений и акрилонитрила. В результате циклизации хлороацетатов под действием щелочи были получены соответствующие четырехчленные циклические эфиры:

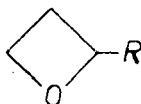


- а) $R, R' = H; R'' =$ алкил, циклоалкил, арил
 б) $R = CH_3; R' = H; R'' =$ алкил, циклоалкил
 в) $R = H; R', R'' =$ алкил.

Нами были синтезированы следующие β -окиси [20—23]
 окись триметилена (I):

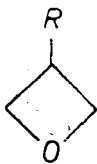


2-монозамещенные β -окиси:



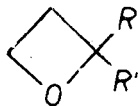
где $R =$ метил (II), этил (III), н. пропил (IV), изопропил (V), н. бутил (VI),
 т. бутил (VII), циклогексил (VIII), фенил (IX), бензил (X).

3-монозамещенные β -окиси:



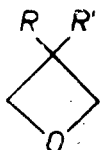
где $R =$ метил (XI), этил (XII), н. пропил (XIII), изопропил (XIV), н. бутил
 (XV), т. бутил (XVI), циклогексил (XVII), фенил (XVIII), бензил (XIX).

2,2-дизамещенные β -окиси:



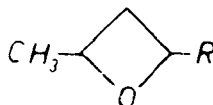
где $R = R' =$ этил (XX).

3,3-дизамещенные β -окиси:



где R, R' = метил, метил (XXI), этил, этил (XXII), метил, н. пропил (XXIII), этил, н. бутил (XXIV).

2,4-дизамещенные β-окиси:



где R: этил (XXV), н. бутил (XXVI), циклогексил (XXVII).

Синтез β-окисей VI—VIII, X, XIII, XIV, XVI—XIX, XXIII, XXVI, XXVII описан впервые нами. Выход в зависимости от положения и длины заместителя: 20—80%.

Литература

- [1] Searles, S.: Oxetanes. A. Weissberger: The chemistry of heterocyclic compounds, **19**, 983—1068 (1964).
- [2] Kadeira, V.: Monatsh. **25**, 332 (1904).
- [3] Юрьев, Ю. К., И. С. Левин: ДАН СССР **78**, 725 (1951).
- [4] English, J., F. V. Brutcher: J. Am. Chem. Soc.: **74**, 4279 (1952).
- [5] Неопубликованные результаты.
- [6] Schroyer, L. F., L. C. Case: Nature **183**, 389 (1959).
- [7] Schroyer, L. F., L. C. Case: Nature, **187**, 592 (1960).
- [8] Ам. пат. 3 006 926; С. А. **56**, 5934 (1962).
- [9] Searles, S., D. G. Hummel, S. Nukina, P. E. Throckmorton: J. Am. Chem. Soc. **82**, 2928 (1960).
- [10] Эрандейл, Э., Л. А. Микешка: Успехи Химии **23**, 223 (1954).
- [11] Paterno, E., G. Chieffi: Gaz. Chim. Ital. **39**, 341 (1909).
- [12] Büchi, G., C. G. Imman, E. S. Lipinsky: J. Am. Chem. Soc. **76**, 4327 (1954).
- [13] Büchi, G., J. T. Kofron, E. Koller, D. Rosenthal: J. Am. Chem. Soc. **78**, 876 (1956).
- [14] Srinivasan, R.: J. Am. Chem. Soc. **82**, 775 (1959).
- [15] Smith, D. B.: Proc. Chem. Soc. **1964**, 87.
- [16] Ам. пат. 2 725 344; С. А. **50**, 13425 (1956).
- [17] Ubbelohde, A. R.: Proc. Roy. Soc. (London) A **152**, 378 (1935).
- [18] Bailey, H. C., R. G. W. Norrish: Proc. Roy. Soc. (London) A **212**, 319 (1952).
- [19] Rust, F. F., D. O. Collamer: J. Am. Chem. Soc. **76**, 1055 (1954).
- [20] Bartók, M., J. Apjok: Acta Phys. et Chem. Szeged **8**, 133 (1962).
- [21] Bartók, M., A. S. Gilde: Acta Phys. et Chem. Szeged, **9**, 25 (1963).
- [22] Барток, М., Б. Козма, Н. И. Шуйкин: Изв. АН СССР, ОХН **1966**, 1241.
- [23] Шуйкин, Н. И., М. Барток, Б. Козма: Изв. АН СССР, ОХН (в печати).

STUDY OF CHEMICAL CHANGES OF DIOLS AND CYCLIC ETHERS. XII

Synthesis of oxetanes

By M. BARTÓK

The author gives a review of the generally used methods for the synthesis of oxetanes, the mechanism of formation of the oxetane ring and the way of formation, applied by us, of mono- and dialkyl substituted derivatives of trimethylene oxide.

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОЛОВ И ОРГАНИЧЕСКИХ ОКИСЕЙ, XV.

Методика исследования термических и каталитических превращений β -окисей

М. БАРТОК и С. ФЕНИ

Кафедра органической химии Университета им. Аттилы, Йожефа г. Сегед

(Поступило в редакцию 2-го мая, 1965 г.)

В сообщении приведен метод изучения термического разложения и превращения β -окисей на платиновых катализаторах. Подробно описывается применение микрореакторной техники и также реактор „препаративного” типа. Дальше описывается приготовление и свойства платиновых катализаторов.

1. Введение

Для изучения термических и каталитических превращений β -окисей нами был использован микрореактор объединенный с газожидкостным хроматографом. Этот метод, разработанный в последнее время, достаточно хорошо описан и позволяет наиболее быстро и точно исследовать каталитические, термические процессы (напр. [1—7]). Идея метода заключается в том, что микрореактор соединен непосредственно с газохроматографической колонкой. Исходное вещество в виде жидкости или газа вносится в поток газа-носителя и попадает в микрореактор. Продукты реакции сразу же поступают в разделительную колонку. Метод обладает рядом преимуществ:

а) Малая длительность проведения опыта и анализа.

б) Высокая эффективность метода обеспечивается возможностью строгого регулирования условий опыта и точностью анализа.

в) Процесс превращения и анализа а продуктов реакции осуществляется одним прибором.

г) Метод позволяет использовать небольшие количества исходного вещества и катализатора.

д) Метод дает возможность исследовать кинетику каталитических процессов.

На практике могут быть

Схема „импульсного” метода подачи исходного вещества

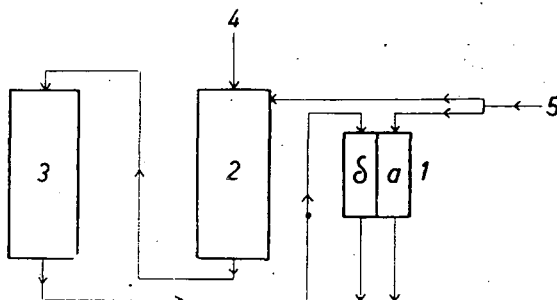


Рис. 1. 1. катарометр: а) камера сравнения, б) измерительная камера, 2. микрореактор, 3. разделительная колонка, 4. ввод пробы, 5. ввод газа-носителя

использованы две модификации метода микрореактора с импульсным и постоянным введением исходного вещества.

В первом случае все количество исследуемого вещества вводится в поток газа и по прохождении зоны реакции, образующиеся продукты поступают в разделительную колонку. (Рис. 1.)

Вторая модификация представляет собой стационарный процесс, в котором исходное вещество вводится в реактор с постоянной скоростью и продукты реакции периодически отбираются для хроматографического анализа (Рис. 2).

В практическом отношении первый метод гораздо проще второго — поэтому мы использовали в первую очередь им. Это было осуществлено путем присоединения микрореактора к газовому хроматографу фирмы Willy Giede GCHF 18/2 (ГДР). В некоторых случаях при исследованиях превращений β -окисей мы использовали и „препаративный” реактор.

Схема постоянного введения пробы в микрореактор

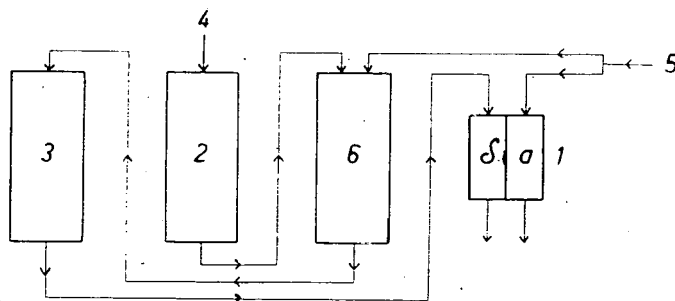


Рис. 2. катарометр: а) камера сравнения, б) измерительная камера, 2. микрореактор, 3. разделительная колонка, 4. ввод пробы, 5. ввод газа-носителя, 6. дозирующий кран

2. Описание приборов

а) Микрореактор

Микрореактор, который схематически изображен (1:2) на Рис. 3 помещен непосредственно перед испарителем хроматографа.

Реактор состоит из двух частей. Обе части изготовлялись из кислотоупорной стали. Измерительная головка 1 отвинчивается, что облегчает загрузку катализатора в реактор. Она охлаждается водой, циркулирующей в медной трубке, это предохраняет силиконовый каучук 2 от воздействия высокой температуры. Для соединения металлических частей микрореактора и газового хроматографа использовались медные прокладки. Каркас 10 служил для обеспечения постоянной температуры реактора. Диаметр реакционной зоны 5 мм. Дно последнего выложено асбестом. Над ним находился катализатор

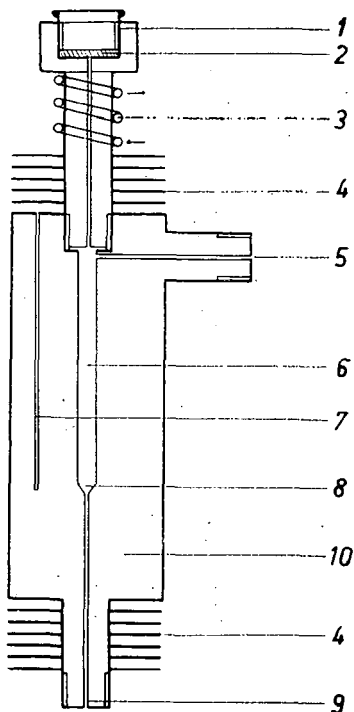
Рис. 3. 1. ввод пробы, 2. прокладка из термостойкой резины, 3. и 4. системы охлаждения, 5. ввод газа-носителя, 6. зона для катализатора, 7. карман для термодпары, 8. асбест, 9. выход продуктов превращения в хроматограф, 10. реактор

(0,3—1,1 мл), а сверху до отверстия для ввода газа-носителя засыпали кварц размером частиц как у используемого катализатора. Штуцер 5 приварен к реактору. Последний нагревается током 24 В, 20 А при помощи спирали типа „КАН-ТНАЛ”. Все это обеспечивает быстрый нагрев реактора. Температура регулировалась электрическим регулятором и измерялась железоконстанта новой термодпарой.

б) „Препаративный” реактор

Схема прибора приведена на Рис. 1. в [8].

Трубка-реактор изготовлена из стекла Супремекс и помещена вертикально в печь. Объем катализатора ~ 50 мл ($1,2^2 \cdot \pi \cdot 11 \sim 50$). Температура измерялась железоконстантановой термодпарой в середине слоя катализатора. Температура электрической печи регулировалась автоматически. Приемник 10 охлаждался водой, а 11 ацетоном и сухим льдом.



3. Условия проведения экспериментов по термическому разложению и изучению некоторых каталитических превращений β -окисей

а) Микрореактор

При исследовании вышеупомянутых реакций нами была использована схема прибора, изображенная на Рис. 1.

Методика работы заключается в следующем. На дно микрореактора вставляется асбестовая пробка, отделяющая испаритель от катализатора. В реактор помещается катализатор (0,3—1,1 мл). Свободное пространство реактора заполняется битым кварцем. После этого к микрореактору подключаются системы электропитания и охлаждения, измерительная термодпара и головка ввода пробы. Пропускаем газ-носитель и убеждаемся в герметичности системы. Скорость газа-носителя — 50 мл/сек — контролируется пенным измерителем. Затем включается обогрев реактора и термостата, а автоматический регулятор устанавливается на необходимую температуру. Потенциометр включается за 10 мин. до начала работы. Следует отметить, что при работе с гелием важно по возможности тщательно удалить с поверхности катализатора водород. Для этого оказалось достаточно пропускать ток гелия через катализатор в течение 30 минут.

β -окиси очищались перегонкой над металлическим натрием. Весь опыт, включая анализ полученных продуктов, занимает несколько минут. Поэтому можно провести большую серию экспериментов без заметного снижения активности катализатора.

Термические превращения были исследованы на кварце, а каталитические на двух катализаторах — Pt/C и Pt/T.

б) Работа на реакторе препаративного типа

Схема использованного нами прибора изображена в [8]. В каждый опыт пропускалось 20 мл исходного соединения, с объемной скоростью 0,1 час⁻¹. Термическое разложение окисей изучалось на кварце, фарфоре и активированном угле при 300—500°, а каталитические превращения проводились при 250° на платинированном угле, содержащем 15% Pt.

4. Приготовление платиновых катализаторов, их свойства, активность и методика восстановления активности

а) Приготовление катализаторов

Носители (Т — термолит и С — уголь) с размером частиц 0,2—0,4 мм обрабатывались при нагревании на водяной бане концентрированной соляной кислотой, отмывались от хлор-иона дистиллированной водой и высушивались. К помещенному в фарфоровую чашечку высушенному носителю при перемешивании по каплям приливалось рассчитанное количество плавтинохлористоводородной кислоты. Катализаторы Pt/C и Pt/T содержали 18,5 и 10% платины, соответственно. На 1 г угля (С) по расчету расходовалось 2 мл раствора платинохлористоводородной кислоты. Восстановление катализаторов проводилось в токе водорода при 300° в течение 5—6 час. Для проведения превращений в реакторе „препаративного” размера тем же способом был приготовлен катализатор Pt/C содержащий 15% платины на угле с размером частиц 3—5 мм.

б) Свойства катализаторов

Вследствие присутствия водорода Pt/C катализатор при 40—50° обладал пирофорными свойствами. При использовании импульсной техники микро-реактора, применение катализатора затруднено вследствие его большой адсорбционной способности. Поэтому вследствие значительного удерживания продуктов на катализаторе нельзя получить точные хроматографические данные о составе катализата.

Pt/T катализатор менее активен и обладает меньшими адсорбционными свойствами по сравнению с Pt/C. Последнее свойство делает его (Pt/T) более удобным для использования в микрореакторе, так как в этом случае могут быть получены точные хроматографические данные по составу катализаторов.

Перед исследованием каталитических превращений β -окисей нами было изучено влияние самого носителя. При этом было показано, что до 350° исходные окиси практически не претерпевают превращения. На Pt/T вследствие его меньшей активности по сравнению с Pt/C можно было наблюдать образование таких соединений, которые, по-видимому, являются промежуточными продуктами и в случае Pt/C. Это позволило делать некоторые важные выводы о механизме каталитического превращения β -окисей. Следует отметить, что Pt/T-катализатор легко регенерируется воздухом.

в) Активность платиновых катализаторов

Как было показано нами, активность Pt/T и Pt/C катализаторов уменьшалась с течением времени опытов. Ниже проведено описание и результаты этого исследования.

Опыты проводились в токе гелия и водорода. В качестве исходных веществ были взяты 3-изопропил- и 3-н. бутил- β -окиси. После 25 измерений 3-н. бутил- β -окиси активность катализатора уменьшалась.

Представляет интерес тот факт, что с 3-изопропил- β -окисью очень быстро дезактивировался катализатор. Причина этого явления до сих пор не ясна (опыт был повторен несколько раз). Чистота исходной β -окиси была проверена с помощью газожидкостной хроматографии.

г) Восстановление активности катализаторов

Активация отравленных Pt/T катализаторов осуществлялась двумя способами. Первый из них заключался в обработке катализатора водородом при 250 — 300° и приводил после 5 часов к восстановлению первоначальной активности. Более эффективной была активация последовательно воздухом (350° , 2,5 час) и водородом (250 — 300° , 2 час). После активации, проведенной как первым так и вторым способами, превращение 3-н. бутил- β -окиси при 320° протекало на 100%.

Активация катализатора Pt/C осуществлялась в токе водорода при 250 — 300° C в течение пяти часов.

Литература

- [1] Kokes, R. J., H. Tobin, P. H. Emmett: J. Am. Chem. Soc. 77, 5860 (1955).
- [2] Keith Hall W., P. H. Emmett: J. Am. Chem. Soc. 79, 2091 (1957).
- [3] Ettore, L. S., N. Brenner: J. Chrom. 3, 524 (1960).
- [4] Menold, R.: Chemie Ing. Techn. 32, 801 (1960).
- [5] Germain, J. E., B. Gras, J. P. Beaufrils, L. Ponsolle, J. Bigourd: Bull. Soc. Chim. France, 1961, 1172, 1504.
- [6] Rohrer, J. C., J. H. Sinfelt: J. Phys. Chem. 66, 950 (1962).
- [7] Schwab, G. M., H. Knözinger: Z. Phys. Chem. N. F. 37, 230 (1963).
- [8] Bartók, M., B. Kozma: Acta Phys. et Chem. Szeged 9, 116 (1963).

**STUDY OF THE CHEMICAL CHANGES OF DIOLS AND CYCLIC
ETHERS. XV****Methods of the study of thermal and catalytic changes of oxetanes***By M. Bartók and S. Fényi*

The authors deal with the methods of study of the thermal decomposition and of changes taking place on platine catalysts of oxetanes. The use of the so called microreactor technique is described in details as well as the „preparative” reactor. The present paper also contains the way of preparation of platine catalysts and their properties.

INDEX

<i>И. Кечкемети, Л. Козма, Я. Хевеши</i> : Соотношение между спектрами поглощения и люминесценции конденсированных систем	83
<i>J. Lang, J. Kispéter, L. Gombay</i> : Die Einwirkung des Vortempers auf die Störstellendichte und die Dicke der Raumladungsschichten in der Sperrschicht von Selengleichrichtern	103
<i>M. Zöllei</i> : Untersuchung ohmscher Kontakte bei gesinterten CdS-Photowiderständen	109
<i>F. Márta, L. Seres</i> : The Thermal Decomposition of Ethyl Nitrite. III. The Effect of Propylene and the Mechanism of the Reaction	113
<i>J. Császár, J. Szeghalmi</i> : On the Chemistry of bis-Salicylaldoxime-Ni (II)	117
<i>Л. Гуцу, Д. Гал</i> : Исследование механизма окисления меркаптоуксусной кислоты при помощи изотопа ³⁵ S. II. Каталитическое действие ионов Fe ³⁺ на окисление	133
<i>K. Kovács, B. Penke, A. Kótai</i> : Synthesis of Glutamine and Pyroglutamylglutamine Derivatives Substituted in the Carboxamide Nitrogen	143
<i>М. Барток</i> : Изучение химических превращений диолов и органических окисей. XII. Синтез β-окисей	151
<i>М. Барток, С. Фени</i> : Изучение химических превращений диолов и органических окисей. XV. Методика исследования термических и каталитических превращений β-окисей	157

A kiadásért felelős: Budó Ágoston
1966

A kézirat nyomdába érkezett: 1966. június. Megjelenés 1966. december

Példányszám: 480

Ábrák száma: 61

Terjedelem: 7¼ (A/5) iv

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

Szegedi Nyomda 66-6324

TOMI PRIORES

Acta Chemica, Minerologica 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—5,	1957.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	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.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	Tom. VIII,	Fasc. 1—2,	1962.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	Tom. VIII,	Fasc. 3—4,	1962.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	Tom. IX,	Fasc. 1—2,	1963.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	Tom. IX,	Fasc. 3—4,	1963.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	Tom. X,	Fasc. 1—2,	1964.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	Tom. X,	Fasc. 3—4,	1964.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	Tom. XI,	Fasc. 1—2,	1965.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	Tom. XI,	Fasc. 3—4,	1965.
” ” ” ” ” ” ” ” ”	Tom. XII,	Fasc. 1—2,	1966.

