

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

1-4

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS IV

FASCICULI 1-2

SZEGED, HUNGARIA

1958



Redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

---

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

Kiadja

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

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged

# CLASSICAL THEORY OF PHYSICAL FIELDS OF SECOND KIND IN GENERAL SPACES

By J. I. HORVÁTH

Institute of Theoretical Physics, The University, Szeged

(Received March 4, 1958)

A general scheme of a classical theory of physical fields of second kind is elaborated in the space of line-elements. The broad outlines of the geometry of the space of line-elements the foundations of which have been established previously is reviewed and the differential structure of the field of higher order are elaborated.

The world continuum in which the physical phenomena take place represented by the field of second kind<sup>1</sup> is usually the four-dimensional pseudo-EUCLIDIAN metrical space of points. The quantities which determine the state of the physical field are in the case of the current — so-called — local field theory ordinary space-time functions with a defined law of transformations.

In the course of the last years the field theories of second kind were discussed from very different points of view.

In this paper we shall generalize the field theories of second kind in a quite natural way. Namely, we shall regard the metrical geometrical space in which the field is generated as a generalized one, the geometry of which is determined by an arbitrary metrical fundamental tensor. Such investigations were known previously in the case of relativistic electrodynamics in a gravitational field, when the relativistic covariant formalism of the MAXWELLIAN theory was elaborated in RIEMANNIAN space. However, our investigations are not due to a pure mathematical generalization of the theories of second kind, but are supported also from the physical point of view.

The metrical point geometry of spaces is the geometrical model for isotropic spaces. If the basic geometrical space is a space of line-elements, such as *e. g.* in the case of the FINSLERIAN geometry [2] and of the geometry

---

<sup>1</sup> To distinguish between the different kinds of field theories we have proposed [5] recently the expressions: *field theory of first and of second kind*. In the case of a field theory of second kind the geometrical basis is the four-dimensional EUCLIDIAN (respectively pseudo-EUCLIDIAN) space and the physical fields are described by potentials and field functions resp., which are ordinary space time functions. If, on the other hand, the physical properties of the field are, according to the ideas of RIEMANN characterized by the geometrical structure of the space, we shall call the field theory that of the first kind. From such a point of view EINSTEIN'S theory of gravitation, *e. g.*, is a field theory of first kind, and the electromagnetic and mesonic theories respectively, are field theories of second kind.

elaborated previously [7], our geometry represents an anisotropic space. This aspect is interesting from the point of view of the relativistic electrodynamics in dielectricum as well as that of classical bilocal theory of fields [12], where the so-called YUKAWAian variables can be regarded as the point co-ordinates and the directional co-ordinates of the line-elements [7].

It is well known that in anisotropic spaces the differential structure of the field is the most interesting problem. By definition of the LAGRANGIAN of the field in anisotropic spaces too, we shall derive the covariant field equations and conservation laws. The tensor of energy and impulse will be derived in a quite general form on the basis of the results mentioned above and for the different well known cases elaborated previously by D. HILBERT [4], M. BORN [1], L. ROSENFELD [9] and J. S. de WETT [3], respectively, it can be obtained directly by specialization.

### § 1. Geometrical Preliminaries

1. *General definitions.* The ground element of our line-element space  $\mathcal{L}$  is a line-element defined by its four dimensional space co-ordinates  $x^\mu$  and by a contravariant vector  $v^\mu$  ( $\mu = 0, 1, 2, 3$ ), the direction of which corresponds to that of our line-element. Since only a direction is defined by the vector  $v^\mu$  it is evident that the components of  $v^\mu$  are not independent and only their proportion has meaning. *The ensemble of the ground elements  $(x, v)^2$  is the so-called line-element space  $\mathcal{L}$ .*

The geometrical structure of space  $\mathcal{L}$  is defined by a metrical fundamental tensor  $g_{\mu\nu}(x, v)$  which will be in the following a given function of the line-elements  $(x, v)$  being homogeneous function of the variable  $v^\mu$  of zero degree.

The one-parametric sequence of the line-elements

$$x^\mu = x^\mu(t), \quad v^\mu = v^\mu(t) \quad (t_1 \leq t \leq t_2)$$

is defined as a *curve of space  $\mathcal{L}$  for the direction field  $v^\mu(t)$ .*

The line-elements  $(x, v)$  will be changed by transformation of the co-ordinates as follows

$$x^{\mu'} = x^{\mu'}(x), \quad v^{\mu'} = \frac{\partial x^{\mu'}}{\partial x^\mu} v^\mu, \quad \Delta \stackrel{\text{def}}{=} \det \left| \frac{\partial x^{\mu'}}{\partial x^\mu} \right| \neq 0$$

and the law of transformation of tensors is given by

$$T^{\alpha'\beta'\gamma'} = \frac{\partial x^{\alpha'}}{\partial x^\alpha} \frac{\partial x^{\beta'}}{\partial x^\beta} \frac{\partial x^{\gamma'}}{\partial x^\gamma} T^{\alpha\beta\gamma}.$$

Particularly, the law of transformation of our well defined metrical fundamental tensor is

$$g_{\mu'\nu'} = \frac{\partial x^\mu}{\partial x^{\mu'}} \frac{\partial x^\nu}{\partial x^{\nu'}} g_{\mu\nu}.$$

<sup>2</sup>  $x$  and  $v$  are the abbreviations for  $x^\mu$  and  $v^\mu$ , respectively.

The length of the arch of our curve  $x^\mu = x^\mu(t)$  for the regarded fields of directions  $v^\mu = v^\mu(t)$  is defined by

$$s = \int_{t_1}^{t_2} \{g_{\mu\nu}(x, v) \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu\}^{1/2} dt \quad \left( \dot{x}^\mu \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dx^\mu}{dt} \right).$$

Now, let be given a scalar fundamental function by

$$F(x, v) \stackrel{\text{def}}{=} \{g_{\mu\nu}(x, v) v^\mu v^\nu\}^{1/2},$$

which is a homogeneous function of the variable  $v^\mu$  of first degree. With the help of our fundamental function  $F(x, v)$  we can define the vector  $l^\mu$  of unit length in the direction of the line-element  $(x, v)$  by

$$l^\mu \stackrel{\text{def}}{=} F^{-1} \cdot v^\mu, \quad (1, 1)$$

which is naturally also a homogeneous function of zero degree of  $v^\mu$ .

In our space  $\mathcal{L}$  the invariant differential of a vector  $\xi^\mu$  is defined by

$$D\xi^\mu \stackrel{\text{def}}{=} d\xi^\mu + C_{\alpha\lambda}^\mu \xi^\alpha d v^\lambda + \Gamma_{\alpha\lambda}^\mu \xi^\alpha dx^\lambda,$$

where  $C_{\alpha\lambda}^\mu$  and  $\Gamma_{\alpha\lambda}^\mu$  are the "components of connection" of the space which can be calculated explicitly if  $g_{\mu\nu}$  is known. These formulae as well as their laws of transformation can be found in our previous paper cited [7].

The parallel displacement of vectors in sense of LEVI—CIVITA is defined in our space by

$$D\xi^\mu = 0.$$

The covariant derivative of the tensor  $T_{\alpha\gamma}^\beta$  is given by

$$\begin{aligned} \nabla_\lambda T_{\alpha\gamma}^\beta &= \partial_\lambda T_{\alpha\gamma}^\beta - (\partial_{v^\rho} T_{\alpha\gamma}^\beta) \Gamma_{0\lambda}^{\rho\gamma} \\ &\quad - \Gamma_{\alpha\lambda}^{\rho\sigma} T_{\rho\gamma}^\beta + \Gamma_{\rho\lambda}^{\sigma\beta} T_{\alpha\gamma}^\rho - \Gamma_{\gamma\lambda}^{\rho\sigma} T_{\alpha\rho}^\beta, \end{aligned}$$

where the abbreviations

$$\partial_\lambda \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial}{\partial x^\lambda}, \quad \partial_{v^\rho} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial}{\partial v^\rho}, \quad \partial_{v^\rho}^* \stackrel{\text{def}}{=} F \frac{\partial}{\partial v^\rho}, \quad A_{\alpha\lambda}^\rho \stackrel{\text{def}}{=} F C_{\alpha\lambda}^\rho,$$

$$\Gamma_{\alpha\lambda}^{\rho\sigma} \stackrel{\text{def}}{=} \Gamma_{\alpha\lambda}^{\rho\sigma} - A_{\alpha\lambda}^\rho \Gamma_{0\lambda}^\sigma$$

are introduced and the index "0" means contraction with the vector  $l^\alpha$ , e. g.

$$T_{0\gamma}^\beta \stackrel{\text{def}}{=} T_{\alpha\gamma}^\beta l^\alpha, \quad \Gamma_{0\lambda}^{\rho\sigma} = \Gamma_{\alpha\lambda}^{\rho\sigma} l^\alpha,$$

respectively, used consequently in the following.

The curvature of space  $\mathcal{L}$  is given by the tensors

$$\begin{aligned} R_{\alpha\lambda}^\mu &= R_{\alpha\lambda}^{\mu\sigma} + A_{\alpha\sigma}^\mu R_{0\lambda}^{\sigma\sigma}, \\ P_{\alpha\lambda}^\mu &= \partial_{v^\tau}^* \Gamma_{\alpha\lambda}^{\mu\sigma} - \nabla_\rho A_{\alpha\lambda}^\mu + A_{\alpha\sigma}^\mu (\partial_{v^\tau}^* \Gamma_{\nu\lambda}^{\sigma\rho}) l^\nu, \\ S_{\alpha\lambda}^\mu &= 2A_{\alpha\lambda}^\sigma |A_{|\sigma|}^{|\mu|} |, \end{aligned}$$

where

$$R_{\alpha\lambda}^{\mu\sigma} = -2\partial_{[\rho} \Gamma_{\tau]\lambda}^{\mu\sigma} + 2\Gamma_{0[\rho}^{\sigma\sigma} \partial_{|\sigma|}^* \Gamma_{\tau]\lambda}^{\mu\sigma} - 2\Gamma_{\sigma[\rho}^{\mu\sigma} \Gamma_{\tau]\lambda}^{\sigma\sigma} \quad (1, 2)$$

is the tensor of principal curvature, and  $T_{[\mu|\nu|\rho]}$  is generally an abbreviation introduced by J. A. SCHOUTEN:

$$T_{[\mu|\nu|\rho]} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \{T_{\mu\nu\rho} - T_{\rho\nu\mu}\}.$$

By contraction of the indices  $\mu$  and  $\nu$  of  $R_{x_\nu \rho}^\mu$  the EINSTEIN—RICCI's tensor

$$R_{x\rho} \stackrel{\text{def}}{=} R_{x_\nu \rho}^\nu, \quad (1, 3)$$

furthermore, by contraction with  $g^{x\rho}$  the scalar curvature of the space

$$R \stackrel{\text{def}}{=} g^{x\rho} R_{x\rho} \quad (1, 4)$$

can be derived, where  $g^{x\rho}$  is the contravariant component of the metrical fundamental tensor.

The equations of the extremal curves, or the geodetical lines of the space:

$$\frac{d^2 x^\lambda}{ds^2} + \Gamma_{\mu\nu}^{\lambda} \frac{dx^\mu}{ds} \frac{dx^\nu}{ds} = 0 \quad (1, 5)$$

are the EULER—LAGRANGE equations of the variational principle

$$\delta \int_{s_1}^{s_2} \{g_{\mu\nu}(x, \dot{x}) \dot{x}^\mu \dot{x}^\nu\}^{1/2} ds = 0.$$

2. *Volume-integrals and tensor densities in the space of line-elements.* In classical physics the field is described by one or several (real) space-time functions  $\psi_\mu = \psi_\mu(x, v)$  which satisfy certain partial differential equations, the so-called field equations. A current alternative procedure is to start with a variational principle chosen in such a way that its EULER—LAGRANGE differential equations are identical with the field equations. This method renders the so-called canonical formalism of the field possible.

The canonical formalism of the theory starts with the definition of the LAGRANGIAN  $\mathcal{L}^*$  of the field. In the usual point spaces the LAGRANGIAN is a scalar density and therefore the volume integral

$$I = \int_{\mathcal{Q}} \mathcal{L}^*(x) d^4x \quad (1, 6)$$

— the so-called *integral of action* — is an invariant of the transformations of co-ordinates.

The scalar and tensor densities, respectively, can also be defined in the space of line-elements by the usual law of transformation:

$$\mathcal{L}' = J^{-1} \mathcal{L}$$

and

$$\mathfrak{T}_{\alpha'\beta'\gamma'} = J^{-1} \frac{\partial x^\alpha}{\partial x^{\alpha'}} \frac{\partial x^{\beta'}}{\partial x^\beta} \frac{\partial x^\gamma}{\partial x^{\gamma'}} \mathfrak{T}_{\alpha\beta\gamma},$$

respectively, and the LAGRANGIAN  $\mathcal{L} = \mathcal{L}(x, v)$  can be introduced without any

difficulties, however the definition of the integral of action

$$I = \int_{\mathcal{Q}} \mathfrak{L}(x, v) d^4x \tag{1, 7}$$

corresponding to (1, 6) has only a definite meaning in the usual sense if in all  $x$  points of the space a direction is given by  $v^\mu = v^\mu(x)$ . In this case — as one says — the integral of action (1, 7) refers to the field of direction  $v^\mu = v^\mu(x)$ .

In the following we shall not deal with the definitions quite generally associated unnecessary difficulties [11], but only in a special case which seems to be sufficient for our purpose:

Let a field of direction be  $v^\mu = v^\mu(x)$  satisfying the differential equation

$$\frac{dl^\mu}{dx^\rho} + \Gamma_{0.\rho}^{*\mu} = 0, \tag{1, 8}$$

where

$$\frac{dl^\mu}{dx^\rho} \stackrel{\text{def}}{=} \partial_\rho l^\mu(x^\alpha, v^\alpha(x)). \tag{1, 9}$$

The condition of integrability of the differential equation (1, 8) is

$$\partial_\tau \partial_\rho l^\mu = \partial_\rho \partial_\tau l^\mu.$$

However, based on (1, 8) it becomes

$$\partial_\rho l^\mu(x, v(x)) = -\Gamma_{0.\rho}^{*\mu}(x, l(x))$$

and in the following manner

$$\partial_\tau \partial_\rho l^\mu - \partial_\rho \partial_\tau l^\mu = -\Gamma_{0.\rho}^{*\mu} + \frac{\partial \Gamma_{0.\rho}^{*\mu}}{\partial l^\sigma} \Gamma_{\rho.\tau}^{*\sigma} + \partial_\rho \Gamma_{0.\tau}^{*\mu} - \frac{\partial \Gamma_{0.\tau}^{*\mu}}{\partial l^\sigma} \Gamma_{0.\rho}^{*\sigma}.$$

But  $\partial \Gamma_{0.\rho}^{*\mu} / \partial l^\sigma$  is a homogeneous function of  $l^\sigma$  of zero order because of which we have

$$\partial_\tau \partial_\rho l^\mu - \partial_\rho \partial_\tau l^\mu = -R_{0.\rho\tau}^{*\mu},$$

where

$$R_{0.\rho\tau}^{*\mu} = -2\partial_{[\rho} \Gamma_{\tau]0}^{*\mu} + 2\Gamma_{0.[\rho}^{*\sigma} \Gamma_{\sigma\tau]}^{*\mu}.$$

The condition of integrability of our equation (1, 8) is also given by

$$R_{0.\rho\tau}^{*\mu} = 0. \tag{1, 10}$$

Based in the theorem of FROBENIUS [10], [7] the fulfilment of equation (1, 10) means that in our space of line-elements there exists a parallel displacement of line-elements. This is a restricting condition for the space, having immediate geometrical meaning that to a given direction in a space-time point in every other point of our space-time world a parallel direction in the sense of LEVI-CIVITA can be determined unambiguously.

Therefore in the following we shall define the integral of action (1, 7) for a field of direction  $v^\mu = v^\mu(x)$  which fulfils equation (1, 8).

3. *The osculate Riemannian space.* It is well known that in the immediate surroundings of a point of the RIEMANNIAN space a pseudo-EUCLIDIAN

metric can be introduced, that is to every point of the RIEMANNIAN space a "tangential pseudo-EUCLIDIAN space" can be given.

If in the space of line-elements absolute parallelism of the line-elements exists we can construct to all line-elements of our space, an osculate Riemannian space fulfilling the following conditions:

a) The metrical fundamental tensor  $\gamma_{\mu\nu}$  of the osculate Riemannian space is identical with the metrical fundamental tensor of the original line-element space, that is

$$\gamma_{\mu\nu}(x) = g_{\mu\nu}(x, v(x)).$$

Owing to the homogeneity of zero order of  $g_{\mu\nu}$  in the variable  $v^\mu$

$$\gamma_{\mu\nu}(x) = g_{\mu\nu}(x, l(x)). \quad (1, 11)$$

b) The geodetical lines of both spaces osculate each other.

c) The invariant differential and the covariant derivative of the vectors  $\xi^\mu$  are identical in both spaces.

d) The tensors of principal curvature of both spaces are the same.

This construction of the osculate Riemannian space differs essentially from the VARGAIAN one [11] being far simpler and it is based on the existence of absolute parallelism in the space.

To prove the correctness of our construction we have to calculate the parameter of connection in the osculate RIEMANNIAN space:

$$\begin{aligned} \tilde{\Gamma}_{\alpha\beta} &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \{ \partial_\beta \gamma_{\alpha\tau} + \partial_\alpha \gamma_{\tau\beta} - \partial_\tau \gamma_{\alpha\beta} \} = \\ &= \frac{1}{2} \{ \partial_\beta g_{\alpha\tau} + \partial_\alpha g_{\tau\beta} - \partial_\tau g_{\alpha\beta} \} + \frac{1}{2} \left\{ \frac{\partial g_{\alpha\tau}}{\partial l^\sigma} \partial_\beta l^\sigma + \frac{\partial g_{\tau\beta}}{\partial l^\sigma} \partial_\alpha l^\sigma - \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial l^\sigma} \partial_\tau l^\sigma \right\}. \end{aligned}$$

Based on (1, 8) and taking into account that owing to the homogeneity of  $(-1)^{\text{th}}$  order in  $l^e$

$$\frac{\partial g_{\alpha\tau}}{\partial l^\sigma} = F \frac{\partial g_{\alpha\tau}}{\partial v^\sigma} \partial_{v^\sigma}^* g_{\alpha\tau},$$

we obtain immediately

$$\tilde{\Gamma}_{\alpha\beta} = \Gamma_{\alpha\beta}^*(x, l(x)). \quad (1, 12)$$

Furthermore,

$$\partial_\tau \tilde{\Gamma}_{\alpha.\gamma}^\beta = \partial_\tau \Gamma_{\alpha.\gamma}^{*\beta} - (\partial_{v^e} \Gamma_{\alpha.\gamma}^{*\beta}) \Gamma_{0.e}^{*0}$$

and based on the definition of the tensor of principal curvature

$$\tilde{R}_{\alpha.\varrho\tau}^\beta = R_{\alpha.\varrho\tau}^{*\beta}(x, l(x)),$$

where  $\tilde{R}_{\alpha.\varrho\tau}^\beta$  is RIEMANN'S tensor of curvature of the osculate RIEMANNIAN space.

However, in our case in the line-element space absolute parallelism of the line-elements exist, hence,

$$R_{\alpha.\varrho\tau}^\beta = R_{\alpha.\varrho\tau}^{*\beta},$$

therefore

$$\tilde{R}_{\alpha.\varrho\tau}^\beta = R_{\alpha.\varrho\tau}^\beta.$$

Qu. e. d.

4. *The infinitesimal transformation.* The infinitesimal transformation of the co-ordinates is defined also in the space of line-elements by

$$x^{\mu'} = x^{\mu} + \varepsilon \xi^{\mu}(x), \quad (1, 13)$$

where  $\varepsilon$  is an infinitesimal parameter and  $\xi^{\mu}(x)$  is an arbitrary covariant vector which is continuous and a limited functions of the co-ordinates  $x$ .

Let  $T(x, \mu)$  be a quantity of the space having an arbitrary law of transformation then we define its *total* and *local variation*, respectively, as follows:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta T(x, v) \stackrel{\text{def}}{=} T'(x', v') - T(x, v) \\ \delta^* T(x, v) \stackrel{\text{def}}{=} T'(x, v) - T(x, v). \end{array} \right.$$

Considering that based on law of transformation of  $v^{\mu}$

$$\delta v^{\mu} = \varepsilon (\partial_{\rho} v^{\mu}) \xi^{\rho} + 0(\varepsilon^2), \quad (1, 14)$$

the connection between the two types of variation is given by

$$\delta T = \delta^* T + \varepsilon \{ (\partial_{\mu} T) \xi^{\mu} + (\partial_{\nu \mu} T) (\partial_{\rho} \xi^{\mu}) v^{\rho} \} + 0(\varepsilon^2). \quad (1, 15)$$

In the case of the local variation the operations  $\delta^*$  and  $\partial_{\mu}$  and  $\partial_{\nu \rho}$ , respectively, can be exchanged, that is,

$$\delta^* (\partial_{\mu} T) = \partial_{\mu} (\delta^* T); \quad \delta^* (\partial_{\nu \rho} T) = \partial_{\nu \rho} (\delta^* T),$$

but in the case of the total variation

$$\delta (\partial_{\mu} T) = \partial_{\mu} (\delta T) - \varepsilon \{ (\partial_{\rho} T) (\partial_{\nu} \xi^{\rho}) + (\partial_{\nu \rho} T) (\partial_{\mu} \partial_{\lambda} \xi^{\rho}) v^{\lambda} \} + 0(\varepsilon^2) \quad (1, 16)$$

and

$$\delta (\partial_{\nu \rho} T) = \partial_{\nu \rho} (\delta T) - \varepsilon (\partial_{\nu \rho} T) (\partial_{\mu} \xi^{\rho}) + 0(\varepsilon^2). \quad (1, 17)$$

If the special law of transformation of  $T$  is given, it is possible — based on our above results — to calculate the total and local variation explicitly. *E. g.* if  $T$  is a covariant tensor of second order

$$\delta T^{\mu\nu} = \varepsilon \{ (\partial_{\lambda} \xi^{\mu}) T^{\lambda\nu} + (\partial_{\lambda} \xi^{\nu}) T^{\mu\lambda} \} + 0(\varepsilon^2)$$

and owing to (1, 15)

$$\delta^* T^{\mu\nu} = -\varepsilon \{ (\partial_{\lambda} T^{\mu\nu}) \xi^{\lambda} - (\partial_{\lambda} \xi^{\mu}) T^{\lambda\nu} - (\partial_{\lambda} \xi^{\nu}) T^{\mu\lambda} + (\partial_{\nu \rho} T^{\mu\nu}) (\partial_{\lambda} \xi^{\rho}) v^{\lambda} \} + 0(\varepsilon^2).$$

In the case of tensor densities we have to calculate the variation of  $\sqrt{|g|}$ , where

$$g \stackrel{\text{def}}{=} \det |g_{\mu\nu}|.$$

Since, as it is well known that

$$\delta \sqrt{|g|} = -\frac{1}{2} \sqrt{|g|} g_{\mu\nu} \delta g^{\mu\nu} = \frac{1}{2} \sqrt{|g|} g^{\mu\nu} \delta g_{\mu\nu},$$

we have

$$\delta \sqrt{|g|} = -\varepsilon \sqrt{|g|} (\partial_{\lambda} \xi^{\lambda}) + 0(\varepsilon^2).$$



Now, for a tensor, density

$$\delta \mathfrak{L} = \delta T \cdot \sqrt{|g|} + T \delta \sqrt{|g|}; \quad \delta^* \mathfrak{L} = \delta^* T \cdot \sqrt{|g|} + T \cdot \delta^* \sqrt{|g|}$$

and  $e. g.$

$$\delta^* g^{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} \delta^* (\sqrt{|g|} g^{\mu\nu}) = \varepsilon \sqrt{|g|} \{ (\partial_\lambda g^{\mu\nu}) \xi^\lambda - (\partial_\lambda \xi^\mu) g^{\lambda\nu} - (\partial_\lambda \xi^\nu) g^{\mu\lambda} + A^{\mu\nu\lambda} (\partial_\tau \xi^\lambda) v^\tau \} + 0(\varepsilon^2). \quad (1, 18)$$

## § 2. The deduction of the field equations

Let

$$v^\mu = v^\mu(x) \quad (2, 1)$$

be a field of directions which fulfils our previous equation (1, 8). Then the integral of action of the field is given by

$$I = \int_{\Omega} \mathfrak{L}(x, v(x)) d^4 x, \quad (\mathfrak{L} = \sqrt{|g|} L)$$

where  $\Omega$  is a four-dimensional domain of integration and the LAGRANGIAN density of the field

$$\mathfrak{L} = \mathfrak{L}[g^{\mu\nu}(x, v(x)), \Phi_\mu(x, v(x)), \Phi_{\mu|\nu}(x, v(x)), \Phi_{\mu|\nu\lambda}(x, v(x))],$$

where  $\Phi_\mu$  are the components of the potentials of the field as well as

$$\Phi_{\mu|\nu} \stackrel{\text{def}}{=} \nabla_\nu \Phi_\mu = \frac{d}{dx^\nu} \Phi_\mu - \Gamma_{\mu\nu}^{\sigma\rho} \Phi_\rho \quad \left( \frac{d}{dx^\nu} \Phi_\mu \stackrel{\text{def}}{=} \partial_\nu \Phi_\mu + (\partial_{\nu\rho} \Phi_\mu) (\partial_\nu v^\rho) \right)$$

and

$$\Phi_{\mu|\nu\lambda} = \nabla_\lambda \Phi_{\mu|\nu} = \frac{d}{dx^\lambda} \Phi_{\mu|\nu} - \Gamma_{\mu\nu\lambda}^{\sigma\rho} \Phi_{\sigma\rho} - \Gamma_{\nu\lambda}^{\sigma\rho} \Phi_{\mu|\sigma\rho},$$

respectively [7].<sup>3</sup>

Varying the functions  $\Phi_\mu$  for the fixed region  $\Omega$  of integration subject to the restrictions that the variations of the  $\Phi_\mu$ -s and their first derivatives at the boundary of the domain of integration vanish, one obtains

$$\delta I = \int_{\Omega} \left\{ \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \Phi_\mu} \delta \Phi_\mu + \left[ \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \Phi_{\mu|\nu}} - \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \Phi_{\alpha|\nu\lambda}} \Gamma_{\alpha\lambda}^{\sigma\rho} - \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \Phi_{\mu|\alpha\lambda}} \Gamma_{\alpha\lambda}^{\sigma\rho} \right] \delta \Phi_{\mu|\nu} + \frac{\partial \mathfrak{L}}{\partial \Phi_{\mu|\nu\lambda}} \frac{d}{dx^\lambda} \Phi_{\mu|\nu\lambda} \right\} d^4 x.$$

Based on the condition of stationarity

$$\delta I = 0,$$

<sup>3</sup> The field equations in the case of scalar fields as well as in the case of tensorial fields were deduced in [7] and in a paper communicated to the Hungarian Academy of Sciences (1955), respectively.

we have by repeated partial integration

$$\int_{\Omega} \left\{ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_\nu} - \Theta^{\rho\nu} \Gamma_{\rho,\nu}^* - \frac{d}{dx^\nu} \Theta^{\mu\nu} \right\} \delta \Phi_\mu d^4x = 0,$$

where

$$\Theta^{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_{\mu|\nu}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_{\alpha|\nu\lambda}} \Gamma_{\alpha,\lambda}^* - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_{\mu|\alpha\lambda}} \Gamma_{\alpha,\lambda}^* - \frac{d}{dx^\lambda} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_{\mu|\nu\lambda}}. \quad (2, 2)$$

However, this equation is fulfilled for arbitrary variations of the  $\Phi_\mu$ -s which satisfy the above mentioned conditions and for an arbitrary choice of the integration region. Consequently for all space-time points:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_\mu} - \Theta^{\rho\nu} \Gamma_{\rho,\nu}^* - \frac{d}{dx^\nu} \Theta^{\mu\nu} = 0. \quad (2, 3)$$

To put the field equations (2, 3) in their explicit covariant form we write  $\Theta^{\mu\nu}$  as

$$\Theta^{\mu\nu} = \mathfrak{F}^{\mu\nu} - \mathfrak{F}^{\alpha\nu\lambda} \Gamma_{\alpha,\lambda}^* - \mathfrak{F}^{\mu\alpha\lambda} \Gamma_{\alpha,\lambda}^* - \frac{d}{dx^\lambda} \mathfrak{F}^{\mu\nu\lambda},$$

where the following abbreviations are introduced:

$$\mathfrak{F}^{\mu\nu\lambda} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_{\mu|\nu\lambda}}, \quad F^{\mu\nu\lambda} = \frac{1}{\sqrt{|g|}} \mathfrak{F}^{\mu\nu\lambda}$$

and

$$\mathfrak{F}^{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_{\mu|\lambda}}, \quad F^{\mu\nu} = \frac{1}{\sqrt{|g|}} \mathfrak{F}^{\mu\nu}.$$

Since

$$\nabla_\lambda F^{\mu\nu\lambda} = \frac{d}{dx^\lambda} F^{\mu\nu\lambda} + F^{\alpha\nu\lambda} \Gamma_{\alpha,\lambda}^* + F^{\mu\alpha\lambda} \Gamma_{\alpha,\lambda}^* + F^{\mu\nu\alpha} \Gamma_{\alpha,\lambda}^*$$

and based on the equations (1, 9) and (1, 12)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx^\lambda} \sqrt{|g|} &= \partial_\lambda \sqrt{|g|} - (\partial_{\nu\rho} \sqrt{|g|}) F \Gamma_{\rho,\lambda}^* = \partial_\lambda \sqrt{|g|} + \frac{\partial \sqrt{|g|}}{\partial l^\sigma} \partial_\lambda l^\sigma = \\ &= \frac{1}{2} \sqrt{|g|} g^{\sigma\lambda} \left\{ \partial_\lambda g_{\sigma\tau} + \frac{\partial g_{\sigma\tau}}{\partial l^\rho} \partial_\lambda l^\rho \right\} = \sqrt{|g|} \Gamma_{\lambda,\rho}^*, \end{aligned}$$

we have

$$\sqrt{|g|} \nabla_\lambda F^{\mu\nu\lambda} = \frac{d}{dx^\lambda} \mathfrak{F}^{\mu\nu\lambda} + \mathfrak{F}^{\alpha\nu\lambda} \Gamma_{\alpha,\lambda}^* + \mathfrak{F}^{\mu\alpha\lambda} \Gamma_{\alpha,\lambda}^*.$$

Therefore we obtain

$$\Theta^{\mu\nu} = \mathfrak{F}^{\mu\nu} - \sqrt{|g|} \nabla_\lambda F^{\mu\nu\lambda}.$$

Furthermore, introducing the notations

$$\mathfrak{F}^\mu \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \Phi_\mu}, \quad F^\mu = \frac{1}{\sqrt{|g|}} \mathfrak{F}^\mu,$$

we can put our equation (2, 3) in the form

$$\mathfrak{F}^\mu - [\mathfrak{F}^{e\nu} - \sqrt{|g|} \nabla_\lambda F^{e\nu\lambda}] \Gamma_{e,\nu}^*{}^\mu - \frac{d}{dx^\nu} [\mathfrak{F}^{\mu\nu} - \sqrt{|g|} \nabla_\lambda F^{\mu\nu\lambda}] = 0$$

and

$$\mathfrak{F}^\mu - \mathfrak{A}^{e\nu} \Gamma_{e,\nu}^*{}^\mu - \frac{d}{dx^\nu} \mathfrak{A}^{\mu\nu} = 0,$$

respectively, where

$$\mathfrak{A}^{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} \mathfrak{F}^{\mu\nu} - \sqrt{|g|} \nabla_\lambda F^{\mu\nu\lambda}.$$

Since

$$\nabla_\nu A^{\mu\nu} = \frac{d}{dx^\nu} A^{\mu\nu} + A^{e\nu} \Gamma_{e,\nu}^*{}^\mu + A^{\mu e} \Gamma_{e,\nu}^*{}^\nu,$$

just as above, we have

$$\sqrt{|g|} \nabla_\nu A^{\mu\nu} = \frac{d}{dx^\nu} \mathfrak{A}^{\mu\nu} + \mathfrak{A}^{e\nu} \Gamma_{e,\nu}^*{}^\mu$$

and finally

$$F^\mu - \nabla_\nu \{F^{\mu\nu} - \nabla_\lambda F^{\mu\nu\lambda}\} = 0.$$

Taking into account, that the determinant  $g$  of the metrical fundamental tensor  $g_{\mu\nu}$  does not depend on  $\Phi_\mu$  and its derivatives, we have

$$\frac{\partial L}{\partial \Phi_\mu} - \nabla_\nu \left\{ \frac{\partial L}{\partial \Phi_{\mu|\nu}} - \nabla_\lambda \frac{\partial L}{\partial \Phi_{\mu|\nu\lambda}} \right\} = 0. \quad (2, 4)$$

This equation gives for the field of direction  $v^\mu = v^\mu(x)$  the explicit covariant form of the field equations of our vectorial field.

In RIEMANNIAN space equations (2, 4) has the form

$$\frac{\partial \tilde{L}}{\partial \tilde{\Phi}_\mu} - \tilde{\nabla}_\nu \left\{ \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \tilde{\Phi}_{\mu|\nu}} - \tilde{\nabla}_\lambda \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \tilde{\Phi}_{\mu|\nu\lambda}} \right\} = 0, \quad (2, 5)$$

where  $\tilde{\nabla}_\nu$  is the differential operator of the covariant derivative in the RIEMANNIAN space.

In the case when in our space the absolute parallelism of the line-elements does not exist, based on the VARGAN methods of construction of the osculate RIEMANNIAN space, one another version of this theory can be elaborated. However, we shall not deal with this generalization because the supposition of the existence of the absolute parallelism of the line-elements seems to be realizable in the partially interesting cases.

### § 3. The differential laws of conservation

#### 1. The fundamental identities deduced by the infinitesimal transformation.

As it is well known, based on the infinitesimal transformation of co-ordinates some identities can be deduced which from the physical point of view can be interpreted as the differential laws of conservation of the field [8].

If the variation of the LAGRANGIAN  $\mathfrak{L}$  brought about by the change of co-ordinates is investigated, we must take into account the explicit dependence of the LAGRANGIAN on the contravariant components of the metrical fundamental

tensor  $g^{\mu\nu}$  and their derivatives too. The derivatives of  $g^{\mu\nu}$  can be found in the parameters of connections of the space and in their derivatives. But these derivatives are the partial derivatives of the  $g^{\mu\nu}$  owing to which our LAGRANGIAN density has the form

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}[g^{\mu\nu}, g^{\mu\nu}_{;\alpha}, g^{\mu\nu}_{;(\alpha\beta)}, \Phi_\mu, \Phi_{\mu;\nu}, \Phi_{\mu;\nu\lambda}] \quad (3, 1)$$

with

$$g^{\mu\nu}_{;\alpha} \stackrel{\text{def}}{=} \partial_\alpha g^{\mu\nu}, \quad g^{\mu\nu}_{;(\alpha\beta)} \stackrel{\text{def}}{=} \partial_\beta g^{\mu\nu}_{;\alpha} = \partial_\beta \partial_\alpha g^{\mu\nu}.$$

If in our space of line-elements the absolute paralellism of line-elements exists a field of directions

$$v^\mu = v^\mu(x) \quad (3, 2)$$

can be introduced satisfying our equation (1, 8) and the integral of action defined for this field of directions is

$$I = \int_{\Omega} \mathcal{L}(x, v(x)) d^4(x).$$

Now, we pass over to the osculate RIEMANNIAN space introduced above, which has the metrical fundamental tensor

$$\gamma^{\mu\nu}(x) = g^{\mu\nu}(x, v(x)),$$

therefore

$$\gamma^{\mu\nu}_{;\alpha} = \partial_\alpha g^{\mu\nu} + (\partial_{v^\rho} g^{\mu\nu}) \partial_\alpha v^\rho = \partial_\alpha g^{\mu\nu} - (\partial_{v^\rho} g^{\mu\nu}) \Gamma^{\rho}_{\sigma\alpha} v^\sigma = \frac{d}{dx^\alpha} g^{\mu\nu}$$

and similarly

$$\gamma^{\mu\nu}_{;(\alpha\beta)} = \frac{d^2 g^{\mu\nu}}{dx^\alpha dx^\beta}.$$

Furthermore, introducing the notations

$$\varphi_\mu(x) \stackrel{\text{def}}{=} \Phi_\mu(x, v(x)),$$

and

$$\varphi_{\mu;\nu}(x) \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\nabla}_\nu \varphi_\mu; \quad \varphi_{\mu;\nu\lambda}(x) = \tilde{\nabla}_\lambda \varphi_{\mu;\nu}$$

$$\mathcal{L} \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{L}(x, v(x)),$$

the integral of action in the osculate RIEMANNIAN space is

$$I = \int_{\Omega} \mathcal{L}(x) d^4 x.$$

The total variation of  $I$  subjected to the restrictions that the  $\xi^\mu$ -s of the infinitesimal transformation (1, 13) at the boundary of the domain of integration  $\Omega$  vanish is given by

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

where

$$\delta^* \mathcal{L} = [\mathcal{L}]_{\mu\nu} \delta^* \gamma^{\mu\nu} + \sqrt{|g|} \left\{ \frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}}{\partial \varphi_\mu} - \tilde{\nabla}_\nu \frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}}{\partial \varphi_{\mu;\nu}} + \nabla_\nu \tilde{\nabla}_\lambda \frac{\partial \tilde{\mathcal{L}}}{\partial \varphi_{\mu;\nu\lambda}} \right\} \delta^* \varphi_\mu$$

being

$$[\mathcal{L}]_{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \gamma^{\mu\nu}} - \frac{d}{dx^\alpha} \left[ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \gamma^{\mu\nu,(\alpha)}} - \frac{d}{dx^\beta} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \gamma^{\mu\nu,(\alpha\mu)}} \right]$$

the LAGRANGIAN derivative of  $\mathcal{L}$ .

Assuming that the potentials  $\Phi_\mu$  and the corresponding potentials  $\varphi_\mu$  in the osculate RIEMANNIAN space, respectively, fulfil the equation of field

$$\frac{\partial \tilde{L}}{\partial \varphi_\mu} - \tilde{\nabla}_\nu \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \varphi_{\mu;\nu}} + \tilde{\nabla}_\nu \tilde{\nabla}_\lambda \frac{\partial \tilde{L}}{\partial \varphi_{\mu;\nu\lambda}} = 0,$$

the variation of our integral of action is reduced to

$$\delta I = \int_{\mathcal{Q}} [\mathcal{L}]_{\mu\nu} \delta^* \gamma^{\mu\nu} d^4 x.$$

$I$  is, however, an invariant of the changes of co-ordinates, therefore

$$\delta I = 0$$

for the infinitesimal transformation of co-ordinates too. This means that

$$\int_{\mathcal{Q}} [\mathcal{L}]_{\mu\nu} \delta^* \gamma^{\mu\nu} d^4 x = 0 \quad (3, 3)$$

for an arbitrary choice of the integration domain. But  $\delta^* \gamma^{\mu\nu}$  is symmetrical in its indices  $\mu$  and  $\nu$ , therefore, the antisymmetrical part of the LAGRANGIAN derivatives of  $\mathcal{L}$  does not come into consideration. As matters stand we shall introduce the symmetric tensor density

$$\mathfrak{S}_{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} -2[\mathcal{L}]_{(\mu\nu)} \equiv -\{[\mathcal{L}]_{\mu\nu} + [\mathcal{L}]_{\nu\mu}\} \quad (3, 4)$$

and based on (2, 5) we have

$$\int_{\mathcal{Q}} \mathfrak{S}_{\mu\nu} \delta^* \gamma^{\mu\nu} d^4 x = 0$$

and finally — using our equation (1, 18) for  $\delta^* \gamma^{\mu\nu}$  — this integral can be written in the form

$$\varepsilon \int_{\mathcal{Q}} \{\mathfrak{S}_{\mu\nu} (\partial_\lambda \gamma^{\mu\nu}) \xi^\lambda - \mathfrak{S}_\mu{}^\lambda (\partial_\lambda \xi^\mu) - \mathfrak{S}^\lambda{}_\nu (\partial_\lambda \xi^\nu)\} d^4 x = 0.$$

Subjected to the restriction that  $\xi^\mu$  vanishes at the boundary of the domain of integration by partial integration it is obtained that

$$\varepsilon \int_{\mathcal{Q}} \{\mathfrak{S}_{\mu\nu} (\partial_\lambda \gamma^{\mu\nu}) + 2\partial_\mu \mathfrak{S}_\lambda{}^\mu\} \xi^\lambda d^4 x = 0.$$

However, this is an identity for arbitrary  $\xi^\mu$ -s and for arbitrary choice of the integration domain, therefore, based on this consideration we have

$$\partial_\mu \mathfrak{S}_\lambda{}^\mu + \frac{1}{2} (\partial_\lambda \gamma^{\mu\nu}) \mathfrak{S}_{\mu\nu} = 0, \quad (3, 5)$$

or

$$\partial_\mu \mathfrak{F}_\lambda^\mu - \frac{1}{2} (\partial_\lambda \gamma_{\mu\nu}) \mathfrak{F}^{\mu\nu} = 0 \tag{3, 6}$$

and

$$\partial_\mu \mathfrak{F}_\lambda^\mu - \tilde{\Gamma}_{\lambda,\sigma}^\rho \mathfrak{F}_\rho^\sigma = 0,$$

respectively.

These identities are deduced in the osculate RIEMANNIAN space. Now, returning from the osculate RIEMANNIAN space to our original space of line-elements we obtain based on (1, 15) that

$$\partial_\mu \mathfrak{F}_\lambda^\mu - (\partial_{\rho^*}^* \mathfrak{F}_\lambda^\mu) \Gamma_{0^*,\mu}^* - \Gamma_{\lambda,\sigma}^{\rho^*} \mathfrak{F}_\rho^\sigma = 0 \tag{3, 7}$$

for the field of direction satisfying our equation (1, 12).

Our equations (3, 7) are the required identities which will determine the laws of conservation for the physical field.

2. *The metrical tensor of energy and impulse.* The metrical tensor of energy and impulse of the field was originally defined by D. HILBERT [4] in the RIEMANNIAN space as the coefficients of the  $\delta^* \tilde{g}_{\mu\nu}$ -s in the integral

$$\delta \tilde{I} = 2 \int_{\tilde{Q}} [\tilde{Q}]^{\mu\nu} \delta^* \tilde{g}_{\mu\nu} d^4 x, \tag{3, 8}$$

or explicitly

$$\tilde{T}^{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2}{\sqrt{|g|}} [\tilde{Q}]^{(\mu\nu)}. \tag{3, 9}$$

Now, based on the identity

$$\delta^* \tilde{g}_{\mu\nu} = -\tilde{g}_{\alpha\mu} \tilde{g}_{\beta\nu} \delta^* \tilde{g}^{\alpha\beta},$$

(3, 8) becomes

$$\delta I = -2 \int_{\tilde{Q}} [\tilde{Q}]_{\mu\nu} \delta^* \tilde{g}^{\mu\nu} d^4 x \tag{3, 10}$$

and similarly the covariant components of the tensor of energy and impulse can be defined as

$$\tilde{T}_{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{2}{\sqrt{|g|}} [\tilde{Q}]^{\mu\nu}. \tag{3, 11}$$

These considerations were valid in the RIEMANNIAN space. To define the metrical tensor of energy and impulse in the space of line-elements too — assuming that in the space of line-elements the absolute parallelism of the line-elements exists — we shall suppose that there is given a field of directions  $v^\mu = v^\mu(x)$  fulfilling the equations (1, 8). Then we introduce the metrical tensor of energy and impulse — based on (3, 4) — by the definition

$$T_{\mu\nu} \stackrel{\text{def}}{=} -\frac{1}{\sqrt{|g|}} \left\{ \left( \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial g^{\mu\nu}} + \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial g^{\gamma\mu}} \right) - \frac{d}{dx^\alpha} \left[ \left( \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial g^{\mu\nu}_{(a)}} + \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial g^{\gamma\mu}_{(a)}} \right) - \frac{d}{dx^\beta} \left( \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial g^{\mu\nu}_{(a\beta)}} + \frac{\partial \mathcal{Q}}{\partial g^{\gamma\mu}_{(a\beta)}} \right) \right] \right\}. \tag{3, 12}$$

Taking into account that

$$\mathcal{L} = \sqrt{|g|} L,$$

we have

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g^{\mu\nu}} = \sqrt{|g|} \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}} + L \frac{\partial \sqrt{|g|}}{\partial g^{\mu\nu}} = \sqrt{|g|} \left\{ \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}} - \frac{1}{2} g_{\mu\nu} \right\}$$

and

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)} = \sqrt{|g|} \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)}; \quad \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} = \sqrt{|g|} \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)},$$

respectively. Similarly

$$\frac{d}{dx^\alpha} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)} \right) = \frac{d}{dx^\alpha} \left\{ \sqrt{|g|} \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)} \right\} = \sqrt{|g|} \left\{ \frac{d}{dx^\alpha} \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)} + \Gamma_{\alpha\sigma}^* \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)} \right\}$$

and

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx^\alpha} \frac{d}{dx^\beta} \left( \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} \right) &= \frac{d}{dx^\alpha} \left\{ \sqrt{|g|} \left[ \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} + \Gamma_{\beta\sigma}^* \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} \right] \right\} = \\ &= \sqrt{|g|} \left\{ \frac{d}{dx^\alpha} \left[ \frac{d}{dx^\beta} \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} + \Gamma_{\beta\sigma}^* \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} \right] + \right. \\ &\quad \left. + \Gamma_{\alpha\tau}^* \left[ \frac{d}{dx^\beta} \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} + \Gamma_{\beta\sigma}^* \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} \right] \right\}, \end{aligned}$$

respectively. Therefore, we finally obtain:

$$\begin{aligned} T_{\mu\nu} &= g_{\mu\nu} L - \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}} \right) + \frac{d}{dx^\alpha} \left\{ \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}(\alpha)} \right) - \right. \\ &- \Gamma_{\beta\sigma}^* \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}(\alpha\beta)} \right) - \frac{d}{dx^\beta} \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}(\alpha\beta)} \right) \left. \right\} + \quad (3.13) \\ &\quad + \Gamma_{\alpha\tau}^* \left\{ \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha)} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}(\alpha)} \right) - \right. \\ &\quad \left. - \Gamma_{\beta\sigma}^* \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}(\alpha\beta)} \right) - \frac{d}{dx^\beta} \left( \frac{\partial L}{\partial g^{\mu\nu}(\alpha\beta)} + \frac{\partial L}{\partial g^{\nu\mu}(\alpha\beta)} \right) \right\} \end{aligned}$$

defined for the field of directions  $v^\mu = v^\mu(x)$ , where the differential operator  $d/dx^\alpha$  is introduced by (2, 3).

3. *The laws of conservation of the energy and impulse.* The metrical tensor of energy and impulse of the field (3, 13) was defined on the basis of (3, 4) passing from the osculate RIEMANNIAN space to the space of line-elements. Therefore, the tensor (3, 13) satisfies the identities (3, 8) representing also the required laws of conservation of energy and impulse.

The above considerations were based on the assumption that in our space of line-elements there exists the absolute parallelism of line-elements. The tensor of energy and impulse was defined for this case and it was

shown that this tensor fulfils the laws of conservation. If the absolute parallelism of line-elements does not exist the tensor of energy and impulse can be defined by (3, 13), however, this  $T_{\mu\nu}^*$  does not fulfil the identity (3, 8) and, therefore, in this case it seems impossible to give any physical meaning to  $T_{\mu\nu}^*$ .

#### References

- [1] *Born, M.*: *Ann. Inst. H. Poincaré*, **7**. 155 (1937).
- [2] *Cartan, E.*: *Les espaces de Finsler (Act. sc. et ind. No. 79. Paris, 1934).*
- [3] *de Wett, J. S.*: *Proc. Camb. Phil. Soc.* **43**. 511. (1948).
- [4] *Hilbert, D.*: *Göttinger Nachr.* 1915; p. 395.
- [5] *Horváth, J. I.*: *Bull. Acad. Pol.* **3**. 153. (1955).
- [6] *Horváth, J. I., A. Moór*: *Zs. f. Phys.* **131**. 544 (1952).
- [7] *Horváth, J. I., A. Moór*: *Proc. Kon. Nederl. Acad. Wettensch. (A)* **58**. 421, 581. (1955).
- [8] *Pauli, W.*: *Relativitätstheorie. (Enc. d. Math. Wiss. B. V/2, Teubner, Leipzig, 1922).*
- [9] *Rosenfeld, L.*: *Mem. de l'Acad. roy. de Belgique* **5**. No 6 (1940).
- [10] *Varga, O.*: *Monatshefte f. Math. u. Phys.* **50**. 165 (1941).
- [11] *Varga, O.*: *Proc. Kon. Nederl. Acad. Wettensch.* **52**. 868 (1949).
- [12] *Yukawa, H.*: *Phys. Rev.* **76**. 300, 1731 (1949); **77**. 219 (1950); **91**. 415, 416 (1950).

# BESTIMMUNG DER RELATIVEN FLUORESCENZINTENSITÄT UND FLUORESCENZAUSBEUTE DURCH POLARISATIONSMESSUNGEN

Von I. KETSKEMÉTY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März 1958)

Es wird eine neue, mittels Polarisationsmessungen durchführbare Bestimmungsmethode der relativen Fluoreszenzausbeute von Lösungen kurz besprochen.

Bekanntlich gibt es Parameter, die die Fluoreszenzausbeute (Quanten- oder Energieausbeute) stark beeinflussen, deren Veränderung aber praktisch keine Wirkung auf das wahre Emissionsspektrum der Lösung ausübt. (Solche Parameter können sein: die Konzentration des lumineszierenden und die des auslöschenden Stoffes, innerhalb eines gewissen Intervalls die Temperatur, die Viskosität usw.). Ist die relative Ausbeute<sup>1</sup> als Funktion  $\eta(h)$  eines solchen Parameters  $h$  zu bestimmen, so kann man folgendermaßen vorgehen.

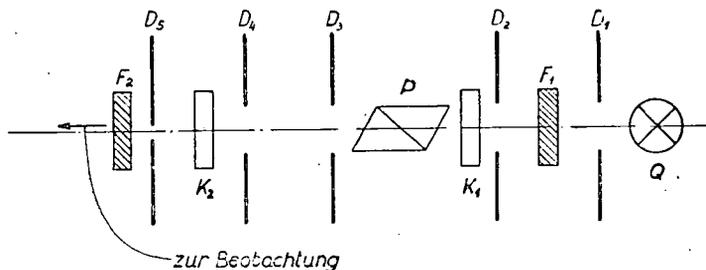


Fig. 1. Versuchsanordnung der Messung der relativen Fluoreszenzintensität.  
Q: Lichtquelle;  $F_1$  und  $F_2$ : gekreuzte Filter;  $D_1$  bis  $D_5$ : Diaphragmen; P: Polarisator;  
 $K_1$  und  $K_2$ : Küvetten. (Näheres siehe im Text.)

Man füllt eine Küvette  $K_1$  mit der Lösung, zu der der Parameterwert  $h_0$  gehört, und eine andere Küvette  $K_2$  mit der Lösung des Parameterwertes  $h_1$ .  $K_1$  bzw.  $K_2$  wird vor bzw. hinter den Polarisator P einer Polarisationsmeßeinrichtung in der in Fig. 1 skizzierten Weise gelegt. Die Schichtdicke von  $K_1$  wird so gewählt, daß das Erregungslicht der Wellenlänge  $\lambda$  in ihr nicht

<sup>1</sup> Bezüglich ihrer Definition s. Gl. (3).

gänzlich absorbiert werde, somit werden gleichzeitig das aus  $K_1$  emittierte, wegen  $P$  linear polarisierte und das aus  $K_2$  emittierte, teilweise polarisierte Fluoreszenzlicht in dem zu beobachtenden Lichtbündel enthalten. Mittels eines geeigneten gekreuzten Filters  $F_2$  kann erreicht werden, daß nur der längstwellige Teil des Emissionsspektrums beobachtet wird. In diesem Falle haben — wegen der praktisch vernachlässigbaren Reabsorption — das aus  $K_1$  und das aus  $K_2$  ausgestrahlte, zur Messung gelangende Fluoreszenzbündel gleiche spektrale Verteilung. Führt man nun eine visuelle oder photoelektrische Polarisationsmessung bei dieser Anordnung durch und erhält man einen Polarisationsgrad  $p_{1i}$ , so läßt sich die relative Fluoreszenzintensität, d. h. das Verhältnis  $I_i$  der Anzahlen der in der Zeiteinheit in  $K_2$  und in  $K_1$  erzeugten sämtlichen Fluoreszenzlichtquanten in der Form

$$I_i = C' \frac{(1-p_{1i})(3-p_{2i})}{p_{1i}-p_{2i}} \quad (1)$$

schreiben, wobei  $C'$  ein unbekannter, von  $h_i$  aber praktisch unabhängiger Faktor ist und  $p_{2i}$  den nach Entfernung von  $K_1$  zu messenden Polarisationsgrad des zur Messung gelangenden Teiles der in  $K_2$  erzeugten Fluoreszenz bedeutet. Bei der ziemlich einfachen Herleitung von (1) wurde die Tatsache, daß die Intensität dieses zu beobachtenden Teiles mit  $1/(3-p_{2i})$  proportional ist [1], in Betracht gezogen. (Betreffs der Berechnung des Polarisationsgrades von Lichtbündeln, die aus mehreren, in verschiedenem Maße polarisierten Strahlen bestehen, vgl. [1].)

Andererseits, wenn man die störende Wirkung der in  $K_2$  auftretenden Sekundärfluoreszenz [2] außeracht lassen kann (s. unten), besteht für  $I_i$  auch die Relation

$$I_i = C'' (1 - e^{-k_{\lambda i} l}) \eta_i, \quad (2)$$

wobei  $C''$  ein von  $h_i$  unabhängiger Faktor ist,  $k_{\lambda i}$  bzw.  $\eta_i$  den Absorptionskoeffizienten bzw. die absolute Quantenausbeute der Lösung vom Parameter  $h_i$  und  $l$  die Schichtdicke von  $K_2$  bezeichnen. Nach Bestimmung aller  $p_{1i}$ ,  $p_{2i}$  und  $k_{\lambda i}$  ( $i=0, 1, 2, \dots$ ) erhält man  $\eta_i(h_i)$  auf Grund von (1) und (2) durch

$$\eta_i(h_i) \equiv \frac{\eta_i}{\eta_0} = \frac{(1-p_{1i})(3-p_{2i})(p_{10}-p_{20})(1-e^{-k_{\lambda 0} l})}{(1-p_{10})(3-p_{20})(p_{1i}-p_{2i})(1-e^{-k_{\lambda i} l})} \quad (3)$$

Läßt sich die Wirkung der Sekundärfluoreszenz nicht vernachlässigen, so muß  $\eta_0$  mit einer absoluten Methode bestimmt werden; in diesem Falle korrigiert man sämtliche  $\eta_i(h_i)$  bzw.  $\eta_i$  auf Grund von [3].

Die Methode — die den Vorteil besitzt, daß sie die Stabilisierung der Intensität des Erregungslichtes überflüssig macht — ist besonders unter Anwendung des in [4] beschriebenen Apparats sehr einfach. Bei diesem Apparat lassen sich nämlich die reziproken Depolarisationsgrade  $D_{1i}$  bzw.  $D_{2i}$  — statt einer komplizierteren Bestimmung der ihnen entsprechenden Größen  $p_{1i}$  bzw.  $p_{2i}$  — unmittelbar ablesen, und die Gleichungen (1) und (3) erhalten dann die einfachere Gestalt

$$I_i = C_1 \frac{D_{2i} + 2}{D_{1i} - D_{2i}} \quad (1a)$$

beziehungsweise

$$\eta(h_i) = \frac{(D_{2i} + 2)(D_{10} - D_{20})(1 - e^{-k\lambda_0 l})}{(D_{1i} - D_{2i})(D_{20} + 2)(1 - e^{-k\lambda_i l})} \quad (3a)$$

Zur Prüfung der Methode wurden Messungen an alkalisch-wäßrigen Fluoresceinlösungen verschiedener Konzentrationen  $c_i$  durchgeführt und die Meßergebnisse mit den in [3] publizierten (durch absolute Messungen erhaltenen) Resultaten verglichen. Es ergab sich, daß die mit der hier beschriebenen Methode erhaltenen Werte von  $\eta(c_i)$  innerhalb einer Fehlergrenze von  $\pm 2\%$  mit den Resultaten von [3] übereinstimmen. Diese Übereinstimmung scheint bei Ausbeutemessungen befriedigend zu sein.

\* \* \*

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ für seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank aussprechen.

#### Literatur

- [1] Вавилов, С. И.: Микроструктура света (Москва, 1950), S. 153–154.
- [2] Budó, A., I. Ketskeméty, E. Salkovits, L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).
- [3] Budó, A., J. Dombi, L. Szöllösy: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 18 (1956).
- [4] Ketskeméty, I., L. Gargya, E. Salkovits: Acta Phys. et Chem. Szeged 3, 16 (1957).

# UNTERSUCHUNG DES ZUSAMMENHANGES ZWISCHEN ABSORPTIONS- UND POLARISATIONSSPEKTRUM EINER FLUORESZIERENDEN MORINVERBINDUNG

Von I. KETSKEMÉTY, N. MAREK und B. SÁRKÁNY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März 1958)

Es wird die Frage der Bestimmung von wahren Polarisationspektren besprochen. Für den Begriff des wahren Polarisationspektrums wird dabei eine neue Definition empfohlen, die die eventuellen Veränderungen des Absorptionsspektrums der zu untersuchenden Lösung bei einer Viskositätserhöhung in Betracht zieht. Die Methode wird im Falle des Al-Morins angewandt.

## § 1. Einleitung

Der Polarisationsgrad  $p$  des Fluoreszenzlichtes von Lösungen hängt bekanntlich im allgemeinen von der Wellenlänge  $\lambda$  des erregenden Lichtes ab [1]. Diese Abhängigkeit ist dabei für die gegebene Lösung — oder besser für den gelösten Stoff — charakteristisch, und daher kann man nach FEOFILOW über ein *Polarisationsspektrum* des fluoreszierenden Stoffes sprechen [2]. Als eigentliches Polarisationspektrum  $p_0(\lambda)$  eines fluoreszierenden Stoffes wird nun meistens nicht die auf eine gegebene Konzentration  $c$  und Viskosität  $\eta$  sich beziehende Funktion  $p(\lambda, c, \eta)$  — die gelegentlich ebenfalls „Polarisationsspektrum“ genannt wird — sondern die Grenzfunktion

$$p_0(\lambda) = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \eta \rightarrow \infty}} p(\lambda, c, \eta) \quad (1)$$

betrachtet, die nach experimentellen Erfahrungen in engem Zusammenhang mit dem Absorptionsspektrum des gelösten Stoffes steht. Es zeigt sich nämlich, daß  $p_0(\lambda)$  bei Stoffen, deren einzelne Absorptionsbanden sich nicht oder nur wenig überlappen, im Spektralgebiete je einer Absorptionsbande konstant ist d. h.  $p_0(\lambda)$  annähernd die Form einer Treppenfunktion hat. (Dies ist z. B. bei den ersten drei langwelligen Absorptionsbanden des Na-Fluoresceins der Fall.) Nach der FEOFILOWschen Auffassung läßt sich ein solches Polarisationspektrum derart interpretieren, daß den einzelnen Absorptions-Elektronenübergängen je ein im molekülfesten Koordinatensystem fixierter Absorptionsoszillator zugeordnet wird, wobei die Richtung des  $i$ -ten Oszillators mit der des ebenfalls molekülfesten Emissionsoszillators den Winkel

$$\alpha_i = \arcsin \sqrt{\frac{2-4p_i}{3-p_i}} \quad (2)$$

bildet, wenn  $p_i$  den zur  $i$ -ten Absorptionsbande gehörenden Wert von  $p_0(\lambda)$  bedeutet.

Obwohl die Untersuchungen von Polarisationspektren — besonders die von FEOFILOW — wertvolle Beiträge zur Klärung einiger Fragen bezüglich der Deutung von Absorptionsspektren geliefert haben, sollen die bisher gewonnenen Resultate mit Hilfe der moderneren photoelektrischen Meßtechnik nachgeprüft und auf Grund der inzwischen wesentlich weiterentwickelten Theorie der Fluoreszenzpolarisation verfeinert werden. In der vorliegenden Arbeit wird zum Ziel gesetzt, die hinsichtlich der Auswertung von Polarisationspektren wichtigen neueren Ergebnisse der Theorie der Fluoreszenzpolarisation kurz zusammenzufassen, einige Bemerkungen hinzuzufügen und danach die FEOFILOWSche Methode durch unsere am Al-Morin durchgeführten Untersuchungen zu illustrieren.

### § 2. Auswertung von unmittelbar gemessenen Polarisationspektren

Bei der rechnerischen Bestimmung von  $p_0(\lambda)$  aus den für verschiedene  $\eta$  und  $c$  gewonnenen Polarisationspektren  $p(\lambda, c, \eta)$  kann in erster Näherung die empirisch gefundene SWESCHNIKOW—FEOFILOWSche Beziehung

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{kT}{v\eta} \tau + Ac \quad (3)$$

zugrunde gelegt werden; dabei sind:  $p_0 = p_0(\lambda)$ ,  $p = p(\lambda, c, \eta)$ ,  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante,  $T$  die absolute Temperatur,  $v$  das Volum des Moleküls des fluoreszierenden Stoffes,  $\eta$  die dynamische Viskosität der Lösung,  $\tau$  die Abklingzeit der Fluoreszenz,  $A$  eine von  $\eta$  und  $c$  unabhängige Konstante und  $c$  die Konzentration (z. B. in Mol/l) [3]. Der Zusammenhang (3), nach dem sich die Rotations — bzw. Konzentrationsdepolarisation mittels eines nur von  $\eta$  bzw. eines nur von  $c$  abhängigen Gliedes beschreiben läßt, kann auf Grund der die streng regelmäßige Verteilung der Molekeln voraussetzenden WAWILOWSchen Theorie der Konzentrationsdepolarisation [4] exakt hergeleitet werden.<sup>2</sup> Es ergibt sich dann, daß in guter Näherung  $A = \text{const.} \frac{1}{p_0} \frac{3-p_0}{3}$ , d. h.

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \left( 1 + \frac{kT}{v\eta} \tau + ac \right) \quad (4)$$

ist, wobei  $a$  eine für die Wahrscheinlichkeit der Energiewanderung charakteristische Konstante bedeutet. Die Beziehung (4) ist nach der WAWILOWSchen Theorie nur für genügend kleine Konzentrationen gültig, bei denen noch keine Konzentrationslöschung auftritt. Hinsichtlich der Gültigkeit von (4) wird eine stärkere Einschränkung für  $c$  von der die statistischen Schwankungen der Molekülabstände in Betracht ziehenden JABLONSKISchen Theorie [5] geliefert, nach der bei geringen Konzentrationen

$$\frac{1}{p'_0} - \frac{1}{3} = \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \frac{1 + 2bc}{1 + \frac{4}{3}bc} \quad (5)$$

<sup>2</sup> Die langwierige Herleitung soll hier nicht behandelt werden.

gilt, wobei  $p'_0 = \lim_{\eta \rightarrow \infty} p$  ist, und  $b$  eine von  $c$  unabhängige Konstante bedeutet.

(5) geht für sehr kleine Werte von  $bc$  in die Beziehung

$$\frac{1}{p'_0} - \frac{1}{3} = \left( \frac{1}{p_0} - \frac{1}{3} \right) \left( 1 + \frac{2}{3} bc \right) \quad (5a)$$

über, und der Vergleich von (4) mit (5) bzw. (5a) zeigt, daß (4) *höchstens* für  $bc \ll 1$  streng gelten kann. (Die unter Anwendung stärkerer vereinfachender Annahmen hergeleitete Formel von FÖRSTER [6] und die von GALANIN [7] führen zu einem ähnlichen Resultat.) Obwohl also die JABLONSKISCHE Theorie nur für den Fall der unendlich großen Viskosität ausgearbeitet wurde, kann auf Grund derselben die Folgerung gezogen werden, daß die Extrapolation von  $p$  für  $c \rightarrow 0$  auf Grund der empirischen Beziehung (4) unter Verwendung solcher Versuchsdaten durchgeführt werden muß, für die die bei (5a) erwähnte Bedingung  $bc \ll 1$  erfüllt ist.

Von experimentellem Standpunkt aus scheint es übrigens am günstigsten zu sein, wenn man bei Bestimmung von  $p_0(\lambda)$  Lösungen mit einer so kleinen Konzentration  $c$  anwendet, daß  $p(\lambda, c, \eta)$  bei einem festen Wert von  $\eta$  innerhalb der Fehlergrenze etwa mit  $p(\lambda, 0, 1c, \eta)$  übereinstimmt. Der in diesem Falle gemessene Polarisationsgrad  $p'(\lambda, \eta)$  ( $= p(\lambda, 0, \eta)$ ) muß rechnerisch nur für  $\eta = \infty$  extrapoliert werden. Diese Extrapolation ist auf Grund von (4) — wegen der linearen Beziehung zwischen  $\frac{1}{p}$  und  $\frac{1}{\eta}$  — prinzipiell sehr einfach, in verschiedenen konkreten Fällen können aber Schwierigkeiten auftreten. Die erwähnte Linearität sowie die Gleichungen (3) und (4) gelten nämlich nur dann, wenn die durch (3) definierte Größe  $p_0$  von der Viskosität unabhängig, d. h. mit dem durch (1) definierten Grenzwert identisch ist (was stillschweigend bei (3) vorausgesetzt wurde). In diesem Falle muß

$$p_0 \equiv \lim_{\eta \rightarrow \infty} p' = \lim_{\tau \rightarrow 0} p' \quad (6)$$

sein, wobei der an der rechten Seite stehende Grenzwert prinzipiell mittelst Anwendung eines rein dynamisch wirkenden Löschstoffes auch empirisch bestimmt werden kann. Die Gültigkeit von (6) geht aber verloren, wenn bei einer starken Überlappung der einzelnen Absorptionsbanden die Vergrößerung der Viskosität (meistens durch Erhöhung der Glycerinkonzentration der Lösung) auf die Form und Intensität der einzelnen Absorptionsbanden verschiedene Wirkungen ausübt und dadurch den Wert von  $\lim_{\tau \rightarrow 0} p'$  verändert.

Bei einem solchen fluoreszierenden Stoff ist es naheliegend, als wahres Polarisationspektrum nicht die nur mittels einer schwierigen Extrapolation bestimmbare Funktion  $p_0(\lambda)$  (s. Gl. (1)) sondern die Funktion

$$P(\lambda, \eta) = \lim_{\tau \rightarrow 0} p'(\lambda, \eta) \quad (7)$$

zu betrachten, die sich rechnerisch auf Grund der PERRIN—LEWSCHINSCHEN Gleichung (Gl. (3) mit  $c=0$ ) folgendermaßen bestimmen läßt.

Bei einer Erregungswellenlänge  $\lambda_0$  im Spektralbereich der längstwelligen Absorptionsbande mißt man erstens  $p'$  im Falle zweier genügend verdünnter

Lösungen mit der Viskosität  $\eta_1$  bzw.  $\eta_2$ . Da die PERRIN—LEWSCHINSche Beziehung für diesen Wellenlängenbereich gültig ist (keine Überlappung!),

kann die Größe  $K = \frac{kT}{v} \tau$  auf Grund derselben aus  $p'(\lambda_0, \eta_1)$  und  $p'(\lambda_0, \eta_2)$  berechnet werden. Nimmt man nun das Polarisationspektrum  $p'(\lambda, \eta)$  bei einer bekannten Viskosität  $\eta$  auf, so ergibt sich  $P(\lambda, \eta)$  — ebenfalls auf Grund der PERRIN—LEWSCHINSchen Beziehung — durch die Formel

$$P(\lambda, \eta) = p'(\lambda, \eta) \frac{1 + K/\eta}{1 + \frac{1}{3} K/\eta \cdot p'(\lambda, \eta)}, \quad (8)$$

deren Gültigkeit aus der Tatsache folgt, daß  $\tau$  in der erwähnten Beziehung nur in der Form  $\tau/\eta$  auftritt. *Im folgenden werden wir unter dem „wahren“ Polarisationspektrum eines fluoreszierenden Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel der Viskosität  $\eta$  die nach (8) zu berechnende Funktion  $P(\lambda, \eta)$  verstehen.* Das so definierte Polarisationspektrum ist natürlich mit dem Absorptionsspektrum der betreffenden Lösung (der Viskosität  $\eta$ ) zu vergleichen.

Bei der experimentellen Bestimmung und Auswertung von Polarisationspektren muß man im allgemeinen die depolarisierende Wirkung der Sekundärfluoreszenz in Betracht ziehen [8];  $p(\lambda, c, \eta)$  und  $p'(\lambda, \eta)$  sollen die auf Sekundärfluoreszenz schon korrigierten Polarisationspektren bezeichnen. Im Falle einiger genügend stark fluoreszierenden Lösungen können dabei die Konzentration und die Schichtdicke so vermindert werden, daß die Sekundärfluoreszenz nur eine vernachlässigbare Wirkung ausübt, die zur Messung gelangenden Fluoreszenzstrahlen aber noch immer eine hinreichende Intensität haben (s. den experimentellen Teil).

Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen dem wahren Polarisationspektrum und dem Absorptionsspektrum der Lösung das folgende Verfahren geeignet zu sein scheint.

Man zerlegt — näherungsweise — das Absorptionsspektrum  $\varepsilon(\lambda)$  in eine Summe von GAUSSschen Kurven  $G_i(\lambda)$ ,

$$\varepsilon(\lambda) = \sum_{i=1}^n G_i(\lambda), \quad (9)$$

derart, daß die Anzahl  $n$  derselben gleich der auf Grund des Verlaufes von  $P(\lambda, \eta)$  bestimmbaren Anzahl der im Absorptionsspektrum auftretenden Elektronenbanden sei. Haben die einzelnen Absorptionsbanden in der Tat annähernd die Form je einer GAUSSschen Kurve, so soll  $P(\lambda, \eta)$  laut der in § 1 Gesagten durch die Beziehung

$$P(\lambda, \eta) = \frac{\sum P_i G_i(\lambda)}{\varepsilon(\lambda)} \quad (10)$$

berechnet werden, wobei die geeignet zu wählenden Zahlen  $P_i$  als die zu den einzelnen Elektronenübergängen gehörenden Polarisationsgrade angesehen werden können.

### § 3. Experimentellés

Zur Untersuchung von Polarisationspektren haben wir eine photoelektrische Meßeinrichtung zusammengebaut, die aus einem Polarisationsmeßapparat des WILLE—SPEKTOROWSchen Typs und aus einem, zur Herstellung des monochromatischen Erregungslichtes dienenden Monochromator mit großer linearer Dispersion bestand. Der Polarisationsmeßapparat war im wesentlichen dem in [9] beschriebenen ähnlich, jedoch wurde jetzt eine longitudinale Beobachtung statt einer transversalen angewandt, damit die Verhältnisse hinsichtlich der Berücksichtigung der depolarisierenden Wirkung der Sekundärfluoreszenz günstiger sind [8]. Als Monochromator wurde ein Quarzspektrograph „Hilger-Medium“ derart verwendet, daß sein Kassettenhalter durch ein verschiebbares System — bestehend aus einem Spalt  $S_1$ , einer beweglichen Linse und einer ebenfalls beweglichen Xenon- oder Quecksilberhöchstdrucklampe — ersetzt wurde.

Somit funktionierte der ursprüngliche Spalt des Spektrographen als ein Austrittsspalt  $S_2$ . Die Lage  $s$  von  $S_1$  — die an einer Skala abzulesen ist — wurde mit Hilfe eines großen Steinheilschen Spektrographen (GH. Typ B, mit zwei Quarzprismen) auf Wellenlängen geeicht. Das Spektrum des aus  $S_2$  austretenden Lichtes wurde dabei für die einzelnen Werte von  $s$  und für verschiedene Öffnungen  $d$  von  $S_1$  und  $S_2$  photographisch aufgenommen, und so ergaben sich die Eichungskurven  $\lambda = \lambda(s)$  und  $\Delta\lambda = \Delta\lambda(d, \lambda)$ . Bei den Polarisationsmessungen betrug die Halbwertsbandbreite  $\Delta\lambda$  durchwegs 5 m $\mu$ . Zur Eliminierung des im Monochromator zustandekommenden Streulichtes dienten Schott-Gläser.

Die Bestimmung der Absorptions- und Emissionsspektren erfolgte mit der in [10] beschriebenen photoelektrischen Methode.

Die zu den Untersuchungen verwendeten Al-Morin-Lösungen wurden unter Benützung eines Morin-Präparats der Qualität p. a. (Chinoin) und eines durch Sublimation gereinigten, wasserfreien  $AlCl_3$ -Präparats hergestellt. Als Lösungsmittel diente Äthylalkohol bzw. ein Gemisch von Äthylalkohol und Glycerin. Bei den Vorversuchen zeigte sich, daß das Absorptionsspektrum des zu untersuchenden Komplexes in einem neutralen Lösungsmittel nicht reproduzierbar ist; darum haben die untersuchten Lösungen auch Essigsäure in einer Konzentration von 0,01 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> enthalten. Das Al-Morin weist unter solchen Bedingungen eine merkliche Dissoziation auf, infolgedessen war es zur Bestimmung des Absorptionsspektrums des Al-Morins nötig, eine Reihe von Absorptionsspektren mit konstanter Morin-Konzentration ( $4 \cdot 10^{-5}$  Mol/l) aber mit zunehmendem  $AlCl_3$ -Gehalt aufzunehmen. In Fig. 1 sind die so erhaltenen Spektren dargestellt; die Kurve 1 bezieht sich auf die reine Morin-Lösung (ohne  $AlCl_3$ ), die Kurven 2 bis 7 dagegen zeigen die Absorptionsspektren der Lösungen mit den  $AlCl_3$ -Konzentrationen  $c_2 = 4 \cdot 10^{-6}$ ,  $c_3 = 1,2 \cdot 10^{-5}$ ,  $c_4 = 3,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $c_5 = 1,08 \cdot 10^{-4}$ ,  $c_6 = 3,64 \cdot 10^{-4}$  und  $c_7 = 9,90 \cdot 10^{-4}$  Mol/l. Wie ersichtlich ist, treten drei isobestische Punkte auf. Die Kurven 2—6 lassen sich interpretieren, indem man annimmt, daß Kurve 7 das Spektrum der reinen Al-Morin-Lösung darstellt und in den Fällen 2—6 eine — dem Dissoziationsgrad entsprechende — Menge des freien Morins vorhanden ist.

Das wahre Fluoreszenzspektrum des Al-Morins ist in Fig. 2 dargestellt. Es stimmt beinahe mit dem von CH. WHITE und Mitarbeitern veröffentlichten Spektrum [11] überein.

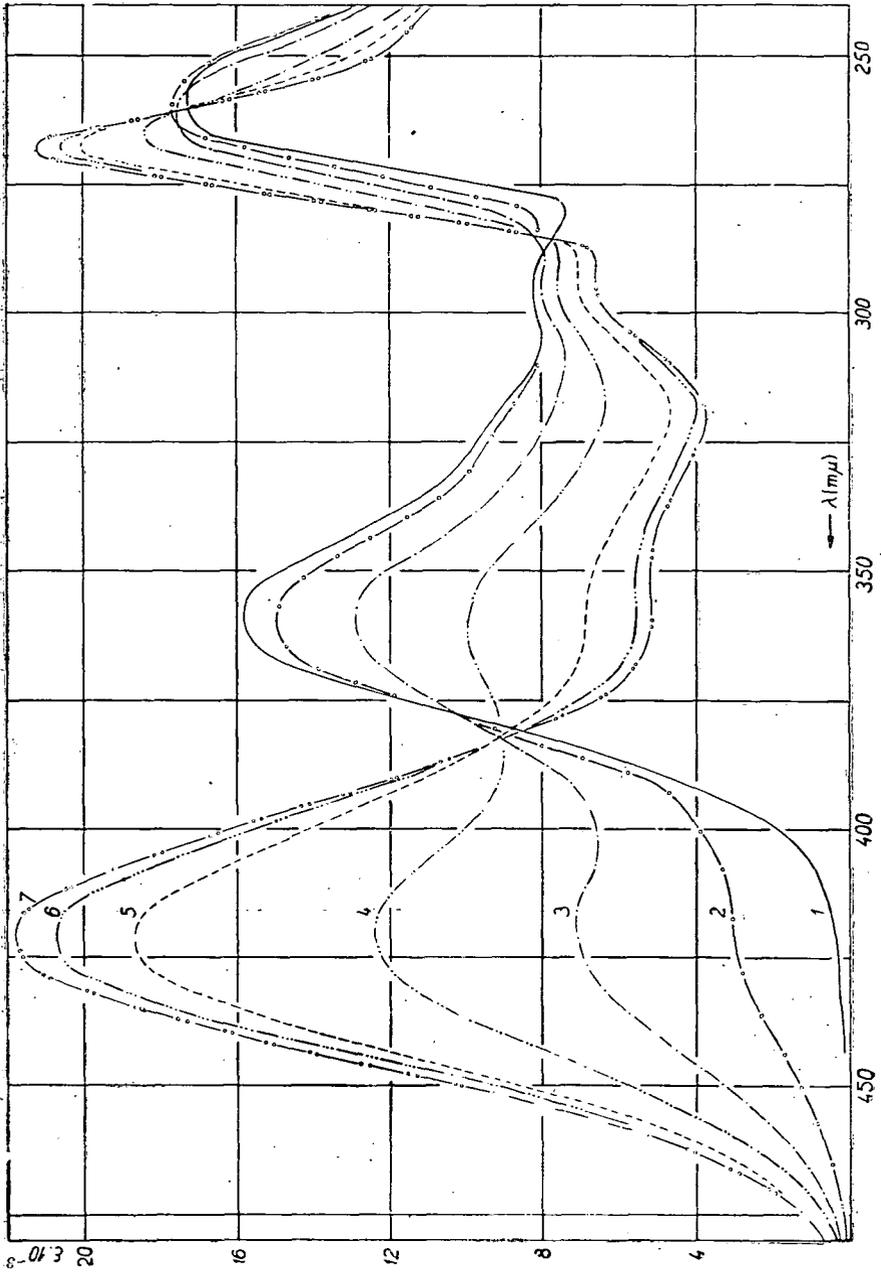


Fig. 1

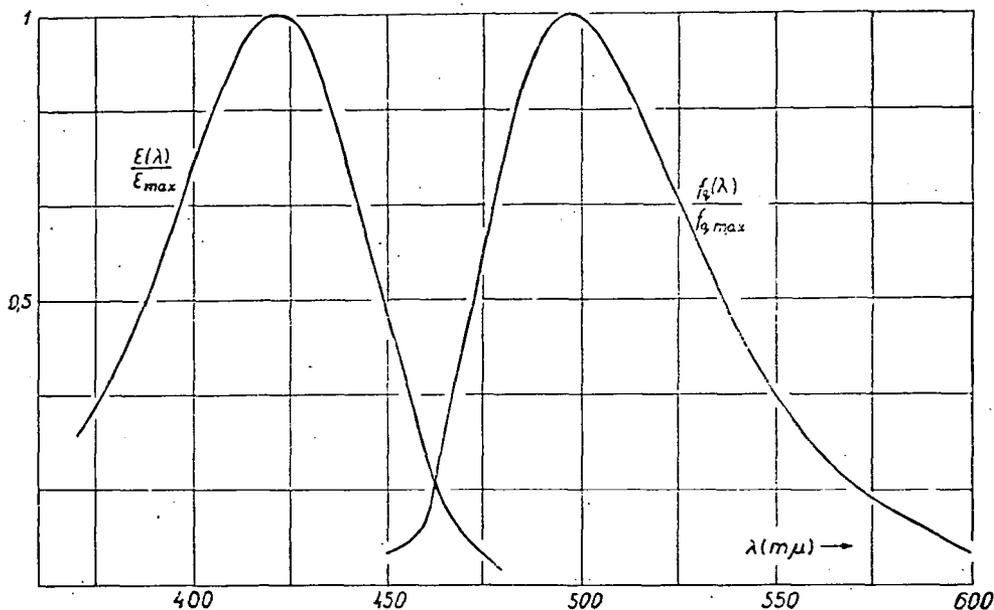


Fig. 2

In Anbetracht der spektralen Verteilung der Fluoreszenz des Al-Morins schien es am günstigsten, als gekreuztes Filter ein Schott-Glas VG 9 in Verbindung mit einem VG 8-Filter zu benutzen.

Das Polarisationspektrum wurde unter Anwendung von Al-Morin Lösungen der Morinkonzentration  $4 \cdot 10^{-4}$  Mol/l und der  $AlCl_3$ -Konzentration  $4 \cdot 10^{-4}$  Mol/l bei  $t = 30^\circ C$  untersucht. Als Lösungsmittel wurden dabei Gemische von Äthylalkohol und Glycerin, mit dem Glyceringehalt von 50 bzw. 91 Volumenprozenten verwendet; in beiden Fällen haben wir das Polarisationspektrum von 260 bis 440  $m\mu$  aufgenommen. Es ergab sich, daß Gl. (6) beim Al-Morin nicht erfüllt wird, was mit der Tatsache, daß das Absorptionsspektrum der Lösung mit 91%-igem Glyceringehalt von dem Spektrum der alkoholischen Lösung merklich abweicht, in Einklang zu stehen scheint.

Die bei den Polarisationsmessungen verwendete Al-Morin-Konzentration  $c (= 4 \cdot 10^{-4}$  Mol/l) erwies sich hinsichtlich der Bestimmung von  $P$  als hinreichend klein; der gemessene Polarisationsgrad für  $c$  stimmte nach den Kontrollversuchen im Falle einer Küvette der Dicke 0,1 cm und der Erregungswellenlänge 436  $m\mu$  mit dem für 0,1  $c$  erhaltenen [s. die bei (7) Gasagten] innerhalb der Fehlergrenze überein. Die Messung der Polarisationspektren  $p'(\lambda, \eta)$  wurde durchwegs unter Anwendung einer Küvette der Schichtdicke 0,405 cm (mit optisch inaktiven Quarzfenstern) durchgeführt. Die depolarisierende Wirkung der Sekundärfluoreszenz ist bei dieser Schichtdicke schon bemerkbar, sie betrug aber — wie es auf Grund der Resultate

unserer diesbezüglichen Versuche gefolgert werden konnte — höchstens einen Wert, der nicht größer als 2% des gemessenen Polarisationsgrads war. (Eine Verminderung der Schichtdicke, wodurch dieser Effekt eliminiert worden wäre, hätte den Meßfehler im ultravioletten Spektralbereich — wegen der kleinen Intensität des monochromatischen Erregungslichtes — wesentlich erhöht.) Mit Rücksicht darauf, daß der erwähnte, wegen der Sekundärfluoreszenz auftretende Fehler beinahe so groß wie der Meßfehler war, wurden die Resultate auf Sekundärfluoreszenz nicht korrigiert, d. h. wurde das unmittelbar gemessene Polarisationspektrum als  $p'(\lambda, \eta)$  angesehen.

Zur Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Absorptions- und Polarisationspektrum schien es zweckmäßig, das wahre Polarisationspektrum

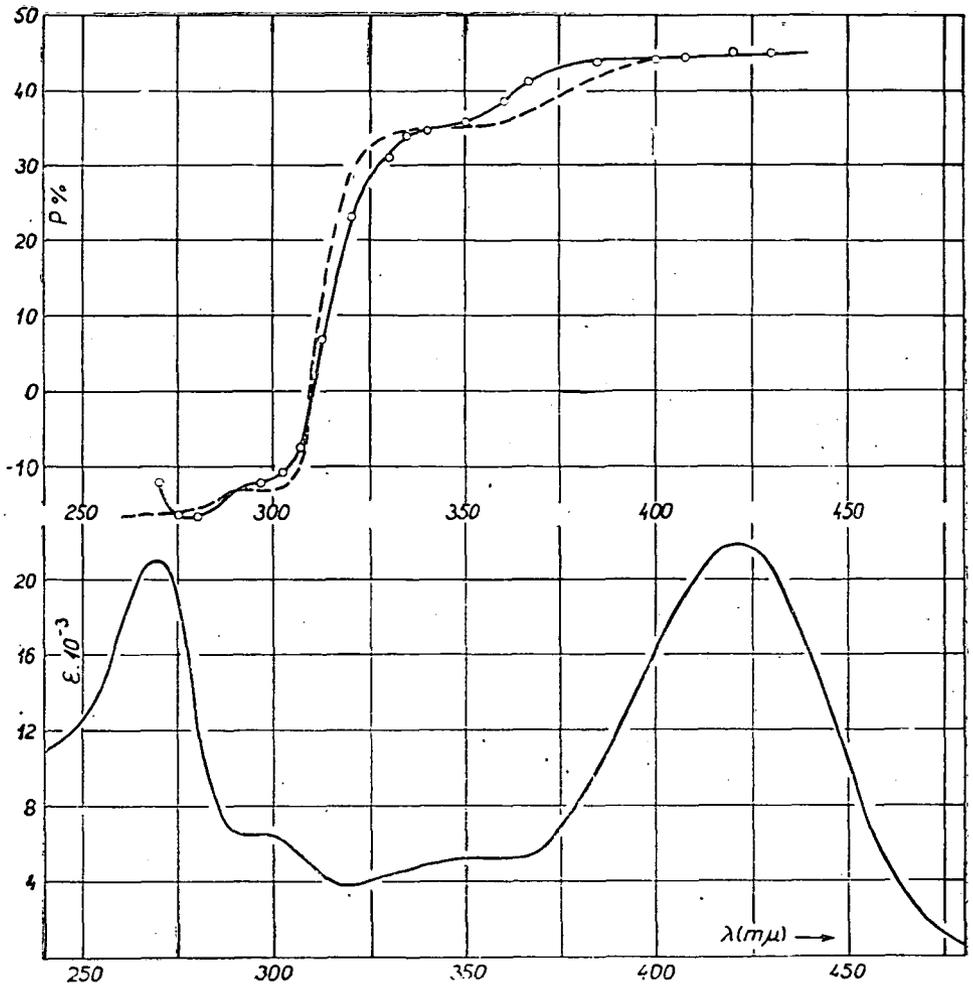


Fig. 3

$P$  für die Lösung mit dem Glyceringehalt von 50 Volumenprozenten zu bestimmen. Das Absorptionsspektrum dieser Lösung ist nämlich dem der alkoholischen Lösung sehr ähnlich; die feststellbare kleine Abweichung weist unseres Erachtens darauf hin, daß — infolge der Anwesenheit des Glycerins — eine Dissoziation des Al-Morins auftritt. (Diese Annahme konnte durch Vergleich des Absorptionsspektrums dieser glycerinischen Lösung mit den Kurven der Fig. 1 unterstützt werden.) Die Konstante  $K$  [s. Gl. (8)] ergab sich zu  $K=0,110$  Poise; das damit berechnete Polarisationspektrum  $P$  sowie das Absorptionsspektrum sind in Fig. 3 dargestellt. Letzteres läßt sich mit einem maximalen Fehler von 10% in die Summe

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_{\max}(e^{-0,000937(\lambda-421,5)^2} + 0,233e^{-0,000456(\lambda-348,5)^2} + 0,205e^{-0,000666(\lambda-297,5)^2} + 0,957e^{-0,00524(\lambda-270,0)^2}) \quad (10)$$

von GAUSSSchen Kurven zerlegen ( $\lambda$  in  $m\mu$ ) und die Anwendung von (9) liefert für die vier Absorptionsbanden (mit den Maxima bei  $\lambda_1=421,5$ ,  $\lambda_2=348,5$ ,  $\lambda_3=297,5$ ,  $\lambda_4=270,0$   $m\mu$ ) die Polarisationsgrade der Reihe nach:  $P_1=0,43$ ;  $P_2=0,34$ ;  $P_3=-0,27$ ;  $P_4=-0,17$ .<sup>3</sup> Das mit diesen Werten berechnete Polarisationspektrum (in Fig. 3 gestrichelt) hat einen dem des gemessenen ähnlichen Verlauf.

Obwohl sich auf Grund der hier besprochenen Resultate allein noch keine näheren Folgerungen bezüglich der Struktur und des Elektronensystems des Moleküls des untersuchten Komplexes ziehen lassen, doch kann man von ihnen bei einem eingehenden Studium dieses Elektronensystems — z. B. unter Verwendung des Elektronengasmodells [12] — wohl Gebrauch machen.

\* \* \*

Auch an dieser Stelle möchten die Verfasser Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ, dem Direktor des Instituts für seine wertvollen Ratschläge und sein beständiges Interesse ihren besten Dank aussprechen.

#### Literatur

- [1] Lewschin, W. L.: Z. Phys. 26, 274 (1924).
- Fröhlich, P.: Z. Phys. 35, 193 (1925).
- Wawilow, S. I.: Z. Phys. 55, 690 (1929).
- [2] Феофилов, П. П.: Успехи физ. наук 36, 417 (1948).
- [3] Феофилов, П. П., Б. Я. Свешников: ЖЭТФ 10, 1372 (1940).
- [4] Вавилов, С. И.: Микроструктура света, (Москва, 1950), S. 157.
- [5] Jabłoński, A.: Acta Phys. Polon. 14, 295 (1955).
- [6] Förster, Th.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen (Vandenhoeck und Ruprecht) S. 178.
- [7] Галанин, М. Д.: ЖЭТФ 23, 485 (1955).
- [8] Budó, A., I. Ketskeméty, E. Salkovits und L. Gargya: Acta Phys. Hung. 8, 181 (1957).
- [9] Ketskeméty, I., L. Szalay: Acta Phys. Hung. 5, 305 (1955).
- [10] Dombi, J., R. Horvai: Acta Phys. et Chem. Szeged, 2, 9 (1956).
- [11] White, Ch. E., D. E. Hoffman, J. S. Magee: Spectrochimica Acta 9, 105 (1957).
- [12] Laffitte, L.: C. R. Acad. Sci. 235, 36 (1952).
- C. R. Acad. Sci. 236, 680 (1953).

<sup>3</sup> Die dazu gehörenden Werte von  $\alpha_i$  (vgl. Gl. (2)) sind:  $\alpha_1=19^\circ$ ,  $\alpha_2=30^\circ$ ,  $\alpha_3=76^\circ$ ,  $\alpha_4=67^\circ$ .

## HERSTELLUNG VON GEPRESSTEN PHOTOELEMENTEN AUS CdS-PULVER

Von L. GOMBAY, J. GYULAI und I. HEVESI

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März 1958)

Es wurden Photoelemente aus CdS-Pulver mit Pressung hergestellt und einige ihrer elektrischen Eigenschaften untersucht.

Über die Photoleitung von CdS-Einkristallen und CdS-Schichten liegt eine große Anzahl von Arbeiten vor [1], der photovoltaische Effekt wurde aber bei dem CdS-Halbleiter verhältnismäßig weniger untersucht, obwohl infolge seiner empfindlichen Photoleitung zu erwarten ist, daß Photoelemente auch aus CdS mit hohem Wirkungsgrad hergestellt werden können. Bis jetzt dienten CdS-Einkristalle und aufgedampfte Schichten als Grundstoffe für CdS-Photoelemente. Bei CdS-Einkristallen ist aber die eingestrahelte Oberfläche infolge der beschränkten Abmessungen der Kristalle ziemlich klein und bei aufgedampften Schichten erfordert das Erreichen der nötigen Schichtdicke einen langwierigen Prozeß. Hinsichtlich der Lage der Elektroden gibt es im wesentlichen zwei Möglichkeiten für die Herstellung der Photoelemente: der sogenannte Parallel- bzw. Querfeldbau. Im ersten Fall stimmen Einstrahlungs- und Stromrichtung überein, im zweiten stehen sie senkrecht aufeinander. Die erste der erwähnten Möglichkeiten wird meistens bei den Anwendungen, die zweite bei den wissenschaftlichen Untersuchungen gewählt, und demnach wurde auch bei CdS-Photoelementen bis jetzt der Querfeldbau bevorzugt.

Wir haben uns die Herstellung von Parallelfeldphotoelementen zum Ziel gesetzt. Um die Schwierigkeiten, die bei der Aufdampfungsmethode betreffs des Erreichens einer genügenden Schichtdicke und bei Anwendung von Einkristallen infolge der relativ kleinen Oberfläche auftreten, vermeiden zu können, haben wir unsere CdS-Photoelemente mit Hilfe einer anderen Herstellungsmethode zusammengebaut. Das Wesen dieser Methode besteht darin, daß das CdS-Pulver unter hohem Druck in eine zweckmäßige Form zusammengedrückt wird und dann diese Tabletten mit aufgedampften, undurchsichtigen, an der Lichtseite aber kammartig ausgebildeten Metallelektroden versehen werden. Das von uns verwendete CdS wurde dabei durch die übliche chemische Methode hergestellt.

Für die Vorversuche verwendeten wir eine Anpressungskraft von 5000—15000 kp und so erhielten wir scheibenförmige Tabletten mit dem

Durchmesser 1,6 cm, und der Dicke 0,1 cm. Die Tabletten, die einzeln eine CdS-Menge von 600—800 mg enthielten, wurden nach dem Zusammenpressen langsam bis 520°C erwärmt und dann abgekühlt. In den Vorversuchen haben wir außer der Wirkung der Druckänderung auch den Einfluß der materiellen Beschaffenheit der verwendeten Elektroden (Aluminium, Gold und Kupfer) untersucht.

Nach den Ergebnissen dieser Vorversuche betrug der Dunkelwiderstand der Tabletten im Falle der kleineren Preßdrucke größenordnungsmäßig  $10^9 \Omega$  und im Falle der größerem  $10^8 \Omega$ . Bestanden beide Elektroden aus demselben Stoff, so waren die photoelektromotorischen Kräfte mindestens um eine Größenordnung kleiner als im Falle von verschiedenen Elektrodenstoffen. Diese Resultate kann man durch die Annahme deuten, daß bei den Photoelementen mit verschiedenen Elektroden eine zusätzliche, von der Austrittsarbeitdifferenz der Elektroden abhängige elektromotorische Kraft entsteht. Es ist bemerkenswert, daß bei Quersfeldzellen eine elektromotorische Kraft ähnlicher Art beobachtet wurde [2].

Bei Kupfer-Aluminium Elektroden (die erste beleuchtet) betragen die erhaltenen Höchstwerte der bei der Beleuchtung von 3000 Lux entstehenden photoelektromotorischen Kräfte — mit Kompensationsmethode gemessen — 0,2 Volt, der Widerstand dieser Proben war  $4 \cdot 10^8$ — $10^9 \Omega$ . Da bei einem kleineren Dunkelwiderstand der Photozelle größere Ströme fließen, haben wir uns als ferneres Versuchsziel die Herstellung von Photoelementen mit kleinerem Dunkelwiderstand gesetzt.

Bei allen Photoelementen wurde eine mehr oder weniger asymmetrische Leitung beobachtet. Die elektromotorische Kraft vermindert sich im Falle der Kupfer- und Aluminiumelektrode mit der Zeit, was wahrscheinlich mit einem Sulfidierungsprozeß des Kupfers zusammenhängt.

Um die erwähnte Abnahme der elektromotorischen Kräfte infolge einer Sulfidierung möglichst zu vermeiden, haben wir Goldelektroden statt Kupferelektroden angewendet. Da — wie die Vorversuche zeigten — die mit Hilfe zwei verschiedener Elektroden gebauten Photoelemente größere elektromotorische Kräfte liefern, haben wir für die ausführlicheren Untersuchungen Photoelemente mit Gold- und Aluminiumelektroden hergestellt; die folgenden Angaben beziehen sich durchwegs auf solche Elemente.

Die untersuchten Photoelemente zeigten einen Dunkelwiderstand von rund 30 M $\Omega$  und einen ziemlich trägheitlosen Photostrom  $i_0 = 1,6 \mu\text{A}$  bei einer Beleuchtung von 3000 Lux. Das unzerlegte Licht wurde durch eine 90 W-Wolframspirallampe der Farbtemperatur von etwa 2800° K geliefert.

Bei der Untersuchung der spektralen Empfindlichkeit wurde der Photostrom, der durch das Licht einer Xenonhöchstdrucklampe (XBO 500) in Verbindung mit einem Quarzmonochromator (Zeiss'scher Spiegelmonochromator, Spaltbreite 0,5 mm) erzeugt wurde, mittels eines Galvanometers der Empfindlichkeit  $3 \cdot 10^{-11}$  A/mm/m gemessen. Die spektrale Verteilung des auf gleiche einfallende Energie bezogenen Photostromes, dessen Maximum ( $2 \cdot 10^{-8}$  A) gleich Eins gesetzt wurde, ist in Fig. 1 dargestellt. Unser Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der beobachteten Tatsache, daß das spektrale Maximum des Stromes bei Photoelementen im Gebiet von kleineren Wellen-

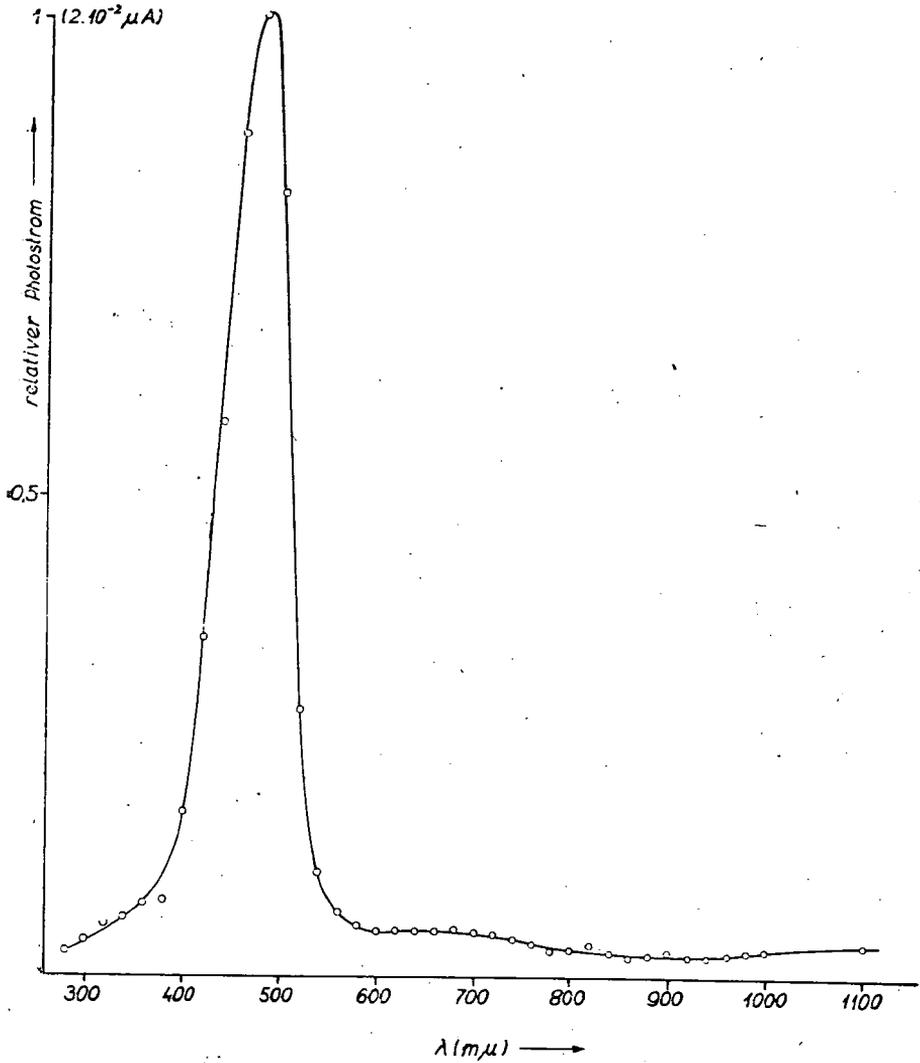


Fig. 1. Die relative spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von gepreßten CdS-Photoelemente

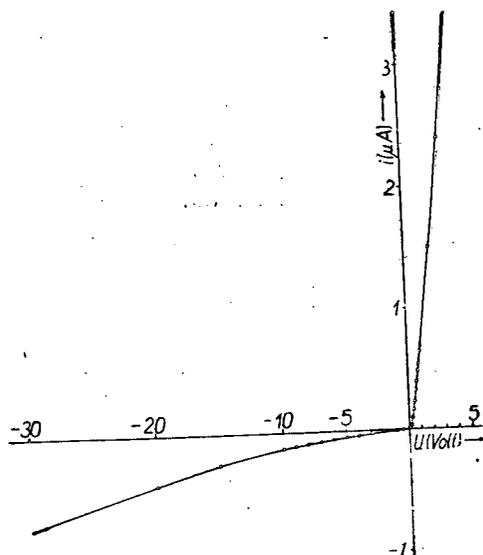


Fig. 2. Die asymmetrische Leitung des CdS-Photoelements im Dunkel aufgenommen

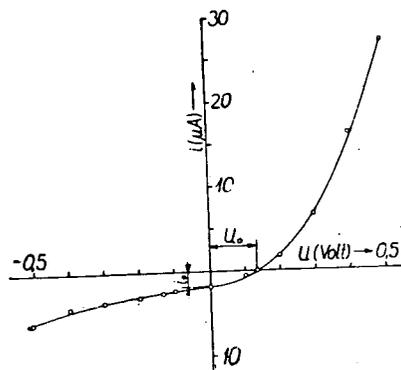


Fig. 3. Die asymmetrische Leitung des CdS-Photoelements bei Beleuchtung mit 3000 Lux aufgenommen

länge liegt, als bei Photoleitern [3], [4]. Wir haben nämlich bei unseren CdS-Photoelementen eine Maximumstelle von rund 480  $m\mu$  bekommen, obgleich das CdS als Photoleiter ein Maximum bei rund 510  $m\mu$  zeigt [5], [6]. Es ist noch zu bemerken, daß das von REYNOLDS und Mitarbeitern bei CdS-Einkristallzellen beobachtete Nebenmaximum — das bei rund 680  $m\mu$  infolge einer kontinuierlichen Störstelle entsteht — von uns nicht beobachtet wurde [4].

Auch die asymmetrische Leitung unserer Photoelemente wurde ausgemessen. Fig. 2 zeigt ein Meßbeispiel für die im Dunkel, Fig. 3 ein solches für die bei Beleuchtung mit 3000 Lux aufgenommene asymmetrische Leitung. Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß

$$\frac{i(U)}{i(-U)} \approx 80. \text{ für } 0,5 \text{ Volt} \leq U \leq 4 \text{ Volt.}$$

Die Asymmetrie der Leitung ergibt sich als kleiner, wenn die Zelle belichtet wird. Aus der diesbezüglichen Kurve (Fig. 3) kann man die bei 3000 Lux entstehende — mit Kompensation gemessene — elektromotorische Kraft sowie den Photostrom bei  $U=0$  ablesen; diese Werte waren:  $U_0=0,135$  Volt und  $i_0=1,6 \mu\text{A}$ .

Auf Grund unserer Ergebnisse kann man folgern, daß durch Pressung ziemlich gute CdS-Photoelemente hergestellt werden können. Zwecks Vervollkommens dieser Photoelemente sind weitere Untersuchungen im Gange.

\* \* \*

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

#### Literatur

- [1] Siehe z. B. die Fussnote der Arbeiten von Muscheid, W.: Ann. d. Phys. 6. Folge 13, 305 (1953), Ecker, G., J. Fassbender: Zs. f. Phys. 149, 571 (1957).
- [2] Nadjakov, G., R. Andreitchine, M. Borissoy: C. R. de l'Acad. Bulgare 7, No. 2, 17 (1954).  
Nadjakov, G., R. Andreitchin, St. Balabanov, J. Stanislavova: Ibid. 9, No. 2, 1 (1956).
- [3] Moss, T. S.: Photoconductivity in the Elements (Butterworths LTD, London, 1952), S. 55.
- [4] Reynolds, D. C., G. Leies, L. L. Antes, R. E. Marburger: Phys. Rev. 96, 533 (1954).  
Reynolds, D. C., S. J. Czyzak: Phys. Rev. 96, 1705 (1954).
- [5] Gombay, L., M. Zöllei: Acta Phys. et Chem. Szeged 2, 28 (1956).
- [6] Gombay, L., N. Marek: Ibid. 2, 34 (1956).

## PAPER CHROMATOGRAPHY OF AMINO ACID-COPPER(II) COMPLEXES

By M. T. BECK

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

J. CSÁSZÁR and T. HUSZKA

Institute of General and Physical Chemistry, The University, Szeged

(Received March 14, 1958)

The separation of amino acid-copper complexes was studied by paper chromatography. The best results were obtained with phenol and *o*-cresol solvents. For developments the dried chromatograms were sprayed firstly with ruebanic acid (0,2 per cent ethanolic solution) and then with ninhydrine.

At simultaneous chromatography of different amino acid-copper complexes, no changing of the  $R_F$  values of each complexes could be observed. Consequently, the elimination of the disturbing interaction between amino acids can be achieved through complex formation with cupric ion. The chromatography of amino acid-copper complexes instead of the free amino acids is one of the most promising methods for the more exact paper chromatography of amino acids.

Many papers were published in connection with paper chromatography of amino acid metal complexes. The formation of amino acid-metal complexes was used for chromatographic determination of amino acids by WIELAND and FISCHER [1] (retention analysis) and for determination of cations by FLOOD [2] (chromatographic titration).

Recently, ERLÉNMEYER and his co-workers [3] and ERDEM [4] dealt with the retention analysis. The application of copper complexes was suggested especially for the determination of lysine by ALBANESE and LEIN [5]. The paper chromatographic properties of amino acid-copper complexes was studied by Miura, Tamaoki and Honda [6] in connection with the physico-chemical investigations of these complexes.

The present investigations were initiated by the experiences of paper chromatography of amino acids [7].

Namely, it is proved by numerous observations that the paper chromatographic behaviour ( $R_F$  value) of amino acids depends on the composition of the chromatographed solution too [7]—[3].

It was concluded that the reason of this phenomenon is the interaction of amino acids [14] which is the consequence of the presence both of the amino and the carboxyl groups.

In the formation of metal complexes both the amino and the carboxyl groups take part. Consequently, it may be expected that at the paper chromatography of amino acid-metal complexes in contrast to the free amino acids the above mentioned disturbing moment — which makes difficult the interpretation of chromatograms — does not appear. As our preliminary experiments [15] had verified this presumption, we carried out detailed investigations in this field.

### *Experimental*

For preparation of amino acid-copper(II) complexes the aqueous, about neutral ( $p_H$  8) solutions of amino acids and mixtures of amino acids were shaken with copper(II) carbonate under moderate heating. The reaction took place in 15 minutes quantitatively. Then the solution was filtered and 0,003 ml of it was dropped on the paper. The amount of amino acid dropped was about 6%. For the experiments Schleicher Schüll 2043/a filter paper was used proving the best during the previous experiments. Among the common solvents used in our experiments the best were phenol and o-cresol saturated by water. All the experiments were carried out by the ascending method at 27° C.

*Methods for development.* There are three methods for development:

1. The development of amino acid component by ninhydrine, but in this case the complex must be previously decomposed because the complexes do not give reaction with ninhydrine. The ethylenediaminetetraacetic acid is very suitable for this purpose.

2. The development of metal component. For this purpose among the numerous reagents tested the rubeanic acid and 8-oxychinolin in 0,2 per cent ethanolic solution were found the most suitable.

3. The development both of the components. On the course of reaction with rubeanic acid or oxine amino acid liberates and can be developed with ninhydrine, too. This latter double development is the most sensitive.

With combination of the above mentioned methods, the accidental existence of free amino acids, or copper ion can be detected.

In Table I the  $R_F$  values of amino acid-copper(II) complexes are summarized with phenol and o-cresol as solvents. For comparison there are shown the  $R_F$  values with lutidine as solvent from the paper of MIURA and his co-workers.

Chromatographing the mixtures of amino acid-copper(II) complexes the fluctuation of  $R_F$  values does not exceed the experimental errors ( $\pm 0,02$ ), consequently the disturbing interaction at the paper chromatography of free amino acids can be eliminated by the complex formation.

The possible formation of mixed complexes was investigated by chromatography of pairs of amino acid-copper(II) complexes. The existence of mixed complexes could not be detected in accordance with the results of MIURA and his co-workers.

Table I.

Amino acid	R <sub>F</sub> values		
	Phenol	o-cresol	Lutidine
glycine	0,59	0,36	0,33
alanine	0,84	0,67	0,49
alanine	0,69	0,35	—
serine	0,54	0,89	—
valine	0,93	0,95	0,64
threonine	0,76	0,46	—
lysine	0,54	0,00	0,05
proline	0,95	0,98	0,58
oxyproline	0,70	0,34	0,48
arginine	0,70	0,08	0,07
histidine	0,09	0,53	0,17
glutamic acid	0,20	0,00	0,45
glycil-glycine	0,04	0,16	—

## References

- [1] Wieland, Th. E., E. Fischer: *Naturwiss.* **35**, 29 (1948).
- [2] Flood, H.: *Discuss. Faraday Soc.* **7**, 190 (1949).
- [3] Erdem, B., Prijs, H. Erlenmeyer: *Helv. Chim. Acta* **38**, 268 (1955).
- [4] Erdem, B.: *Istanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Mecmuası S. C.* **21**, 1, 9 (1956).
- [5] Albanese, A. A., M. Lein: *Science* **110**, 163 (1949).
- [6] Miura, K. T., Tamaoki, K. Honda: *Bull. Naniwa Univ. Ser. B.* **4**, 83 (1954).
- [7] Beck, M. T., P. Ébrey: *Biochim. Biophys. Acta* **20**, 393 (1956).
- [8] Lugg, J. W. H., B. T. Overell: *Nature* **160**, 87 (1947).
- [9] Aronoff, S.: *Science* **110**, 590 (1949).
- [10] Zimmermann, G.: *Z. anal. Chem.* **138**, 321 (1953).
- [11] Beck, M. T., P. Ébrey: *Magyar Kémiai Folyóirat* **59**, 350 (1953).
- [12] Ébrey, P. M. T. Beck: *Kísérletes Orvostudomány* **7**, 145 (1955).
- [13] West, G. B., J. F. Riley: *Nature* **174**, 882 (1954).
- [14] Frankel, M.: *Biochem. Z.* **242**, 67 (1931).
- [15] Beck, M. T., J. Császár: *Acta Chim. Hung.* **7**, 465 (1955).

## ON THE MEANING OF THE INFLUENCING FACTOR OF THE HOMOGENEOUS CHAIN CATALYSIS AND INHIBITION

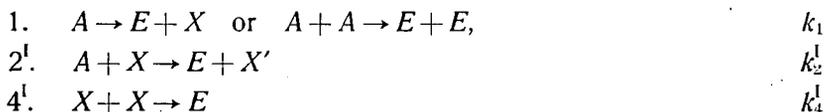
By P. HUHN and F. MÁRTA

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

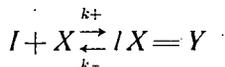
(Received March 13, 1958)

The authors investigated the role of the influencing factor of the homogeneous chain catalysis and inhibition in the kinetic behaviour of the process. They established a connection between the half period of the conversion and the influencing factor, and explained how the connection can be applied in the kinetic characterization of the influencing. The comparison of the results of theoretical considerations with the experiments led to good agreement.

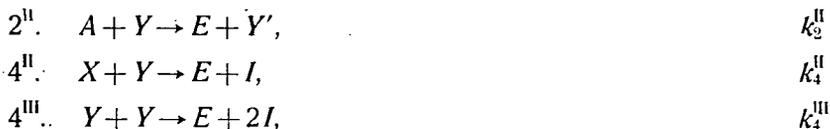
In the recent years SZABÓ and his co-workers dealt with the investigation of the homogeneous chain catalysis and inhibition [1], [2]. They took for basis the scheme of the reaction — reduced by means of the restriction- and selection-principles of the four stage mechanism —



and its extension with the reaction steps opened by the addition of a reactant I — called influencing substance — to the reaction mixture. This reactant forms new radicals with the intermediates of the process according to the very fast equilibrium reaction



and these radicals also participate in the set of the chain and rupturing reactions of the transformation in the way as follows



The rate equations of the process can be established based on the assumption that the concentrations of the intermediare radicals are very insignificant related to those of the reacting and influencing substances,

from which the stationary rate equation of the reaction can be deduced by a rather simple calculation in the form

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^p + k_2^I \sqrt{\frac{k_1}{k_4^I}} c^{1+\frac{p}{2}} \quad (1_0)$$

for the non-influenced, and in the form

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c^p + k_2^I \sqrt{\frac{k_1}{k_4^I}} F(I) c^{1+\frac{p}{2}} \quad (1)$$

for the influenced process. Here  $p = 1, 2$  depending on whether the starting reaction is of first or second order, and

$$F(I) = \frac{1 + \frac{k_2^{II}}{k_4^I} \frac{I}{K}}{\sqrt{1 + 2 \frac{k_4^{II}}{k_4^I} \frac{I}{K} + \frac{k_4^{III}}{k_4^I} \frac{I^2}{K^2}}} = \frac{1 + \beta I}{\sqrt{1 + 2 \delta_1 I + \delta_2 I^2}} \quad (2)$$

(where  $K = k^-/k^+$  and  $I$  denotes the concentration of the reactant  $I$  too) is the so-called influencing factor of the reaction defined as the ratio of the stationary chain component of the rate of the influenced reaction to that of the non-influenced one. (It is to note that the scheme given above is not the only possibility of the influencing, because one or both of the rupturing reactions  $4^I$  and  $4^{III}$  may be of first order, but in this case a similar treatment is possible with an influencing factor of similar type.)

For the purpose of the following consideration the form (1<sub>1</sub>) of the stationary rate equation is to be taken for basis which includes also (1<sub>0</sub>) — due to  $F(I)_{I=0} = 1$  —. This form of the rate equation of the process can be further simplified in a very significant set of the cases included. In fact, when the rate of the starting reaction is negligible in comparison with the chain component, the rate equation of the process reduces to

$$-\frac{dc}{dt} = k_2^I \sqrt{\frac{k_1}{k_4^I}} F(I) c^{1+\frac{p}{2}} \quad (3)$$

When the validity of such a rate equation, especially the negligibility of the starting reaction in the conversion can be established (the criterion of which is *e. g.* the 3/2-order of the reaction or the very shortness of the induction period and its insignificant participation in the conversion), then the kinetic characterization of the influencing can be carried out in an other way as mentioned and developed in the paper of SZABÓ and his co-workers.

In fact, equation (3<sub>1</sub>) can be integrated in the closed form

$$\frac{2}{p} \left( \frac{1}{c^{\frac{p}{2}}} - \frac{1}{c_0^{\frac{p}{2}}} \right) = k_2^I \sqrt{\frac{k_1}{k_4^I}} F(I) t \quad (4)$$

which enables us to express the half period of the reaction also by means of closed formulae instead of numerical integration of the system of the rate

equations of the reaction. As a matter of fact, we get easily by the substitution  $c = \frac{c_0}{2}$  in equation (4)

$$\frac{2}{p} \frac{1}{c_0^{\frac{p}{2}}} (\sqrt{2^p} - 1) = k_2^1 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} F(I) t_{1/2}^{(I)}, \quad (5_1)$$

the division of which by the corresponding equation of the non-influenced process ( $F(I) = 1$  for  $I = 0$ )

$$\frac{2}{p} \frac{1}{c_0^{\frac{p}{2}}} (\sqrt{2^p} - 1) = k_2^1 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} t_{1/2}^{(0)} \quad (5_0)$$

gives simply

$$t_{1/2}^{(I)} = \frac{1}{F(I)} t_{1/2}^{(0)}, \quad (6)$$

*i. e.* a closed expression for the half period of the influenced process as a function of the concentration of the influencing substance.

For our purposes it is more adequate to write equation (6) for the expression of  $F(I)$  by means of experimental data in the form

$$F(I) = \frac{t_{1/2}^{(0)}}{t_{1/2}^{(I)}}, \quad (6')$$

because this expression of  $F(I)$  can be very easily compared with the experiments.

The aim of this comparison is to bring into covering the theoretical expression of the influencing factor (2) by a suitable choice of its constant-parameters  $\beta$ ,  $\delta_1$ ,  $\delta_2$  with that obtained from the experiments. For this end, based on the initial slope of the curve  $F(I)$  at  $I = 0$

$$m = \left. \frac{\partial F}{\partial I} \right|_{I=0} = \beta - \delta_1 \quad (7)$$

and on the limiting value for  $I \rightarrow \infty$

$$F_\infty = \lim_{I \rightarrow \infty} F(I) = \frac{\beta}{\sqrt{\delta_2}}, \quad (8)$$

equation (2) has been transformed into a quadratic equation relating  $\beta$

$$(1 + \beta I)^2 = \left( \frac{t_{1/2}^{(0)}}{t_{1/2}^{(I)}} \right)^2 \left( 1 + 2(\beta - m)I + \frac{I^2}{F_\infty^2} \beta^2 \right) \quad (9)$$

and this latter has been solved at several values of  $I$ , especially in the neighbourhood of the minimum of the influencing curve. This way of the determination of characteristic quantities  $\beta$ ,  $\delta_1$  and  $\delta_2$  can be carried out practically only by means of trials, because the limiting value  $F(\infty)$  could be estimated only instead of a precise determination. This fact, however,

does not cause significant difficulty as the variation of  $F(\infty)$  in the procedure outlined led in fairly few trials to the result desired.

To illustrate the above considerations we give at first the comparison of STAVELEY'S and HINSHELWOOD'S experiments [3] with the theoretical form of the influencing factor. These authors dealt in several papers with the thermal decomposition of different organic compounds [4]—[6], and in the case of thermal decomposition of propylaldehyde influenced by nitric oxide they chose the reciprocal value of the half period of the reaction as a quantity proportional to the measure of the influencing. From their data the influencing factor of the reaction can be immediately determined, thus it seems to be advantageous to bring their results into covering with the statements of the present paper.

We give therefore in Table I the results of their experiments, the change of the influencing factor established from the half periods of the reaction and the calculated influencing factor obtained with suitable values of the constants  $\beta$ ,  $\delta_1$  and  $\delta_2$ . These data are illustrated in Fig. 1 which contains also the results of the paper of SZABÓ and his co-workers. It can be stated that the latter calculations may be regarded as a more exact and more uniform interpretation of the experiments.

Similar comparison can be made also on the basis of the experiments carried out in the Institute of Inorganic and Analytical Chemistry of the University, Szeged. These experiments are directed to investigate the thermal decomposition of propylaldehyde influenced by nitric oxide with the aim of a more detailed establishment of the kinetics under the purest possible

Table I

The influencing factor according to STAVELEY'S and HINSHELWOOD'S experiments and its representation by expression (2) with  $\beta = 0,3,6$ ,  $\delta_1 = 2,31$  and  $\delta_2 = 0,001$ .

NO mm	$F(I)_{\text{exp.}}$	$F(I)_{\text{calc.}}$
0,00	1,00	1,00
0,18	0,86	0,79
0,38	0,68	0,68
0,51	0,60	0,64
1,00	0,55	0,57
1,53	0,54	0,54
1,95	0,50	0,53
2,90	0,51	0,53
3,90	0,54	0,55
4,90	0,56	0,56
6,90	0,60	0,60
9,40	0,63	0,65
10,10	0,70	0,67
12,70	0,71	0,72
14,70	0,78	0,78

conditions to be able to bring into accordance the statements of several authors investigating the question — HINSELWOOD *et al.*, BOYER, NICLAUSE and LETORT [7]—[9] — with our results. The experiments have established the whole kinetics of the decomposition and led to the conclusion that the above considerations can be applied in its treatment. According to these

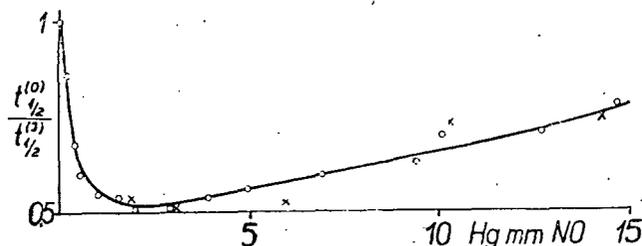


Fig. 1. The comparison of the calculated influencing factor with STAVELEY'S and HINSELWOOD'S experimental results and with the calculations of Z. G. SZABÓ and CO-WORKERS. O STAVELEY'S and HINSELWOOD'S results, — calculated curve, x values of Z. G. SZABÓ and CO-WORKERS

establishments the reaction is a chainpropagated one wherein the starting process can be neglected in the conversion and in which the order of the reaction varies about  $\frac{3}{2}$ . Moreover, the experiments have in a significant relation a considerably different face compared with STAVELEY'S and HINSELWOOD'S results. This discrepancy can be attributed to the differences in the method applied. As a matter of fact the experiments of the authors have been carried out in pyrex glass vessel instead of quartz tube and by

Table II

The influencing factor according to the experiments of the authors and its representation by expression (2) with  $\beta = 0,65$ ,  $\delta_1 = 2,75$  and  $\delta_2 = 0,001$ .

NO mm	$F(l)_{exp.}$	$F(l)_{calc.}$
0,00	1,00	1,00
0,20	0,77	0,78
0,38	0,68	0,70
0,65	0,62	0,66
0,90	0,60	0,64
1,00	0,63	0,64
1,30	0,64	0,64
1,60	0,68	0,65
3,80	0,80	0,74
7,70	0,93	0,91
16,40	1,24	1,22
21,50	1,40	1,37
27,50	1,55	1,52
60,00	2,12	2,15

glass valve technique, thus — owing to the latter — under considerably purer circumstances than available by application of lubricated stopcocks. These differences give rise to the discrepancies in the structure of the influencing factor established in our experiments, especially of the more significant catalysis at higher concentrations of the influencing nitric oxide. In spite of these differences the characteristic quantities of the influencing do not differ to a high extent from those of STAVELEY's and HINSHELWOOD's experiments. The change of the influencing factor and its comparison with the calculated one is given in Table II and Fig. 2.

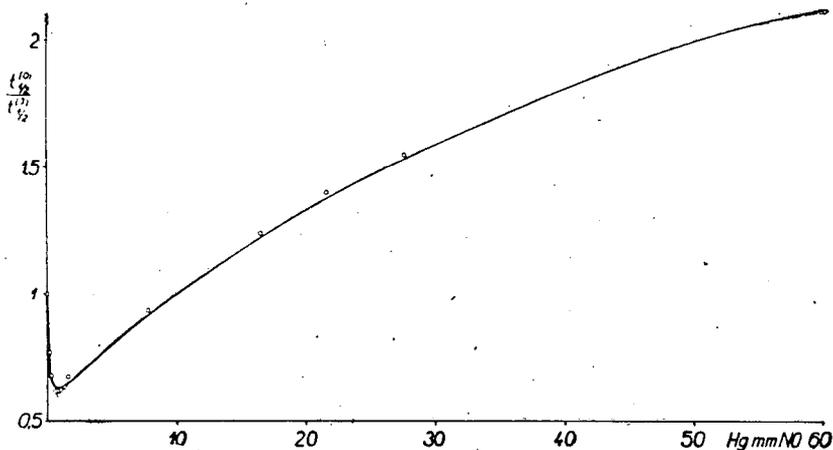


Fig. 2. The comparison of the calculated influencing factor with the experiments of the authors. O measured data, — calculated curve

The comparison shows the very good agreement of the experimental results and the calculated data, further the applicability of the considerations of the paper in treating the structure of the influencing factor. It must be mentioned here that this treatment realizes an idea of the preceding paper of SZABÓ and his associates, whereby the empirical determination of the influencing factor and its bringing into covering with the theoretical form (2) allows to draw some conclusions on the kinetic structure of the influencing. Further must be mentioned that the experiments resulted in the determination of several influencing curves too, and they are being continued to establish the influencing factor at more general conditions of initial pressure and temperature as well as for further substances. The authors hope that by the evaluation of these experiments new statements can be made on the kinetic characteristics and on the mechanism of the influencing by nitric oxide.

\* \* \*

The authors wish to express their gratitude to Professor Z. G. SZABÓ, Fellow of the Hungarian Academy of Sciences, for his kind interest and valuable instructions in elaborating the work.

## References

- [1] Szabó, Z. G., P. Huhn, A. Bergh: Magyar Kémiai Folyóirat **61**, 137 (1955).
- [2] Szabó, Z. G., P. Huhn, A. Bergh: Advances in Catalysis and Related Subjects **9**, 333 (1957).
- [3] Staveley, L. A. K., C. N. Hinshelwood: J. Chem. Soc. **1936**, 812.
- [4] Hinshelwood, C. N., L. A. K. Staveley: J. Chem. Soc. **1936**, 818.
- [5] Staveley, L. A. K., C. N. Hinshelwood: Trans. Far. Soc. **35**, 845 (1939).
- [6] Staveley, L. A. K., C. N. Hinshelwood: J. Chem. Soc. **1937**, 1568.
- [7] Boyer, A., M. Niclaude, M. Letort: J. Chim. Phys. **49**, 337 (1952).
- [8] Boyer, A., M. Niclaude, M. Letort: J. Chim. Phys. **49**, 345 (1952).
- [9] Boyer, A., M. Niclaude: J. Chim. Phys. **49**, 354 (1952).

## EINIGE RECHNERISCHE ÜBERLEGUNGEN HINSICHTLICH SUKZESSIVER GLEICHGEWICHTE

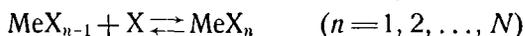
Von P. HUHNS und M. T. BECK

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 13. März 1958)

Für die Bestimmung der Konzentration des freien Ligands wird eine einfache Methode für den Fall angegeben, in dem die Gesamtkonzentration und die Komplexprodukte bekannt sind. Das Verfahren ist auch für die Untersuchung der Dissoziation mehrwertiger Säuren geeignet.

Es soll eine Lösung betrachtet werden, deren Ionen (Kation Me und Anion X) miteinander Komplexe von der Zusammensetzung  $\text{MeX}_n$  bilden. Bezüglich der Bildung dieser Komplexe müssen die Gleichgewichte



angenommen werden, die das Massenwirkungsgesetz

$$K_n = \frac{[\text{MeX}_n]}{[\text{MeX}_{n-1}][\text{X}]} \quad (n=1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

befriedigen. ( $N$  bedeutet die maximale Koordinationszahl des Kations Me; die Klammer  $[\ ]$  ist die Bezeichnung für die Konzentration.) Diese Gleichgewichte können auch in der Form



ausgedrückt werden, für welche Schreibweise das Massenwirkungsgesetz durch die Beziehung

$$z_n = \frac{[\text{MeX}_n]}{[\text{Me}][\text{X}]^n} \quad (n=0, 1, 2, \dots, N; z_0=1) \quad (2)$$

angegeben werden kann. Die Gleichgewichtskonstanten  $z_n$  werden auch Komplexprodukte genannt, weil offenbar  $z_n = K_1 K_2 \dots K_n$  ist. (Für  $n=0$  ist nach (1)  $z_0=1$ .)

Wenn die Konzentration des freien Ligands und die Gesamtkonzentration des in die Lösung gebrachten Kations ( $[\text{X}]$  bzw.  $c_{\text{Me}}$ ) bekannt sind, so lassen sich die Konzentrationen der einzelnen Ionen in Kenntnis der Komplexprodukte  $z_n$  aus der offensichtlich gültigen Gleichung

$$c_{\text{Me}} = \sum_{n=0}^N [\text{MeX}_n] \quad (3)$$

mit Verwendung von (4) einfach berechnen. Nach (4) kann man nämlich  $[\text{MeX}_j] = z_j[\text{Me}][\text{X}]^j$  setzen, womit (3) in die Gleichung

$$[\text{Me}] \sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^j = c_{\text{Me}} \quad (4)$$

umgeformt werden kann. Daraus folgt unmittelbar

$$[\text{Me}] = \frac{c_{\text{Me}}}{\sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^j} \quad (5_0)$$

und so gemäß (2)

$$[\text{MeX}_n] = \frac{z_n [\text{X}]^n}{\sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^j} c_{\text{Me}}. \quad (5_n)$$

In Kenntnis der Komplexprodukte  $z_n$  und der Gesamtkonzentration des Kations Me ist auch die Kenntnis der Gesamtkonzentration des Ligands hinreichend, um die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten zu berechnen. Wird nämlich die totale Ligandkonzentration durch  $c_x$  bezeichnet, so gilt offenbar

$$c_x = [\text{X}] + \sum_{j=0}^N j [\text{MeX}_j]. \quad (6)$$

Diese Gleichung läßt sich nach (2) in der Form

$$c_x - [\text{X}] = [\text{Me}] \sum_{j=0}^N j z_j [\text{X}]^j \quad (7)$$

schreiben, woraus für  $[\text{X}]$  — nach Dividieren durch (4) — die algebraische Gleichung  $(N+1)$ -ten Grades

$$\frac{c_x - [\text{X}]}{c_{\text{Me}}} = \frac{\sum_{j=0}^N j z_j [\text{X}]^j}{\sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^j} \equiv \bar{n}([\text{X}]) \quad (8)$$

oder

$$\sum_{j=0}^N z_j [\text{X}]^{j+1} - \sum_{j=0}^N (c_x - j c_{\text{Me}}) z_j [\text{X}]^j = 0 \quad (8a)$$

folgt. Diese Gleichung läßt sich mittels numerischer Verfahren bequem lösen.

Auf Grund der Form (8) der Gleichung ist es leicht zu beweisen, daß sie in dem positiven Konzentrationsbereich zwischen  $[\text{X}] = 0$  und  $[\text{X}] = c_x$  eine einzige Lösung besitzt. Es ist klar, daß die linke Seite von (8) in diesem Bereich, mit der Zunahme von  $[\text{X}]$  von 0 bis  $c_x$ , von dem positiven

Betrag  $\frac{c_x}{c_{\text{Me}}}$  bis 0 abnimmt. Weiterhin ist die rechte Seite der Gleichung (8), d. h.  $\bar{n}([\text{X}])$ , an der Stelle  $[\text{X}] = 0$  gleich 0, und es ist leicht zu beweisen,

daß sie eine monoton zunehmende Funktion von  $[X]$  ist. Diese letztere Behauptung folgt unmittelbar daraus, daß der Differentialquotient

$$\frac{\sum_{j=0}^N j^2 x_j [X]^{j-1} \sum_{i=0}^N x_i [X]^i - \sum_{j=0}^N j x_j [X]^j \sum_{i=0}^N i x_i [X]^{i-1}}{\left(\sum_{j=0}^N x_j [X]^j\right)^2} = \frac{\sum_{i,j=0}^N (j-i)^2 x_i x_j [X]^{i+j-1}}{\left(\sum_{j=0}^N x_j [X]^j\right)^2}$$

von  $\bar{n}([X])$ , wie man sofort sieht, für  $[X] > 0$  nur positive Werte annehmen kann. Somit ändert sich  $\bar{n}([X])$ , während  $[X]$  von 0 bis  $c_X$  wächst, monoton wachsend von 0 bis zu irgendeinem positiven Betrag. An einer einzigen Stelle des Intervalls  $0 < [X] < c_X$  sind daher die linke und rechte Seite von (8) einander gleich.

Zur Lösung der Gleichung (8a) kann man sich mittels einfacher Rechenproben darüber informieren, welche Größenordnung die Wurzel der Gleichung im Vergleich zu  $c_X$  hat. Gelingt es festzustellen, daß  $c_X \cdot 10^{a-1} < [X] < c_X \cdot 10^a$  ist, so kann Gl. (8a) mittels der Substitution  $[X] = c_X \cdot 10^a x$  auf eine, hinsichtlich der numerischen Rechnungen, wesentlich einfachere Form gebracht werden. (Die Glieder ihrer linken Seite sind aus Potenzen nicht sehr verschiedener Größenordnungen zu ermitteln.) Die Wurzel der Gleichung liegt offenbar zwischen 0,1 und 1,0.

Von besonderer Bedeutung sind die sich auf die Lösungen von autokomplexbildenden Elektrolyten beziehenden Rechnungen. Als autokomplexbildend werden dabei solche Elektrolyte  $MeX_\nu$  betrachtet, in deren Lösungen auch anionoidische Komplexe von der Zusammensetzung  $MeX_n$  ( $n > \nu$ ) neben den Dissoziationsprodukten  $MeX_n$  ( $n < \nu$ ) auftreten. (Die Valenz von X wird der Einfachheit halber gleich 1 angenommen, in welchem Falle  $\nu$  die Valenz von Me bedeutet. Diese Annahme möge nicht als eine wesentliche Beschränkung der Allgemeinheit betrachtet werden, weil einerseits in praktischen Anwendungen gerade der Fall des einwertigen Ligands das wesentlichste ist, und weil andererseits die Überlegungen durch eine einfache Modifizierung auch auf den Fall des mehrwertigen Ligands sich übertragen lassen.) In diesem Falle ist  $c_X = \nu c_{Me}$ , und daher kann Gl. (8) in der Form

$$\frac{\nu c_{Me} - [X]}{c_{Me}} = \frac{\sum_{j=0}^N j x_j [X]^j}{\sum_{j=0}^N x_j [X]^j} \quad (8b)$$

geschrieben werden, deren Umformung ebenfalls zu einer Gleichung  $(N+1)$ -ten Grades für  $[X]$  führt. Die Gleichung hat eine besondere Bedeutung bei Elektrolyten vom Typ 1:2 und 1:3, in dem erstgenannten Falle für  $N=3$ , 4 in dem zweiten für  $N=4$ , 5, 6. Die zu (8a) analoge Form der Gleichung lautet

$$\sum_0^N x_j [X]^{j+1} + c_{Me} \sum_0^N (j-\nu) x_j [X]^j = 0. \quad (8c)$$

Bezüglich der Gl. (8b) ist noch ein weiterer Schluß zu ziehen. Vorher wurde schon bewiesen, daß die Gleichung für ein gegebenes  $c_{Me}$  eine einzige

Lösung im positiven Konzentrationsbereich besitzt.  $[X]$  ist also eine eindeutig bestimmte Funktion von  $c_{Me}$ . Diese zwischen  $c_{Me}$  und  $[X]$  bestehende Beziehung ist umkehrbar, d. h., für ein gegebenes  $[X]$  gibt es einen einzigen solchen Wert von  $c_{Me}$ , für den (8b) besteht. Dies folgt unmittelbar daraus, daß  $c_{Me}$  aus (8b) in der Form

$$c_{Me} = \frac{\sum_{j=0}^N z_j [X]^{j+1}}{\sum_{j=0}^N (v-j) z_j [X]^j} \quad (9)$$

ausgedrückt werden kann.

Der hier im Nenner stehende Ausdruck hat eine einzige Nullstelle, und zwar die dem isoelektrischen Punkte gehörige Konzentration des freien Ligands [1]. Das ist aus der nach (2) möglichen Umformung der sich auf den isoelektrischen Punkt beziehenden Bedingung

$$\sum_{j=0}^N (v-j) MeX_j = 0 \quad (10)$$

ersichtlich. Setzt man nämlich (2) in (10) ein und vereinfacht mit  $[Me]$ , so entsteht die Gleichung

$$\pi([X]) = \sum_{j=0}^N (v-j) z_j [X]^j = 0, \quad (11)$$

deren linke Seite gerade der in (9) auftretende Nenner ist. Die linke Seite von (11) enthält einen einzigen Zeichenwechsel, und daher besitzt diese Gleichung für  $[X] > 0$  eine einzige Wurzel. Es möge dieser Konzentrationswert durch  $[X]_i$  bezeichnet werden. Es ist klar, daß  $\pi([X])$  im Bereich  $0 < [X] < [X]_i$  positiv, im Bereich  $[X] > [X]_i$  dagegen negativ ist. So kann (9) und damit auch (8b) — da der Zähler in (9) für  $[X] > 0$  positiv ist — in dem positiven Konzentrationsbereich ausschließlich für  $0 < [X] < [X]_i$  bestehen.  $[X] = [X]_i$  kann nur als ein Grenzfall vorkommen, da  $[X] \rightarrow [X]_i$  den Grenzübergang  $c_{Me} \rightarrow \infty$  zur Folge hat. Die Bedeutung dieser Tatsache besteht darin, daß für Lösungen von Autokomplexen immer die Ungleichung  $[X] < [X]_i$  gilt, d. h. in solchen Lösungen der isoelektrische Punkt ohne Zugabe eines Ligands nicht zu erreichen ist. Trotzdem wird der isoelektrische Punkt (wie die beigefügten Tabellen dies zeigen) in Lösungen stabiler Autokomplexen auch schon in nicht zu konzentrierter Lösung ziemlich gut angenähert.

Im allgemeinen Falle, für  $c_X > v c_{Me}$  ist natürlich der isoelektrische Punkt zu erreichen. Diesbezüglich möge bemerkt werden, daß in dem isoelektrischen Punkt die mittlere Koordinationszahl des Komplexes gleich  $v$ , also der Valenz des Ions  $Me$  ist. Das folgt unmittelbar daraus, daß die Gleichung (11) auf die Form

$$\frac{\sum_{j=0}^N j [MeX_j]}{\sum_{j=0}^N [MeX_j]} = \frac{\sum_{j=0}^N j z_j [X]^j}{\sum_{j=0}^N z_j [X]^j} = v \quad (12)$$

gebracht werden kann. Diese Bemerkung hat für die Messung der Konzentration des freien Ligands eine Bedeutung. Gelingt es nämlich irgendwie festzustellen, daß sich das System in isoelektrischem Zustande befindet, dann ist wegen

$$\frac{c_X - [X]_i}{c_{Me}} = \nu \tag{13}$$

also

$$[X]_i = c_X - \nu c_{Me} \tag{13a}$$

gültig. Nach dieser Gleichung ist die isoelektrische Konzentration des freien Ligands aus unmittelbar und gut meßbaren Konzentrationsangaben zu berechnen. Eine solche Bestimmung der isoelektrischen Konzentration des freien Ligands setzt also nicht wie die Bestimmung nach (11) die Kenntnis der Komplexprodukte  $\alpha_j$ , sondern irgendeine scharfe Indizierbarkeit des isoelektrischen Zustands voraus. Hier muß allerdings bemerkt werden, daß zur Indikation eine Erscheinung die das Verhalten des Elektrolyts in einem ausgedehnten Konzentrationsbereich gleichartig zeigt, nicht geeignet ist. Von solcher Art ist z. B. die Versuchserfahrung von BABKO [2] bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit des Systems  $Fe^{+++} - SCN^-$ . Nach dieser Erfahrung zeigt das System im Konzentrationsbereich  $0,05 \text{ Mol/l} < [SCN^-] < 0,1 \text{ Mol/l}$  keine zu einer der Elektroden orientierte Ionenwanderung, sondern nur eine Ausbreitung der farbigen Zone. Der nach Gl. (11) bestimmte isoelektrische Punkt des Systems liegt bei der Konzentration  $[SCN^-] = 0,091 \text{ Mol/l}$ , er gehört also dem obigen Konzentrationsbereich an. Man hat aber zu beachten, daß der in Rede stehende Konzentrationsbereich zu groß ist, um bezüglich des isoelektrischen Punktes eine Folgerung ziehen zu können. Es muß auch bemerkt werden, daß die Ausbreitung der farbigen Zone nur als eine annähernde nicht aber scharfe Indikation des isoelektrischen Zustandes betrachtet werden kann [3], [4].

Die Formeln (12) und (13) veranschaulichen die Tatsache, daß in Lösungen von Autokomplexen der isoelektrische Punkt ohne Zugabe von Ligand nicht zu erreichen ist. Aus der Gl. (12) sieht man gerade, daß in dem isoelektrischen Punkt eine so große Menge des Ligands in Komplex gebunden enthalten ist, die der Valenz und der Menge des zentralen Ions entspricht. Zu der Aufrechterhaltung dieses Zustandes wird eine weitere, nicht in Komplex gebundene Menge des Ligands benötigt. Dies hat zur Folge, daß im isoelektrischen Punkt mehr Ligand als  $\nu c_{Me}$  anwesend sein muß.

Wie bekannt, sind die Cadmiumsalze besonders geneigt Autokomplexe zu bilden. Darum haben wir — mit Anwendung LEDENS [5] Angaben — für einige  $Cd^{++}$ -Salze Rechnungen durchgeführt um festzustellen, wie die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten in jener Lösungen mit der Konzentration des in die Lösung gebrachten Salzes sich ändern. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Tabellen I—IV, und die nach Gl. (11) berechneten isoelektrischen Punkte der obigen  $Cd^{++}$ -Komplexe in Tabelle V zusammengestellt.



Tabelle I  
Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Cadmiumjodid  
 $\kappa_1 = 120$ ;  $\kappa_2 = 500$ ;  $\kappa_3 = 10^5$ ;  $\kappa_4 = 3,1 \cdot 10^6$

$c$	$[I^-]$	$[Cd^{2+}]$	$[CdJ^+]$	$[CdJ_2]$	$[CdJ_3^-]$	$[CdJ_4^{2-}]$
$10^0$	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$4,00 \cdot 10^{-1}$	$4,32 \cdot 10^{-2}$	$2,36 \cdot 10^{-1}$	$1,94 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-1}$	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$6,44 \cdot 10^{-2}$	$2,03 \cdot 10^{-1}$	$2,21 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$9,98 \cdot 10^{-2}$
$10^{-1}$	$2,37 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$4,41 \cdot 10^{-2}$	$4,37 \cdot 10^{-3}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$2,13 \cdot 10^{-2}$	$9,26 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-2}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$8,99 \cdot 10^{-3}$	$5,94 \cdot 10^{-3}$
$10^{-2}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$3,73 \cdot 10^{-3}$	$5,22 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$5,91 \cdot 10^{-4}$	$2,14 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$7,24 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$6,76 \cdot 10^{-5}$	$9,79 \cdot 10^{-5}$	$2,20 \cdot 10^{-5}$
$10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$8,19 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$	$4,94 \cdot 10^{-7}$	$2,79 \cdot 10^{-8}$

Tabelle II  
Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Cadmiumbromid  
 $\kappa_1 = 57$ ;  $\kappa_2 = 220$ ;  $\kappa_3 = 2100$ ;  $\kappa_4 = 5000$

$c$	$[Br^-]$	$[Cd^{2+}]$	$[CdBr^+]$	$[CdBr_2]$	$[CdBr_3^-]$	$[CdBr_4^{2-}]$
$10^0$	$1,28 \cdot 10^{-1}$	$5,69 \cdot 10^{-2}$	$4,14 \cdot 10^{-1}$	$2,04 \cdot 10^{-1}$	$2,49 \cdot 10^{-1}$	$7,57 \cdot 10^{-2}$
$5 \cdot 10^{-1}$	$1,17 \cdot 10^{-1}$	$3,36 \cdot 10^{-2}$	$2,23 \cdot 10^{-1}$	$1,00 \cdot 10^{-1}$	$1,12 \cdot 10^{-1}$	$3,10 \cdot 10^{-2}$
$10^{-1}$	$7,13 \cdot 10^{-2}$	$1,41 \cdot 10^{-2}$	$5,74 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$4,89 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$3,04 \cdot 10^{-2}$	$5,73 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-3}$	$3,11 \cdot 10^{-4}$
$10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$4,46 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-5}$	$1,30 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$8,30 \cdot 10^{-3}$	$3,39 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-3}$	$5,13 \cdot 10^{-5}$	$4,07 \cdot 10^{-6}$	$8,03 \cdot 10^{-8}$
$10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$8,96 \cdot 10^{-4}$	$9,71 \cdot 10^{-5}$	$7,12 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-8}$	$5,84 \cdot 10^{-11}$

Tabelle III  
Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Cadmiumchlorid  
 $\kappa_1 = 38,5$ ;  $\kappa_2 = 170$ ;  $\kappa_3 = 270$

$c$	$[Cl^-]$	$[Cd^{2+}]$	$[CdCl^+]$	$[CdCl_2]$	$[CdCl_3^-]$
$10^0$	$2,64 \cdot 10^{-1}$	$3,59 \cdot 10^{-2}$	$3,65 \cdot 10^{-1}$	$4,27 \cdot 10^{-1}$	$1,72 \cdot 10^{-1}$
$10^{-1}$	$8,84 \cdot 10^{-2}$	$1,69 \cdot 10^{-2}$	$5,76 \cdot 10^{-2}$	$2,25 \cdot 10^{-2}$	$3,04 \cdot 10^{-3}$
$10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$3,68 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	$6,20 \cdot 10^{-6}$
$10^{-3}$	$1,93 \cdot 10^{-3}$	$9,30 \cdot 10^{-4}$	$6,92 \cdot 10^{-5}$	$5,90 \cdot 10^{-7}$	$1,74 \cdot 10^{-9}$

Tabelle IV

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Cadmiumrhodanid  
 $x_1 = 24,5$ ;  $x_2 = 96$ ;  $x_3 = 380$

$c$	$[\text{SCN}^-]$	$[\text{Cd}^{2+}]$	$[\text{CdSCN}^+]$	$[\text{Cd}(\text{SCN})_2]$	$[\text{Cd}(\text{SCN})_3^-]$
$10^0$	$2,20 \cdot 10^{-1}$	$6,61 \cdot 10^{-2}$	$3,57 \cdot 10^{-1}$	$3,08 \cdot 10^{-1}$	$2,69 \cdot 10^{-1}$
$10^{-1}$	$9,13 \cdot 10^{-2}$	$2,31 \cdot 10^{-2}$	$5,17 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$	$6,68 \cdot 10^{-3}$
$10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$6,95 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-4}$	$1,24 \cdot 10^{-5}$
$10^{-3}$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$9,54 \cdot 10^{-4}$	$4,57 \cdot 10^{-5}$	$3,50 \cdot 10^{-7}$	$2,70 \cdot 10^{-9}$

Tabelle V

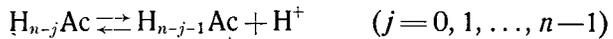
Die isoelektrische Punkte einiger Cadmiumkomplexe

	$[\text{X}^-]_i$
$\text{Cd}^{2+} - \text{J}^-$	$2,696 \cdot 10^{-2}$
$\text{Cd}^{2+} - \text{Br}^-$	$1,421 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} - \text{Cl}^-$	$4,085 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} - \text{SCN}^-$	$2,877 \cdot 10^{-1}$
$\text{Cd}^{2+} - \text{CN}^-$	$1,543 \cdot 10^{-5}$

Ähnliche Rechnungen lassen sich für mehrwertige Säure durchführen, wobei zu beachten ist, daß aus den Dissoziationskonstanten

$$K_j = \frac{[\text{H}_{n-j-1}\text{Ac}][\text{H}^+]}{[\text{H}_{n-j}\text{Ac}]} \quad (j = 0, 1, \dots, n-1) \quad (14)$$

der Gleichgewichte



die der vorigen Behandlung entsprechenden Stabilitätsprodukte  $z_j$  mittels des Ausdrucks

$$z_j = \prod_{i=j+1}^n \frac{1}{K_i} \quad (z_0 = 1) \quad (15)$$

zu ermitteln sind. In diesem Falle gilt für die Konzentration der  $\text{H}^+$ -Ionen die Gleichung

$$\sum_{j=0}^N z_j [\text{H}^+]^{j+1} + \sum_{j=0}^N c(j-n)z_j [\text{H}^+]^j = 0 \quad (16)$$

die im Falle  $n=1$  die Beziehung

$$z_1 [\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] - c = 0 \quad (17)$$

d. h. OSTWALDSche Verdünnungsregel ergibt.

Gl. (16) wird ähnlich wie in den sich auf Komplexe beziehenden Überlegungen, mittels einer geeigneten Substitution  $[H^+] = nc \cdot 10^a x$  so umgeformt, daß ihre Wurzel  $x_0$  zwischen 0,1 und 1,0 liegt. Auf Grund dieser Gleichung wurden die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten in Lösungen von Schwefel-, Oxal-, Zitronen- und Pyrophosphorsäure berechnet. Diese Ergebnisse sind in den Tabellen VI—IX zusammengestellt. Bezüglich der Dissoziationskonstanten s. [6].

Tabelle VI

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Schwefelsäure  
 $\alpha_1 = 4 \cdot 10^{-1}$ ;  $\alpha_2 = 1,2 \cdot 10^{-2}$

$c$	$[H^+]$	$[SO_4^{2-}]$	$[HSO_4^-]$	$[H_2SO_4]$
$10^1$	$1,82 \cdot 10^0$	$1,03 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^0$	$7,13 \cdot 10^0$
$10^0$	$4,75 \cdot 10^{-1}$	$1,14 \cdot 10^{-2}$	$4,52 \cdot 10^{-1}$	$5,36 \cdot 10^{-1}$
$10^{-1}$	$9,26 \cdot 10^{-2}$	$9,53 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-2}$	$1,70 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$4,48 \cdot 10^{-3}$	$5,33 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-4}$
$10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$8,65 \cdot 10^{-4}$	$1,34 \cdot 10^{-4}$	$6,25 \cdot 10^{-7}$
$10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$9,84 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$8,05 \cdot 10^{-10}$

Tabelle VII

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Oxalsäure  
 $\alpha_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ ;  $\alpha_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$

$c$	$[H^+]$	$[(COO)_2^{2-}]$	$[HC_2O_4^-]$	$[H_2C_2O_4]$
$10^0$	$2,26 \cdot 10^{-1}$	$6,10 \cdot 10^{-5}$	$2,24 \cdot 10^{-1}$	$7,76 \cdot 10^{-1}$
$10^{-1}$	$5,45 \cdot 10^{-2}$	$6,09 \cdot 10^{-5}$	$5,44 \cdot 10^{-2}$	$4,56 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	$8,87 \cdot 10^{-3}$	$6,02 \cdot 10^{-5}$	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-3}$
$10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-5}$	$9,31 \cdot 10^{-4}$	$1,49 \cdot 10^{-5}$
$10^{-4}$	$1,31 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-6}$	$6,82 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-7}$

Tabelle VIII

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Zitronensäure  
 $\alpha_1 = 8,7 \cdot 10^{-4}$ ;  $\alpha_2 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ ;  $\alpha_3 = 4,0 \cdot 10^{-6}$

$c$	$[H^+]$	$[H_5C_6O_7^{3-}]$	$[H_6C_6O_7^{2-}]$	$[H_7O_6O_7^-]$	$[H_8C_6O_7]$
$10^{-1}$	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$8,08 \cdot 10^{-9}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$9,11 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-8}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	$7,45 \cdot 10^{-3}$
$10^{-3}$	$6,12 \cdot 10^{-4}$	$1,11 \cdot 10^{-7}$	$1,68 \cdot 10^{-5}$	$5,73 \cdot 10^{-4}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$
$10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$3,69 \cdot 10^{-7}$	$9,68 \cdot 10^{-6}$	$8,03 \cdot 10^{-5}$	$9,68 \cdot 10^{-6}$

Tabelle IX

Die Konzentrationen der Ionen in Lösungen von Pyrophosphorsäure

$$\kappa_1 = 1,4 \cdot 10^{-1}; \quad \kappa_2 = 1,1 \cdot 10^{-2}; \quad \kappa_3 = 2,1 \cdot 10^{-7}; \quad \kappa_4 = 4,06 \cdot 10^{-10}$$

$c$	$[H^+]$	$[P_2O_7^{4-}]$	$[HP_2O_7^{3-}]$	$[H_2P_2O_7^{2-}]$	$[H_3P_2O_7^-]$	$[H_4P_2O_7]$
$10^{-1}$	$7,55 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-16}$	$2,20 \cdot 10^{-8}$	$7,92 \cdot 10^{-3}$	$5,98 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$
$10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$1,88 \cdot 10^{-15}$	$6,27 \cdot 10^{-8}$	$4,03 \cdot 10^{-3}$	$5,44 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-4}$
$10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-14}$	$9,61 \cdot 10^{-8}$	$8,43 \cdot 10^{-4}$	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$
$10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-13}$	$1,04 \cdot 10^{-7}$	$9,80 \cdot 10^{-5}$	$1,94 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-11}$
$10^{-5}$	$2,06 \cdot 10^{-5}$	$1,97 \cdot 10^{-12}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$9,88 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-8}$	$3,01 \cdot 10^{-12}$

Die obigen Formeln sind auch zur Bestimmung von Dissoziationskonstanten von mehrwertigen Säuren geeignet, wenn zur Messung der  $H^+$ -Konzentration ein hinreichend genaues Meßverfahren zur Verfügung steht. Das folgt aus der Tatsache, daß Gl. (16) bei bekannten Werten von  $c$  und  $[H^+]$  als eine lineare Gleichung für die  $\kappa_j$  aufgefaßt werden kann, und so auf Grund mehrerer Messungen die Konstanten  $\kappa_j$  als Lösungen eines linearen Gleichungssystems ermittelt werden können.

\* \* \*

Herrn Professor Z. G. SZABÓ, dem Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften um sein herzliches Interesse und viele wertvollen Ratschläge, sowie Herrn Kollegen K. TÓTH um seine Hilfe in den numerischen Rechnungen sind die Autoren für Dank verpflichtet.

#### Literatur

- [1] Beck, M. T.: Magyar Kémiai Folyóirat 59, 326 (1953).
- [2] Babkó, A. K.: Zs. O. H. 16, 1549 (1946).
- [3] Kőrösi, F.: Magyar Kémiai Folyóirat 60, 101 (1954).
- [4] Beck, M. T.: Magyar Kémiai Folyóirat 60, 103 (1954).
- [5] Leden, I.: Z. Phys. Chem. 188, 160 (1941).
- [6] Lange, N. A.: Handbook of Chemistry (Sandusky, 1949): p. 1404.

## THE REDUCTION OF Cr(VI) BY DIFFERENT REDUCING AGENTS

By M. T. BECK and I. BÁRDI

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received March 12, 1958)

The reduction of Cr(VI) with different reducing agents was studied. In the case of reduction with hydrazine perchlorate, hydrogen peroxide, hydroxylamine hydrochloride, the spectra of solutions were the same as that of Cr(III) aquo-complex. With As(III), Sn(II) and Ti(III) as reductants a rather strong interaction between Cr(III) and the oxidized form of reductant was observed, which exhibits in the absorption spectra of solutions.

The reduction of Cr(VI) in the presence of different complex forming agents especially the ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) is thoroughly investigated by us [1]. Namely, the Cr(III) complexes are immediately formed under these circumstances, although the formation of these complexes from Cr(III) ion and from different complex forming molecules takes place very slowly. The most important requirement for the reducing agent is the indifference of it: no interaction between the reductant — or its oxidized form — and the Cr(III) ion must be observable. Results of our experiments performed by many reductant are shortly described.

### *Experimental*

*Materials:* 0,04797 mol/l  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  solution. The Merck c. p.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  was dissolved in twice distilled water.

*Hydrazine perchlorate.* From c. p. hydrazine sulphate prepared by barium-perchlorate. The pH of filtered solution was adjusted by sodiumhydroxide to 5.

*Hydroxylamine hydrochloride.* May & Baker c. p. compound.

*Hydrogen peroxide.* Merck c. p. quality.

*Stannous chloride.* Merck c. p. quality.

*Stannous perchlorate.* Stannous oxide was prepared by DITTE method [2] from Sn(II) chloride and then dissolved in c. p. perchloric acid.

*Ti(III) chloride.* 10 per cent solution. Spolek reagent.

*As(III) perchlorate.* Aqueous solution of sodium arsenite (Thomas Tyler c. p. quality) was acidified with perchloric acid.

*Perchloric acid.* Riedel c. p. quality.



The concentration of perchloric acid was 0,07 mol/l in these experiments. Increasing the concentration of perchloric acid the spectra remained unchanged. These reductants were termed by us as "indifferent" reducing agents.

Carrying out the reduction with arsenous perchlorate a green solution was obtained instead of the violet one. The spectrum of this solution is shown in Fig. 2. As it can be seen the position of maxima are shifted toward the longer wave lengths. At twentyfold increasing the concentration of perchloric acid the spectrum becomes identical with the spectra obtained by the "indifferent" reducing agents. Thus the interaction between Cr(III) and As(V) ceases by increasing the hydrogen ion concentration. These results

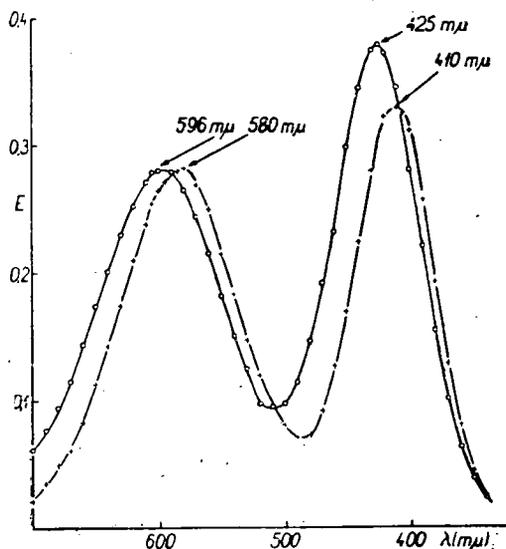


Fig. 2. Absorption spectra of solutions obtained by reduction with arsenous perchlorate at different acidity

○ ○ ○ ○ 0,07 mol/l perchloric acid  
 + + + + 1,40 mol/l perchloric acid

are in accordance with SIMON and BAUMGÄRTEL's observations [3] according to which Cr(III) reacts with As(V) in weakly acidic solution and an emerald green  $\text{Cr}(\text{HAsO}_4)$  complex ion is formed.

Reduction with stannous chloride solution results in a green solution the spectrum of which is greatly altered related to spectrum of Cr(III) aquocomplex.

This alteration is not the consequence of the presence of chloride ion, because this phenomenon does not occur in the case of reduction with hydroxylamine hydrochloride or with hydrogen peroxide in the presence of great amount of sodium chloride. (Fig. 3.)

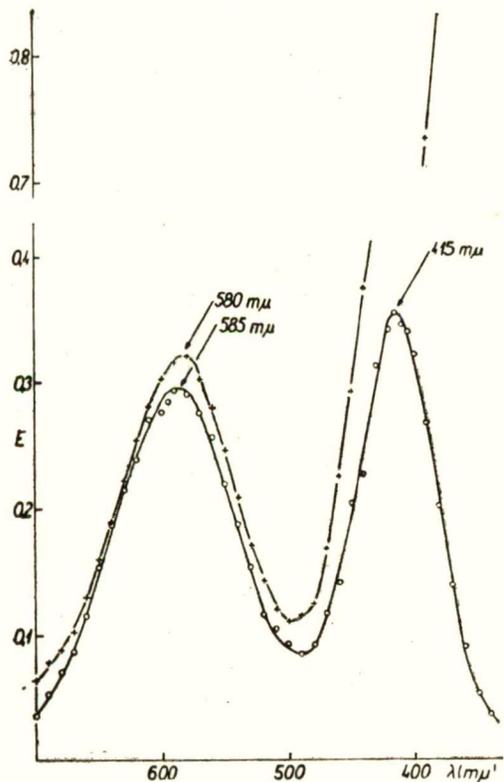


Fig. 3. Absorption spectra of solutions obtained by reduction with stannous chloride and with hydrogen peroxide in the presence of 0,5 g sodium chloride

++++ reduction with stannous chloride  
 oooo reduction with hydrogen peroxide  
 Acidity: 0,07 mol/l perchloric acid

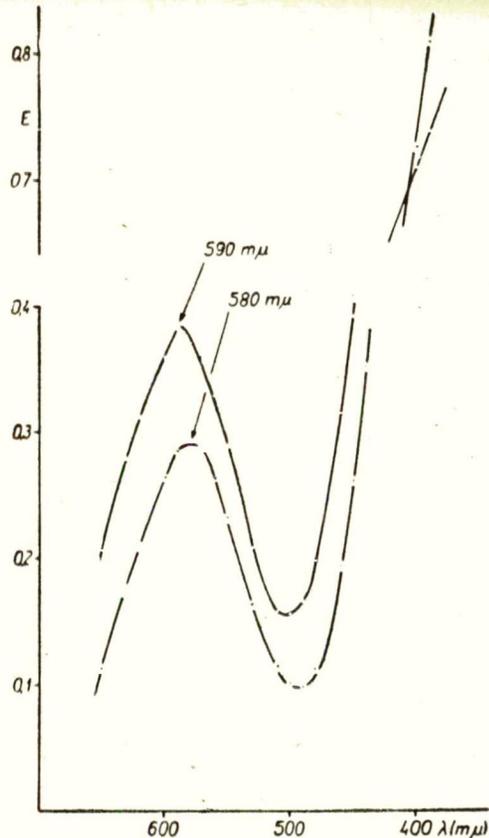


Fig. 4. Absorption spectra of solutions obtained by reduction with stannous perchlorate at different acidity

oooo 0,07 mol/l perchloric acid  
 ++++ 1,40 mol/l perchloric acid

A similar phenomenon was observed in the case of reduction with stannous perchlorate. As it seems from the figures the "optical interaction" increases toward the shorter wave lengths. Increasing the acidity of the initial solution the absorbancy decreases at the longer and increases at the shorter wave lengths. This interaction does not occur on mixing the solutions of Cr(III) and Sn(II) or Sn(IV). Consequently, the interaction between Cr(III) and Sn(IV) is greater than in the case of Cr(III) and As(V).

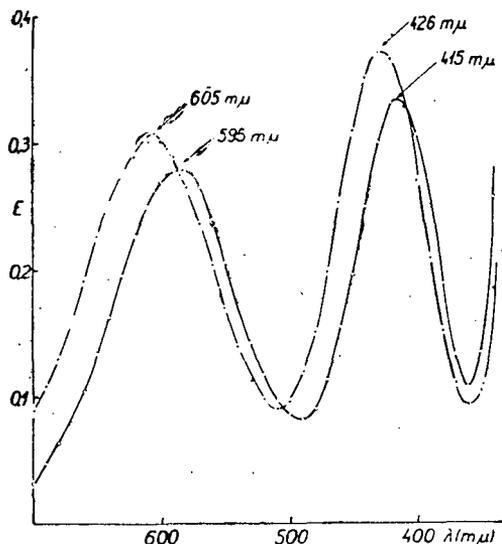


Fig. 5. Absorption spectra of solutions obtained by reduction with titanous chloride at different acidity

○○○○ 0,07 mol/l perchloric acid  
++++ 1,40 mol/l perchloric acid

When the reduction was carried out with titanous chloride a green solution was obtained.

It is remarkable that the absorbancy of the solution increases with increasing acidity in the visible region.

On the basis of our experiments the most suitable reducing agents for the study of the reduction of Cr(VI) in the presence of complex forming agents are hydrazine perchlorate, hydroxylamine and hydrogen peroxide.

#### References

- [1] Beck M. T., I. Bárdi: To be published in Acta Chem. Hung.
- [2] Ditte: Pogg. Ann. **27**, 145 (1882).
- [3] Simon A., E. Baumgärtel: Z. anorg. Chem. **282**, 307 (1955).

# DETERMINATION OF COMPLEX STABILITY CONSTANT FROM CATALYTIC ACTIVITY I

## (Stability Constant of Iron(III)-Triethylenetetramine Complex)

By M. T. BECK and S. GÖRÖG

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, The University, Szeged

(Received March 11, 1958)

The catalytic effect of Fe(III)TETA complex on the decomposition of  $H_2O_2$  was inhibited by EDTA. From the extent of inhibition — from the initial velocity as a function of concentration of EDTA — the stability constant of Fe(III)TETA could be calculated.

The stability constant was also determined from the increasing of solubility of  $Fe(OH)_3$  in the presence of TETA.

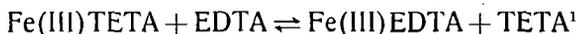
The two values are in good agreement.

### *Introduction*

In connection with our recent investigations [1] on the catalytic effect of iron(III)-triethylenetetramine (Fe(III)TETA) complex on the decomposition of hydrogen peroxide [2] it was necessary to know the stability constant of this complex. The experiments were carried out at relatively high  $p_H$  thus the existence of the complex in a reliable concentration requires a very great stability constant for the complex. The generally applied  $p_H$  metric method was not suitable for the determination of stability constant of this complex because these measurements have to be carried out at very low  $p_H$  due to the very small solubility product of  $Fe(OH)_3$ . Consequently, these measurements can not give reliable data for relations at about  $p_H$  10, where the kinetic experiments were carried out.

### *Principle of method*

It was observed that the ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) inhibits the decomposition reaction owing to the following displacement reaction:



The Fe(III)EDTA complex has no catalytic activity: the velocity of decomposition of hydrogen peroxide in the presence of even a relatively great

---

<sup>1</sup> For sake of simplicity the electric charge of complexes is not signed.

amount of Fe(III)EDTA is equal to the velocity of non-catalytic reaction at the same  $p_H$ . This phenomenon makes possible the determination of stability constant of Fe(III)TETA complex, since the velocity of decomposition reaction is a function of concentration of Fe(III)TETA. Thus the concentration of the complex can be calculated from the initial velocity. According to WANG the catalytic decomposition is bimolecular:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{Fe(III)TETA}][\text{H}_2\text{O}_2].$$

In our recent work it was shown that this expression is not correct: the bimolecular velocity constant increases with the concentration of Fe(III)TETA while the total concentration of TETA is constant. The variation of initial velocity constant with the concentration of Fe(III)TETA complex is shown in Table 1.

Table 1

[Fe(III)TETA] · 10 <sup>7</sup> mol. lit <sup>-1</sup>	$k \cdot 10^{-3}$ sec <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
2,9	1,8
4,7	1,9
6,0	2,1
7,9	2,6
11,0	3,3
14,0	3,5

Using the data of Table 1 the calculation of concentration of Fe(III)TETA complex is possible on the basis of bimolecular velocity relationship.

The equilibrium constant of the above displacement reaction is

$$K = \frac{[\text{Fe(III)EDTA}][\text{TETA}]}{[\text{Fe(III)TETA}][\text{EDTA}]}$$

Further, the stability constants of the Fe(III)TETA and Fe(III)EDTA complexes are defined by the following expressions:

$$K_1 = \frac{[\text{Fe(III)TETA}]}{[\text{Fe(III)}][\text{TETA}]}$$

and

$$K_2 = \frac{[\text{Fe(III)EDTA}]}{[\text{Fe(III)}][\text{EDTA}]}$$

Hence

$$K = \frac{K_2}{K_1}$$

Knowing the stability constant of Fe(III)EDTA complex ( $K_2$ ), the acidic dissociation constants of EDTA ( $K_n^E$ ) and TETA ( $K_n^T$ ), as well as the concentrations of EDTA, TETA and Fe(III)TETA, the stability constant of Fe(III)TETA

complex can be calculated. These concentrations can be calculated from the initial velocity of reaction, knowing the total concentrations.

$$K_1 = \frac{K_2}{K} = \frac{K_2[\text{Fe(III)TETA}]\alpha_E(c_{\text{EDTA}} - [\text{Fe(III)EDTA}])}{[\text{Fe(III)EDTA}]\alpha_T c_{\text{TETA}}}$$

where  $\alpha_T$  and  $\alpha_E$  are the fraction of TETA and EDTA in acid base system present as free TETA and EDTA<sup>4-</sup>.

$$\alpha_T = \frac{K_1^T K_2^T K_3^T K_4^T}{K_1^T K_2^T K_3^T K_4^T + K_1^T K_2^T K_3^T [\text{H}^+] + K_1^T K_2^T [\text{H}^+]^2 + K_1^T [\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4}$$

$$\alpha_E = \frac{K_1^E K_2^E K_3^E K_4^E}{K_1^E K_2^E K_3^E K_4^E + K_1^E K_2^E K_3^E [\text{H}^+] + K_1^E K_2^E [\text{H}^+]^2 + K_1^E [\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^4}$$

Another possibility for determination of stability constant of Fe(III)TETA complex is the measurement of increasing of solubility of the ferric iron in the presence of TETA at a given  $p_H$ . The concentration of free Fe(III) is determined by the solubility product of ferric hydroxide:

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{L}{[\text{OH}^-]^3}$$

The solubility of Fe(III) in alkaline medium does increase in the presence of TETA, owing to the formation of Fe(III)TETA complex. The concentration of the later is given by a kinetic measurement thus the stability constant can be calculated.

### Experimental

*Reagents.* Eastman Kodak TETA technical quality was distilled over sodium at reduced pressure. All other reagents used were c. p. grade.

*Procedure.* The reaction was followed by permanganometric determination of non-decomposed hydrogen peroxide. Details of method are described in our paper [1].

### Results and discussion

The effect of EDTA on the velocity of decomposition was measured at two different concentrations of TETA at  $p_H$  10. Fig. 1 and Fig. 2 shows the results of kinetic experiments. The initial velocity ( $v_0$ ) was obtained from the kinetic curves by graphical differentiation. The actual concentrations of Fe(III)TETA were calculated from the initial velocity on the basis of bimolecular rate relationship using the data of Table 1. The concentration of Fe(III)EDTA is the difference between total Fe(III) and actual Fe(III)TETA concentrations. The concentration of TETA is practically constant owing to the great excess of it, the concentration of free EDTA was obtained as the difference of total EDTA and Fe(III)EDTA. The results of calculations are given in Table 2. and Table 3. The following numerical values of acidic dissociation constants of TETA and EDTA as well as the stability constant of Fe(III)EDTA were used for calculations:

Table 2

$$c_{\text{Fe(III)}} = 12,1 \cdot 10^{-7}; \quad c_{\text{TETA}} = 5 \cdot 10^{-3}; \quad c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,098; \quad p_{\text{H}} = 10$$

No.	$c_{\text{EDTA}} \cdot 10^7$	$v_0 \cdot 10^4$ mol. lit <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	$[\text{Fe(III)TETA}] \cdot 10^7$	$[\text{Fe(III)EDTA}] \cdot 10^7$	$[\text{EDTA}^{4-}] \cdot 10^7$	$K_1 \cdot 10^{-21}$
1	0	4,0	12,1	0	0	—
2	5	4,0	≈ 12,1	≈ 0	≈ 1,8	—
3	10	2,9	10,2	1,9	2,9	8,6
4	20	2,4	9,0	3,1	6,0	9,7
5	50	1,5	6,6	5,5	15,8	10,5
6	80	1,1	5,3	6,8	26,0	11,2
7	100	0,5	2,8	9,3	32,2	5,4
8	200	—	≈ 0	≈ 12,1	≈ 66,7	—
					average:	9,1

All concentrations are given in mol. lit<sup>-1</sup>

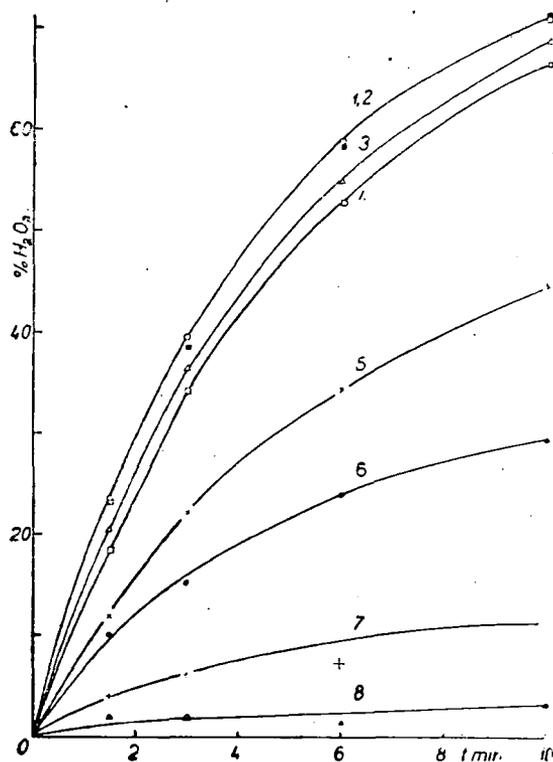


Fig. 1. Effect of EDTA on the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysed by  $\text{Fe(III)TETA}$ . Data are given in Table 2

Table 3

$c_{\text{Fe(III)}} = 13,3 \cdot 10^{-7}$ ;  $c_{\text{TETA}} = 10^{-2}$ ;  $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,105$ ;  $p_{\text{H}} = 10$ .

No.	$c_{\text{EDTA}} \cdot 10^7$	$v_0 \cdot 10^4$ mol. lit <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	$[\text{Fe(III)TETA}] \cdot 10^7$	$[\text{Fe(III)EDTA}] \cdot 10^7$	$[\text{EDTA}^{4-}] \cdot 10^7$	$K_1 \cdot 10^{-21}$
1	0	4,9	13,3	0	0	—
2	10	4,9	≈ 13,3	≈ 0	≈ 3,4	—
3	30	3,5	11,1	2,2	9,9	13,9
4	50	2,7	9,2	4,1	16,3	10,2
5	70	1,5	6,2	7,1	22,3	5,4
6	100	0,9	4,3	9,0	32,3	4,3
7	200	—	≈ 0	≈ 13,3	≈ 66,3	—
					average:	8,5

All concentrations are given in mol. lit<sup>-1</sup>.

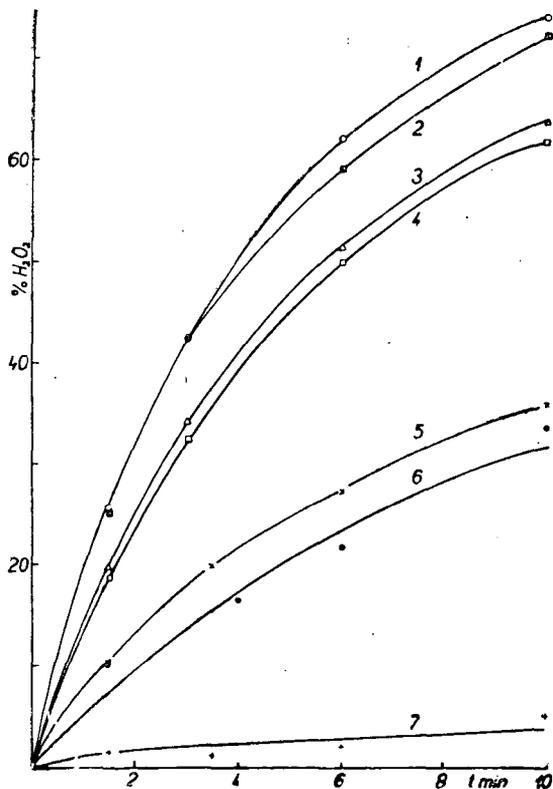


Fig. 2. Effect of EDTA on the decomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalysed by  $\text{Fe(III)TETA}$ . Data are given in Table 3

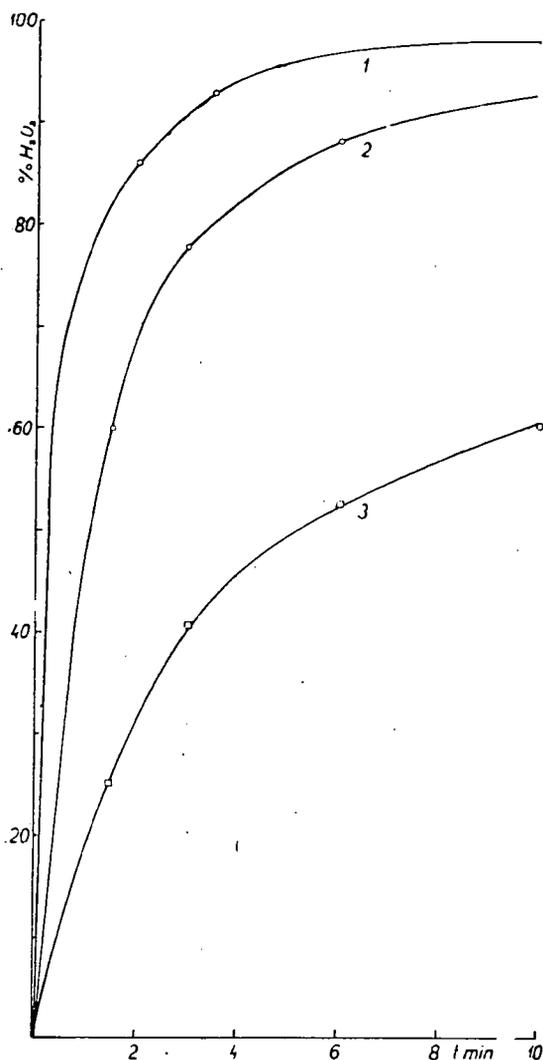


Fig. 3. Data are given in Table 4

In the case of greatest TETA concentration the velocity of decomposition reaction was too great for exact calculation. In these calculations two

Acidic dissociation constants of TETA [3]:

$pK_1^T$	3,89
$pK_1^T$	7,01
$pK_2^T$	9,36
$pK_4^T$	9,99

Acidic dissociation constants of EDTA [4]:

$pK_1^E$	1,99
$pK_2^E$	2,67
$pK_3^E$	6,16
$pK_4^E$	10,26

The values of  $\alpha_T$  and  $\alpha_E$  at  $p_H$  10 calculated from the above constants are:  $\alpha_T = 0,454$ ;  $\alpha_E = 0,355$ .

Stability constant of Fe(III)EDTA complex [5]:

$$pK_2 = 25,1.$$

The average value of stability constant of Fe(III)TETA complex from the two series is  $8,8 \cdot 10^{21}$ .<sup>2</sup>

*Solubility measurements.* Measured amount of TETA solution was added to an acidic  $Fe(ClO_4)_3$  solution, the  $p_H$  of the solution was adjusted to values of 10, the solution was vigorously shaken and then was filtered from the  $Fe(OH)_3$  precipitate. The kinetic experiments were carried out with these solutions. Fig. 3 shows the results of these experiments.

<sup>2</sup> It must be noted that the Fe(III)EDTA forms a mixed complex with hydrogen peroxide (RINGBOM A., S. SITONEN and B. SAXÉN: Anal. Chim. Acta 16, 541 (1957)). The influence of this fact was neglected because the error due to it may be only one order of magnitude, and the uncertainty of stability constant of Fe(III)EDTA complex is the same.

Table 4  
 $c_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0,10$ ;  $p_{\text{H}} = 10$

No.	$c_{\text{TETA}} 10^3$ .	$v_0 \cdot 10^4$ mol. lit <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup>	[Fe(III)TETA] · 10 <sup>7</sup>	$K_1 \cdot 10^{-21}$ calculated from	
				$L = 1,1 \cdot 10^{-36}$	$L = 4,0 \cdot 10^{-38}$
1	10,8	—	—	—	—
2	5,4	8,3	26,3	1,0	26,8
3	2,7	3,7	12,4	0,9	25,3

All concentrations are given in mol. lit<sup>-1</sup>

different values of solubility product of iron(III) hydroxide were used [6], [7]. The data are given in Table 4. It must be noted that the concentrations are corrected considering the dilution of solution by adding hydrogen peroxide.

It can be seen that the stability constant obtained from the inhibition experiments is in a very good agreement with the value from the solubility experiments.

\* \* \*

The authors wish to express their gratitude to Prof. Dr. Z. G. SZABÓ for his kind interest and for the valuable discussions.

#### References

- [1] Beck, M. T., S. Görög: Acta Chim. Hung. (in press).
- [2] Wang, J. H.: J. Am. Chem. Soc. **77**, 4715 (1955).
- [3] Jonassen H. B., R. B. LeBlanc, A. W. Meibohm, R. M. Rogan: J. Am. Chem. Soc. **72**, 2430 (1950).
- [4] Schwarzenbach G., H. Ackermann: Helv. Chim. Acta **30**, 1798 (1947).
- [5] Schwarzenbach G., J. Heller: Helv. Chim. Acta **34**, 576 (1951).
- [6] Lange N. A.: Handbook of Chemistry (Sandusky, 1949), 7. Edition p. 1267.
- [7] Seel F.: Grundlagen der Analytischen Chemie und der Chemie in wässrigen Systemen (Weinheim/Bergstr. 1955), p. 326.

## CHROMATOGRAPHISCHE TRENNUNG VON ISOMEREN 3-GRANATANOLEN

Von B. MATKOVICS und Ö. KOVÁCS

Institut für organische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 27. März 1958)

Es wird eine chromatographische Methode zur quantitativen Trennung von Gemischen den isomeren 3-Granatanolen beschrieben.

Bei der chemischen [1] und der katalytischen [2] Reduktion des  $\psi$ -Pelletierins entsteht  $3\alpha$ - oder  $3\beta$ -Granatanol, bzw. ein verschieden zusammengesetztes Gemisch dieser beiden Aminoalkohole (vgl. die Reduktion des Tropinons [3]). Die sterische Lage des aus der Oxogruppe hervorgehenden  $C_3$ -Hydroxyls wird durch den Mechanismus des Reduktionsprozesses und die größere Stabilität der OH-Gruppe in  $\beta$ -Lage gemeinsam bestimmt. Im allgemeinen entsteht im Falle einer an der aktiven Oberfläche vor sich gehenden Reduktion die  $\alpha$ -, während auf den Einfluß rein chemischer Methoden die  $\beta$ -Variante.

Zur quantitativen Klärung der Frage erschien es theoretisch lohnend die früheren Untersuchungen zu überprüfen, bzw. zum vergleichenden Studium der Ringwirkung auch andere Reduktionsmethoden anzuwenden und auszuwerten. Darüber hinaus schien im Falle des Tropinons auch die Durchführung ähnlicher Reduktions-Serienversuche zweckmäßig. Die erste und grundlegende Bedingung der in unserem Institut auf diesem Gebiete eingeleiteten Forschungstätigkeit war die Entwicklung eines analytischen und präparativen Verfahrens, welches eine quantitative Trennung des im Verlaufe der Reduktion entstandenden Isomerengemisches gestattet.

Die chromatographische Trennung von Stereoisomeren ist nicht in jedem Falle durchführbar. Eine quantitative Trennung ist nur dann möglich, wenn die physikalischen Eigenschaften der zu trennenden Isomeren die hinsichtlich der Methode notwendigen wesentlichen Unterschiede aufweisen. So ist bei der Adsorptionschromatographie ein Unterschied der Dipolmomente, und bei den Verteilungsmethoden ein relativer Unterschied der Verteilungsquotienten unerlässlich.

Da diese Kriterien im Falle des  $3\alpha$ - und des  $3\beta$ -Granatanols gesichert schienen, haben wir ihre Trennung auf einer Aluminiumoxydsäule mittels fraktionierten Eluierens versucht.

Im Laufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß das  $3\alpha$ -Granatanol von der neutralen Aluminiumoxydsäule (Aktivität II) mit Petroläther quan-

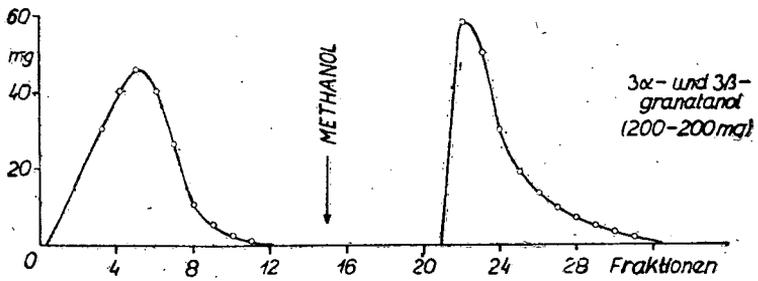
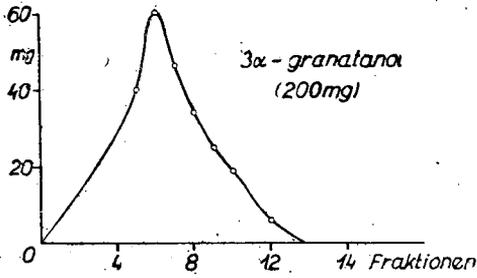
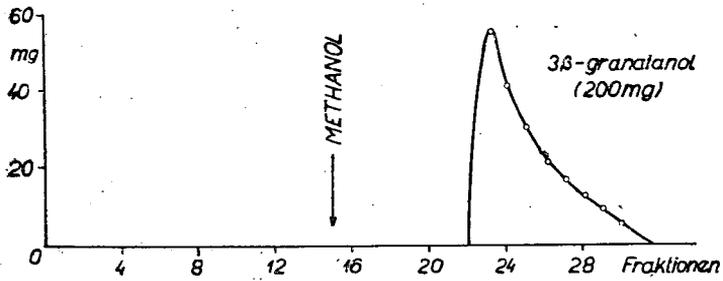


Fig. 1-3

titativ entfernbar ist und die zurückbleibende  $3\beta$ -Variante mit Methanol annähernd quantitativ eluiert werden kann. Die Menge der getrennten Isomeren wurde in den einzelnen Fraktionen gravimetrisch und durch Säure Basentitrierung in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator ermittelt. Fig. 1 veranschaulicht das Eluieren des  $3\alpha$ -, und Fig. 2 das des  $3\beta$ -Granatānols, während Fig. 3 das Eluieren eines Gemisches des beiden Isomeren im Verhältnis 1:1 darstellt. In Fig. 2 und 3 ist auch die Lage der Lösungsmittelwechsel (Petroläther wird durch Methanol ersetzt) angegeben.

Auf diese Weise bot sich eine Möglichkeit zur quantitativen Trennung von Gemischen jedweder Zusammensetzung beider Isomeren bei einer Fehlergrenze von  $\pm 5\%$ .

### Experimenteller Teil

Das  $\psi$ -Pelletierin wurde aus Glutaraldehyd, Methylamin und Acetondikarbonäsure nach ZIEGLER und WILMS [4] bereitet. Schmp.:  $53-54^\circ\text{C}$ , Siedepunkt:  $246^\circ\text{C}$ .

Die Herstellung des  $3\alpha$ -Granatānols erfolgte aus  $\psi$ -Pelletierin mittels katalytischer Reduktion nach ALDER und DORTMANN [2]. Schmp.:  $69-70^\circ\text{C}$ . Siedepunkt:  $186^\circ\text{C}/751\text{ mm}$ .

Das  $3\beta$ -Granatānol wurde aus  $\psi$ -Pelletierin durch Reduktion mit metallischem Natrium und absol. Aethanol nach CIAMICIAN und SILBER [5] gewonnen. Schmp.:  $99-100^\circ\text{C}$ , Siedepunkt:  $251^\circ\text{C}/761\text{ mm}$ .

*Chromatographie.* Eine mit Abflußhahn versehene Chromatographiersäule von entsprechender Größe (Verhältnis: Durchmesser/Länge =  $1/16$ ) wurde mit 200 g selbstbereitetem neutralen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Aktivität II) [6] unter Petroläther gefüllt und 5 Stunden lang stehen gelassen. Sodann wurde eine Lösung von 200 mg der zu untersuchenden Substanz (bzw. je 200 mg des Gemisches) in 5 ml abs. Benzol auf die übliche Weise in die Säule eingeführt. Dann die Säule wird mit den entsprechenden Lösungsmitteln (erstens Petroläther, dann Aethanol) eluiert und in Fraktionen von 30 ml aufgefangen. Die einzelnen Fraktionen werden getrennt eingeeengt, der Rückstand in 0,01 N Schwefelsäure gelöst und in Gegenwart von Phenolphthalein als Indikator mit 0,01 N NaOH rücktitriert. Zurückgewonnene Substanzmenge: bei Beschicken der Säule mit  $3\alpha$ -Granatānol: 101,5%, mit  $3\beta$ -Granatānol: 96,5% und im Falle des Isomerengemisches: 102% bzw. 92,5%.

### Literatur

- [1] Manske, R. H. F., H. L. Holmes: The alkaloids chemistry and physiology I-IV. (Academic Press Inc., Publishers, New York, 1950-54).
- [2] Alder, K., A. Dortmann: Chem. Ber. **80**, 1544 (1953).
- [3] Beckett, A. H., N. J. Harper, A. D. J. Balon, T. H. E. Watts: Chem. and Ind. **1957**, 663.
- [4] Ziegler, K., H. Wilms: Annalen **567**, 1 (1950).
- [5] Ciamician, G., P. Silber: Chem. Ber. **26**, 2738 (1893).
- [6] Herout, V. und Mitarbeiter: Laboratorni Technika organické chemie. (ČSAV-Verlag, 1954), S. 432.

## ÜBER DIE ISOLIERUNG VON PORPHYRIN-METHYLESTERN AUS KNÖLLCHEN VON LUPINUS LUTEUS

Von B. MATKOVICS, K. TÁRNOKI<sup>1</sup> und GY. NÉMETH<sup>2</sup>

Institut für organische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 27. März 1958)

Es ist Verfassern zum ersten Mal gelungen, aus den, den atmosphärischen Stickstoff bindenden Knöllchen von *Lupinus luteus* die den schon bekannten Porphyrin-Methylestern nahestehenden Porphyrin-Methylester in chemisch reiner Form zu gewinnen. Diese Porphyrinester dürften Zwischenprodukte des vermutlich sehr lebhaften Porphyrinstoffwechsels der Knöllchen sein. Die Einordnung der in Gestalt von Methylestern isolierten Porphyrine in die zahlreiche Familie der natürlichen Porphyrine ist noch im Gange.

Nach einer Mitteilung von KUBO aus dem Jahre 1939 [1] enthalten sämtliche Leguminosen ein Hämoprotein, welches auf die in den Knöllchen lebenden Rhizobien atmungssteigernd wirkt. Seines Erachtens spielen die Knöllchen-Hämoproteine in der Speicherung und Übertragung des Sauerstoffs eine wichtige Rolle. Das Spektrum des Hämoproteins steht dem des Blut-Hämoglobins am nächsten. Später hat VIRTANEN [2], [3] mit seinen Untersuchungen neuere Beiträge in Bezug auf das Hämoprotein der Sojabohnen-Wurzelknöllchen geliefert. VIRTANEN und Mitarbeiter [4]—[6] haben neben zahlreichen physikochemischen Eigenschaften des Leghämoglobins auch die Rolle des Hämoproteins bei der Bindung des atmosphärischen Stickstoffs untersucht und festgestellt, daß diejenigen Knöllchen, welche dieses Hämoprotein nicht besitzen, zur Bindung des atmosphärischen Stickstoffes unfähig sind [7]. Zur gleichen Zeit geben KEILIN und WANG [8] die spektroskopischen Daten ausführlich an und beschreiben die Isolierungsmethode des Hämoproteins der Sojabohnenknöllchen.

Einige Jahre später berichtet KLÜVER [9], [10], daß die Wurzelknöllchen der Leguminosen bei 620 m $\mu$  ein intensives Fluoreszenz- und Absorptionsmaximum aufweisen. Er konnte aus Sojabohnenwurzelknöllchen ein dem Coproporphyrin sehr nahestehendes Porphyrin, und aus den Wurzelknöllchen des *Phaseolus vulgaris* (Var. red kidney bean) ein Porphyrin mit von den bisher beschriebenen abweichenden Eigenschaften isolieren [11]. Das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des freien Porphyrins und des Porphyrin-

<sup>1</sup> Die Diplomarbeit von Klara Tárnoki war diesem Thema gewidmet.

<sup>2</sup> Gegenwärtige Anschrift: Landwirtschaftliche Versuchsanstalt Nyirtelek, Ungarn, Gyulatanya.

esters steht dem des Coproporphyrins näher, während sie in ihrer Löslichkeit eher dem Waldenströmschen Uroporphyrin ähneln. Mittels Chromatographie an einer  $\text{CaCO}_3$ -Säule konnte das über die genannten Eigenschaften verfügende Legcoporphyrin in zwei Komponenten zerlegt werden. Es gelang diesem Autor auch, die Protoporphyrin- und Mesoporphyrinester aus den Häminknöllchen dieser Knöllchen zu isolieren.

Diese Beobachtungen lassen vermuten, daß die den atmosphärischen Stickstoff bindenden Knöllchen eine breite Skala der Porphyrine enthalten. KLÜVER [10] spricht diesen Porphyrin + Hämoproteinsystemen in der Bindung des atmosphärischen Stickstoffs eine wichtige Rolle zu.

LITTLE [12] kommt bei seiner Kritik der bei der Untersuchung der Pigmentstoffe der Sojabohnen bisher erzielten Ergebnisse auf Grund von vergleichenden Untersuchungen zu der Schlußfolgerung, daß der Porphyrinanteil des Hämoproteins der Sojabohnenknöllchen mit dem Protoporphyrin-IX-dimethylester identisch ist.

Andere Autoren [13] waren imstande Protohäm-IX-Pyridinhämochromogen unter Verwendung von  $\text{C}^{14}$ -Glycin aus den Sojawurzelknöllchen zu gewinnen.

Es sprechen also alle Anzeichen dafür, daß die Hämoproteine und die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs nebeneinander vorkommen. Betreffs der biochemischen Rolle derselben in der Bindung des atmosphärischen Stickstoffs sind wir nur auf Vermutungen angewiesen.

Unsere Versuche bezweckten in erster Linie die Trennung der Porphyrine von den atmosphärischen Stickstoff bindenden Knöllchen von *Lupinus luteus* bzw. das Einreihen dieser Porphyrine in die Gruppen der bereits bekannten Porphyrinester.

Es wurden verschiedene Versuche zur Trennung der Porphyrinester der *Lupinus luteus*-Knöllchen unternommen, hier sollen aber nur die Analysendaten der den in der Literatur angegebenen, spektroskopisch identifizierten Porphyrinestern am nächsten stehenden Verbindungen angeführt werden.

Die Substanz (XXXII) wurde durch Extraktion mit Aceton-Eisessig aus den Wurzelknöllchen von *Lupinus luteus* gewonnen und nach der bei der Häminknöllchen von *Lupinus luteus* gewonnenen und nach der bei der Häminknöllchen von *Lupinus luteus* gewonnenen Methode [15] aufgearbeitet.

Analyse des Porphyrin-Methylesters :

C:	65,18%
H:	7,26%
N:	13,58%
O:	13,32%
Fe:	in Spuren
Asche:	0,66%

Hieraus ergibt sich die Gesamtformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4$ .

Mit der Gesamtformel des Protoporphyrin-Dimethylesters:  $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{N}_4$ , des Mesoporphyrin-Dimethylesters:  $\text{C}_{36}\text{H}_{44}\text{O}_4\text{N}_4$  oder des Deuteroporphyrin-Dimethylesters:  $\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_4$  verglichen, dürfte diese Substanz wohl dem letzteren am nächsten stehen.

### Experimenteller Teil

Meistens erhielten wir die Knöllchen von *Lupinus luteus* solcherweise, daß die in Blüte stehenden Stauden 10 cm oberhalb der Wurzel abgeschnitten waren. Diese durch Wasser von der Erde bereits gut befreiten Wurzeln wurden von den Knöllchen abgetrennt und dann die Knöllchen in Gegenwart von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und etwa 50%  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in der Hammermühle zerkleinert. Nun wurden die gemahlene Knöllchen mit dest. Wasser (1000 ml/kg Substanz) versetzt, bis zu 50%, nach Abzentrifugieren des Niederschlages bis zu 75% mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gesättigt und dann die Niederschläge der  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fraktionen sowie die gesamte Knöllchenmasse zwecks Isolierung des Porphyrins aufgearbeitet. Die  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Fraktionen wurden der klassischen Extraktion mit NaCl- oder KCl-Eisessig unter 6—8-stündigem Rückfluß des Eisessigs unterworfen. Der dabei entstehende Niederschlag wurde abfiltriert und die Eisessiglösung eingedampft. Der abfiltrierte Niederschlag war vollkommen farblos, hatte also seinen gesamten Porphyringehalt verloren. Der Rückstand der eingedampften Eisessiglösung wurde in 60%-igem Aceton aufgenommen, welches auch noch 0,02% Salzsäure enthielt [12]. Der ungelöste Anteil wurde abfiltriert und durch Infrarotbestrahlung getrocknet, die Acetonlösung 4-mal mit je 100—150 ml Chloroform extrahiert, der Chloroform extrakt über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und eingedampft. Der entwässerte Rückstand war einer Esterifizierung zugänglich; diese wurde auf drei verschiedenen Wegen versucht [16], [17], [18], von denen sich die Ameisensäure-Eisenstaub-Methode [18] am besten bewährte. Oft war allerdings auch durch diese energische Eisenentziehung kein vollkommen eisenfreies Endprodukt zu erhalten und die gewonnene Substanz enthielt meistens 0,6% Asche.

Auf die Eisenabspaltung erfolgte die Esterifizierung, wobei wir uns des absol. Methanol-Salzsäure- und des Diazomethan-Verfahrens bedienen. Das Endprodukt wurde aus methanolhaltigem Chloroform umkristallisiert.

Bei der Isolierung der natürlichen Porphyrine liefern die üblichen physikalischen Konstanten meistens keine zuverlässigen Daten bezüglich der Zugehörigkeit der Substanzen [19], weshalb wir uns bei der Isolierung in erster Linie auf die Analysendaten und die Ergebnisse der Spektraluntersuchungen stützten.

Das freie Porphyrin der Knöllchen von *Lupinus luteus* wurde mit aethylacetathaltigem Eisessig extrahiert [20], mit 5%-iger Salzsäure durchgeschüttelt und dabei ein freies Porphyrin mit Absorptionsmaxima bei 565, 530, 518 und 495  $\mu$  erhalten. Die 5% Salzsäure enthaltende Lösung war intensiv rosafarbig und zeigte im UV-Licht eine starke Fluoreszenz, sie enthielt schätzungsweise 4000  $\gamma$ /ml Porphyrin. Ihr Absorptionsspektrum steht dem des Coproporphyrins am nächsten.

Bei der weiteren Untersuchung der Frage denken wir uns der von MORRISON und STOTZ [21] beschriebenen chromatographischen Methode zu bedienen.

\* \* \*

An dieser Stelle möchten wir Herrn Dr. J. HIRES für die Durchführung der Spektraluntersuchungen und unseren Mitarbeitern in der Mikroanalytischen Abteilung für ihre präzise Arbeit unseren Dank aussprechen.

## Literatur

- [1] Kubo, H.: *Acta Phytochim. (Japan)* **11**, 195 (1939).
- [2] Virtanen, A. I.: *Nature* **155**, 747 (1945).
- [3] Virtanen, A. I., J. Erkama, H. Linkola: *Acta Chem. Scand.* **1**, 90, 861 (1957).
- [4] Ellfolk, N., A. I. Virtanen: *Acta Chem. Scand.* **4**, 1014 (1950).
- [5] Ellfolk, N., A. I. Virtanen: *Acta Chem. Scand.* **6**, 411 (1952).
- [6] Sternberg, H., A. I. Virtanen: *Acta Chem. Scand.* **6**, 1342 (1952).
- [7] Virtanen, A. I.: *Biol. Rev.* **22**, 239 (1947).
- [8] Keilin, D., Y. L. Wang: *Nature* **155**, 227 (1945).
- [9] Klüver, H.: *Fed. Proc.* **7**, 66 (1948).
- [10] Klüver, H.: *J. Psychology* **25**, 331 (1948).
- [11] Klüver, H.: *Fed. Proc.* **8**, 86 (1949).
- [12] Little, H. N.: *J. Amer. Chem. Soc.* **71**, 1973 (1949).
- [13] Richmond, I. E., K. Salamon, S. Caplin: *Nature* **174**, 34 (1954).
- [14] Egle, K., H. Mundig: *Biol. Zbl.* **73**, 37 (1954).
- [15] Chu, T. C., Edith Ju-Hwa-chu: *J. Biol. Chem.* **212**, 1 (1955).
- [16] Morell, D. B., M. Stewart: *Austral. J. Exp. Biol. Med. Sci.* **34**, 211 (1956).
- [17] Paul, K. C.: *Acta Chem. Scand.* **4**, 1221 (1951).
- [18] Fischer, H., B. Pützer: *Z. physiol. Chem.* **154**, 39 (1926).
- [19] Ramsey, V. G.: *Biochemical Preparations* (John Wiley and Sons Inc., New York, 1953). Vol. 3, S. 39.
- [20] Lucas, J., J. M. Orten: *J. Biol. Chem.* **191**, 287 (1951).
- [21] Morrison, M., E. Stotz: *J. Biol. Chem.* **228**, 123 (1957).

## EINE NEUE SYNTHESE DES TETRABROM-m-KRESOL-SULFOPHTHALEINS

Von F. SIROKMÁN und L. ÖTVÖS

Institut für organische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 29. März 1958)

Es wurde eine neue Synthese des Tetrabrom-m-kresol-sulfophthaleins durch Kondensation des m-Kresols und o-Sulfobenzoesäureanhydrids mit Phosphorpentoxid-Katalysator, Bromierung des rohen m-Kresol-sulfophthaleins in wässriger Lösung, und durch eine anschließende extractive Reinigung verwirklicht.

Die Phthaleinverbindungen sind als Indikatorfarbstoffe von großer Bedeutung. Der eine Typ dieser Verbindungen wird aus verschiedenen Phenolen und Phthalsäureanhydrid [1]—[4] und der andere aus verschiedenen Phenolen und o-Benzoe-sulfosäureanhydrid [5]—[7] hergestellt. Ferner finden auch bromierte Phthaleinabkömmlinge als Indikatoren eine Verwendung.

Durch Kondensation des m-Kresols und o-Sulfobenzoesäureanhydrids entsteht das m-Kresolsulfophthalein (I) und mittels Bromierung desselben das Tetrabrom-m-kresol-sulfophthalein (II).

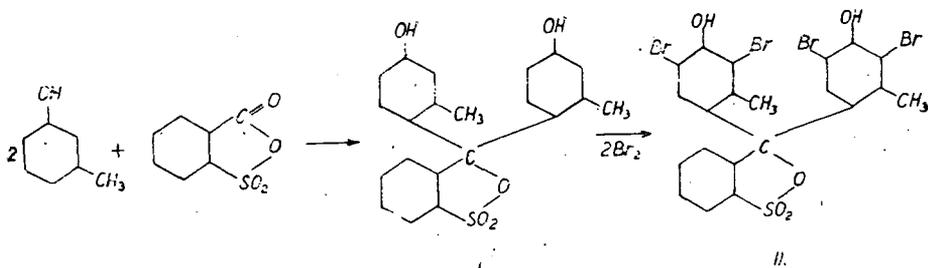


Fig. 1

Das Studium des Mechanismus der Phthaleinbildung [8]—[10] hat ergeben, daß die Kondensation in zwei Stufen abläuft. Das nukleophile Kohlenstoffatom des Phenols greift die elektrophile Carbonylgruppe des Anhydrids an.

In der Literatur ist die Herstellung des m-Kresol-sulfophthaleins von ORNDORFF und PURDY [6] beschrieben worden. Bei der Kondensation macht sich — obwohl von den obigen Autoren nicht erwähnt — eine hochgradige

Verharzung bemerkbar, weshalb die Reindarstellung der Verbindung und ihre anschließende Bromierung in Eisessig zwecks Herstellung des Tetrabrom-m-kresol-sulfophthaleins nur mit einer sehr niedrigen Ausbeute möglich ist.

Die Kondensation wird entweder mit Zinkchlorid katalysiert oder auch ohne Katalyse vorgenommen. Da es uns nicht gelang, die in der Literatur angegebenen Ausbeuten zu erreichen, haben wir — teils auf Grund analoger Reaktionen — die Wirkung verschiedener Reagentien (Aluminiumchlorid, Phosphorpenoxyd, Phosphorpenoxyd + Zinkchlorid) als Katalysatoren untersucht. Von diesen Katalysatoren vermag das Phosphorpenoxyd die Kondensation am schnellsten zu verwirklichen. Auch im Falle der Stannichlorid-Katalyse war eine beträchtliche Farbstoffbildung zu beobachten, obwohl die Verharzung eine sehr hochgradige war. Die Katalyse mit Schwefelsäure, Toluolsulfosäure bzw. Aluminiumchlorid zeigte keine positiven Ergebnisse. Kondensationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Chlorbenzol, Trichloräthylen, Toluol) führten ebenfalls nur in geringer Ausbeute zu m-Kresol-purpur, und zwar in geringerer Menge als ohne Lösungsmittel, obwohl sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Polarität des Lösungsmittels erhöhte, wodurch der elektrophile Substitutionsmechanismus bewiesen wurde. Wegen der Schwierigkeit einer Reindarstellung des m-Kresol-sulfophthaleins mit vorzüglicher Ausbeute haben wir das Tetrabrom-m-kresol-sulfophthalein unter Anwendung von Phosphorpenoxyd als Katalysator, durch Bromieren des ungereinigten m-Kresol-sulfophthaleins in wässriger Lösung und darauffolgender Reinigung mittels Extraktion hergestellt. Bei der Abtrennung von den Harzen haben wir die auffallenden Unterschiede in der Acidität des Bromkresolgrüns und der Harzprodukte vorteilhaft angewendet. Bei der wässrig-alkalischen Extraktion der das Harz und das Bromkresolgrün enthaltenden Chloroformlösung geht das letztere — als stärkere Säure — bei niedrigerem pH in die wässrig-alkalische Phase über. Aus der alkalischen Lösung ist dann das Bromkresolgrün durch Ausfällen mit Salzsäure in reiner Form zu erhalten.

### *Experimenteller Teil*

18,4 g (0,1 Mol) o-Sulfo-benzoesäureanhydrid und 23 ml (24 g, 0,22 Mol) m-Kresol wurden in einem mit Claisen-Aufsatz versehenen Kolben von 300 ml Inhalt gegeben, mit einem KPG-Rührer gerührt und das Gemisch bei 108°C gehalten (die äußere Temperatur von 108°C wurde durch Kochen einer gesättigten NaCl Lösung gesichert). In kleinen Anteilen setzte man dem Gemisch binnen etwa 20 Minuten 15 g Phosphorpenoxyd hinzu, worauf eine Rotfärbung und ein Eindichten eintritt. Es wurde noch eine halbe Stunde lang erwärmt und dann vorsichtig mit 150 ml Wasser versetzt. Wegen der Anwesenheit des Phosphorpenoxyds tritt eine heftige Erwärmung ein. Die wässrige Lösung wurde weiter gekocht und 20 ml einer Eisessiglösung, die 10 ml Brom enthält, tropfenweise hinzugefügt. Inzwischen mußte kontrolliert werden, ob die Bromierung in entsprechender Weise stattgefunden hat. (Man nahm 1 ml Emulsion heraus und verdünnte sie mit Wasser. Tritt auf Säurezusatz Rotfärbung ein, so mußte die Bromierung fortgesetzt werden; war die Lösung gelb, so war kein m-Kresol-purpur mehr vorhanden und die Bromie-

rung war als beendet zu betrachten. Überbromierung vermindert die Ausbeute!) Nun wurde die Emulsion abgekühlt und das Tetrabrom-*m*-kresol-sulfophthalein dreimal mit je 100 ml Chloroform aus der sauren Lösung extrahiert. Die Chloroformextrakte wurden vereint und unter Schütteln mit 10%-igem NaOH bis zum Auftreten blaugrüner Farbe alkalisiert. (Die Trennung von den Harzen beruht — wie bereits erwähnt — auf den verschiedenen Aciditäten, weshalb das Bromkresolgrün schon bei niedrigerem pH in die wässrig-alkalische Phase übergeht. Um aber eine möglichst einwandfreie Extraktion der Substanz zu erreichen, ist eine erste alkalische Grenze erforderlich.) Die Chloroformlösung wurde mit 100 ml Wasser versetzt und gut durchgeschüttelt, worauf der Farbstoff in die alkalisch-wässrige Phase überging. Diese wurde im Scheidetrichter von der unteren Chloroformschicht abgetrennt und die dunkelgrüne Lösung mit 3.N Salzsäure vorsichtig angesäuert, wobei darauf zu achten ist, daß der Farbstoff nicht als Öl austrete. Der dekantierte Niederschlag wurde achtmal mit je 50 ml Chloroform extrahiert und dann zur Trockene eingeeengt. Auf diese Weise wurden 3,5 g blaßrosafarbigen Tetrabrom-*m*-kresol-sulfophthaleins erhalten. Bleibt die Substanz nicht in fester Form zurück, so kann sie mittels Kühlung und Rühren mit einem Glasstab zur Kristallisation gebracht werden. Die bei der alkalischen Ausfällung erhaltene, zuerst abgetrennte Chloroformfraktion wird im Vakuum eingedampft; das so entstandene Produkt enthält noch beträchtliche Mengen *m*-Kresolpurpurs. Es wird auf ähnliche Weise — unter Verwendung von 2,15 ml Brom — erneut bromiert. Dabei gibt man auch von den Lösungsmitteln proportional geringere Mengen zu, worauf 1 g Farbstoff von ähnlichem Reinheitsgrade wie der erste entsteht.

Gesamtausbeute 4,5 g, aus Eisessig umkristallisierbar.

Analyse:  $C_{21}H_{14}O_5Br_4S$  berechnet: Br 45,72

Mol.-Gew.: 697,83 gefunden: Br 45,60

\* \* \*

Die Untersuchung dieses Themas wurde von den Budapester Feinchemikalien-Werken unterstützt. Die Verfasser sprechen Frau K. LAKOS—LÁNG für die Durchführung der Analysen ihren aufrichtigen Dank aus.

#### Literatur

- [1] Bayer, A.: Annalen 202, 36 (1880).
- [2] Copisarow, M.: J. Chem. Soc. 117, 209 (1920).
- [3] Blicke, F. F. et al.: a) J. Amer. Chem. Soc. 51, 1865 (1929).  
b) Ibid. 54, 1446 (1932).  
c) Ibid. 54, 1465 (1932).  
d) Ibid. 56, 923 (1934).
- [4] Orndorff, W. R. et al.: a) J. Amer. Chem. Soc. 46, 2483 (1924).  
b) Ibid. 48, 283 (1926).
- [5] Anschütz, R., E. Molineus: Annalen 415, 53 (1918).
- [6] Orndorff, W. R., A. C. Purdy: J. Amer. Chem. Soc. 48, 2212 (1926).
- [7] Cohen, J. B.: Publ. Health Repts. 38, 199 (1923).
- [8] Orndorff, W. R., F. W. Sherwood: J. Amer. Chem. Soc. 45, 486 (1923).
- [9] Orndorff, W. R., R. S. Vase: J. Amer. Chem. Soc. 46, 1896 (1924).
- [10] Orndorff, W. R., R. T. K. Cornwell: J. Amer. Chem. Soc. 48, 981 (1926).

## INDEX

<i>J. I. Horváth</i> : Classical Theory of Physical Fields of Second Kind in General Spaces	3
<i>I. Ketskeméty</i> : Bestimmung der relativen Fluoreszenzintensität und Fluoreszenzausbeute durch Polarisationsmessungen	18
<i>I. Ketskeméty, N. Marek und B. Sárkány</i> : Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Absorptions- und Polarisationspektrum einer fluoreszierenden Morinverbindung	21
<i>L. Combay, J. Gyulai und I. Hevesi</i> : Herstellung von gepreßten Photoelementen aus CdS-Pulver	30
<i>M. T. Elek, J. Császár und T. Huszka</i> : Paper Chromatography of Amino Acid-Copper(II) Complexes	35
<i>P. Huhn und F. Márta</i> : On the Meaning of the Influencing Factor of the Homogeneous Chain Catalysis and Inhibition	38
<i>P. Huhn und M. T. Beck</i> : Einige rechnerische Überlegungen hinsichtlich sukzessiver Gleichgewichte	45
<i>M. T. Beck und I. Bárdi</i> : The Reduction of Cr(VI) by Different Reducing Agents	54
<i>M. T. Beck und S. Görög</i> : Determination of Complex Stability Constant from Catalytic Activity	59
<i>B. Matkovic und Ö. Kovács</i> : Chromatographische Trennung von Isomeren 3-Granatanolen	66
<i>B. Matkovic, K. Árnoki und Gy. Németh</i> : Über die Isolierung von Porphyrin-Methylestern aus Knöllchen von <i>Lupinus luteus</i>	69
<i>F. Sirokmán und L. Czóvös</i> : Eine neue Synthese des Tetrabrom-m-Kresol-Sulfophthaleins	73



TOMI PRIORES:

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
” ” ” ” ”	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
” ” ” ” ”	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
” ” ” ” ”	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series,	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1953.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
” ” ” ” ”	Tom. III,	Fasc. 1—4,	1957.

A kiadásért felelős: Budó Ágoston  
1958

A kézirat nyomdába érkezett: 1958. április. Megjelenés: 1958. július

Példányszám: 500

Ábrák száma: 21

Terjedelem: 6,75 (A/5) ív

Készült kézi szedésessel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 Á szabványok szerint

Szegedi Nyomda Vállalat 58—1568

F. v.: Vincze György