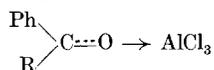


Quant à la fréquence de la vibration oxygène-aluminium, elle n'est pas exactement connue; on la place généralement dans le domaine de 600 à 700 cm^{-1} ¹⁾. Le tableau 2 montre des fréquences nouvelles des quatre dérivés de l'aluminium pour des valeurs un peu supérieures. Il en est de même pour les complexes des cétones que nous avons étudiés, mais le grand nombre de fréquences d'absorption des halogénures d'aluminium eux-mêmes empêche toute attribution précise.

RÉSUMÉ.

Notre étude des complexes entre halogénures d'aluminium et acétophénone et benzophénone au moyen du spectre infrarouge montre que c'est essentiellement la liaison carbonyle qui est modifiée, dans le sens d'un affaiblissement du caractère de double liaison. Leur structure pourrait donc bien être formulée symboliquement ²⁾ par un schéma tel que



Nous exprimons notre reconnaissance à M. le Professeur *E. Briner*, qui nous a aidé de ses conseils et qui a mis à notre disposition l'appareillage nécessaire aux recherches.

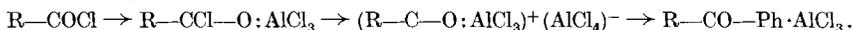
Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève.

148. Etude du spectre infrarouge de complexes formés par les halogénures d'aluminium. II. Complexes des chlorure et bromure de benzoyle et des anhydrides maléique et phtalique; variation du spectre au cours de la synthèse cétonique de *Friedel et Crafts*

par *Ivar Cooke*, *Bernard P. Susz*, et *Charles Herschmann*.

(27 IV 54)

On admet souvent que lors de la synthèse cétonique de *Friedel & Crafts* il se produit successivement les transformations suivantes ³⁾:



Dans de récents travaux, on tend à supposer que l'ion carbonium n'est pas séparé de l'anion par une grande distance et qu'il n'existe que

¹⁾ La liaison Al—N des complexes de AlCl_3 et des amines donne, en effet *Raman*, une fréquence située vers 652—699 cm^{-1} d'après *J. Goubeau & H. Siebert*, *Z. anorg. Ch.* **261**, 63 (1950).

²⁾ Ce qui s'accorde avec les forts moments dipolaires de liaison calculés par *H. Ulich & W. Nespital* (*Z. El. Ch.* **37**, 559 (1931)) et les chaleurs de liaison mesurées par *M. Dilke, D. Eley & M. Sheppard* (*Trans. Faraday Soc.* **46**, 261 (1950)).

³⁾ *W. Dilthey*, *B.* **71**, 1350 (1938); *G. Hesse*, *Angew. Ch.* **62**, 273 (1950).

momentanément (*Langlois, Schmerling, Brown* et coll.¹). Au cours d'une revue des réactions d'alcoylation de *Friedel et Crafts*, ces derniers auteurs estiment qu'un mécanisme basé sur l'intermédiaire des ions carbonium ne suffit pas à en expliquer toutes les particularités.

Une première recherche nous a montré que la liaison carbonyle des cétones aromatiques est fortement perturbée par l'addition des halogénures d'aluminium à ces composés²). Nous complétons cette recherche par l'étude des complexes des chlorure et bromure de benzoyle, ainsi que par celle de l'évolution de ces spectres lors de la synthèse cétonique. En complément, nous donnons les spectres infrarouges des systèmes formés par les anhydrides maléique et phtalique avec les halogénures d'aluminium.

*Kronberg*³) avait attribué au complexe du chlorure de benzoyle la structure $\text{Ph}-\text{CCl}_2-\text{O}-\text{AlCl}_2$. Comme cela avait été le cas pour les cétones, la présente étude contredit cette hypothèse.

L'existence de complexes définis entre les halogénures d'Al et les halogénures d'acide a été prouvée par *Menschutkin*⁴) et postulée par *Groggins*⁵) pour l'anhydride phtalique.

Partie expérimentale.

Le dispositif expérimental et la méthode de travail ont été les mêmes que dans la précédente étude. On trouvera dans la Thèse de *I. Cooke*⁶) les constantes physiques des composés utilisés ainsi que la liste complète des fréquences de vibration observées entre 5 et 20 μ , dont nous ne donnons ici que des extraits.

Les abréviations suivantes ont été adoptées:

B	1 mole benzophénone		
C	1 mole chlorure de benzoyle	nc	n moles AlCl_3 monomère
D	1 mole bromure de benzoyle	nb	n moles AlBr_3 monomère
M	1 mole anhydride maléique		
P	1 mole anhydride phtalique		

P2,5c désigne donc le système obtenu par le mélange $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3 + 2,5 \text{ AlCl}_3$.

Les tableaux 1 et 2 indiquent les fréquences dont les modifications sont les plus caractéristiques des complexes, dans les régions des spectres où se placent les vibrations de valence et de déformation des doubles liaisons. Les spectres des halogénures de benzoyle et de l'anhydride maléique sont en bon accord avec les spectres *Raman* et infrarouges déterminés par d'autres auteurs⁷). Il faut cependant retenir la fréquence 1691 cm^{-1} du bromure de benzoyle, discutée dans la suite. Notre spectre de l'anhydride phtalique (F. 131^o)

¹) *G. E. Langlois*, Ind. Eng. Chem. **45**, 1470 (1953); *L. Schmerling*, ibid. 1447 (en particulier p. 1454); *H. Brown, H. Pearsall, L. Eddy, W. Wallace, M. Grayson & K. Le Roi Nelson*, ibid. 1462.

²) *B. P. Susz & I. Cooke*, Helv. **37**, 1273 (1954).

³) *H. Kronberg*, J. pr. [2] **61**, 494 (1900).

⁴) *B. N. Menschutkin*, ж. **42**, 1310 (1910); *J. Chim. phys.* **9**, 558 (1911).

⁵) Voir *C. A. Thomas*, Anhydrous Aluminium Chloride in organic Chemistry, New York 1941, p. 518.

⁶) Thèse de *Ivar Cooke* (alias *Cucka*), Genève 1954. Communication préliminaire: Arch. Sci. **5**, 262 (1952).

⁷) *P. ex. K. W. F. Kohlrausch*, Ramanspektren, Leipzig 1943.

diffère quelque peu de ceux de *Randall* et coll.¹⁾ et de *Barnes* et coll.²⁾, mais correspond assez bien avec le spectre *Raman* de *Kahovec & Kohlrausch*³⁾. Les indications concernant l'intensité relative des fréquences (de faible (f) à moyenne (m) et à forte (F)) doivent être appréciées en tenant compte éventuellement de l'appauvrissement en dérivé organique des complexes polymoléculaires. Dans la plupart des cas la technique de dispersion dans l'huile de paraffine des complexes solides ou visqueux s'est montrée la meilleure, contribuant à protéger de l'humidité atmosphérique les substances en expérience. Une bande d'absorption au contour élargi est désignée par l, un épaulement par sh (side-hill).

Tableau 1.

Complexes des halogénures de benzoyle.

C	C1c	C2c	C1b	C2b	D	D1c	D2c	D1b	D2b
1783 F	—	1767 ff	1771 ff	—	1763 F	—	1771 ff	—	—
1732 mF	1710 mF	1707 m	—	—	1691 m	1715 mF	1707 m	—	—
1590 m	1590 m	1593 m	1610 m	1593 m	1590 mF	1590 F	1590 Fsh	1594msh	1593 sh
1580 m	—	—	—	—	1578 mF	—	—	—	—
—	1548 F	1551 F	1540 mF	1540 mF	—	1525 F	1545 F	1540 mF	1540 F
1250 f	1255 m	1255 ml	1257 m	1250 m	1255 f	1255 f	1253 F	1242 m	1250 F
1203 F	1210 m	1225 m	—	1225 f	1191 F	1202 m	1202 mf	—	—
1175 F	1175 m	1184 m	1170 m	1175 m	1165 F	1173 m	1180 mF	1175 m	1179 mF

Tableau 2.

Complexes des anhydrides maléique et phtalique.

M	M1c	M3c	M1b	M3b	P	P1c	P2, 5c	P1b	P2, 5b
1850 mF	1865 mF	1875 m	1867 mf	1867 mF	1840 F	1865 mF	1865 mf	1870 m	1871 m
1775 Fl	—	—	1764 m	1770 m	1784 mF	—	—	—	—
1690 f	1693 F	1690 mF	—	—	1750 mF	1759 m	1775 m	—	—
					—	1691 m	1680 F	—	—
1620 f	1605 F	1605 m	1608 F	1604 F	—	—	1609 f	1606 m	1605 ml
1580 m					1595 m	1993 m	1582 f	—	—
					1575 sh	1568 m	1565 mF	1567 m	1567 F
					1520 mF	—	1530 mF	1534 m	1576 F
					—	1507 m	1502 F	1504 m	1534 F
—	1335 m	1345 mf	non observé		1288 f	1299 fm	1303 m	non observé	
1290 mF	1299 m	1299 m			—	1277 m	1280 mF		
1263 m	1260 mf	1260 mf			1257 F	1259 m	—		
1240 F	—	—			1244 mf	1244 f	—		
					1208 mf	1208 f	—		

¹⁾ *H. M. Randall, N. Fuson, R. G. Fowler & J. R. Dangle*, *Infrared Determination of Organic Structures*, New York 1949.

²⁾ *R. B. Barnes, R. C. Gore, U. Liddel & van Z. Williams*, *Infrared Spectroscopy*, New York 1944.

³⁾ *L. Kahovec & K. W. F. Kohlrausch*, *Z. El. Ch.* **43**, 285 (1937).

Nous avons aussi étudié en fonction du temps la variation des complexes des halogénures de benzoyle et de la benzophénone, en solution benzénique, pour nous placer dans le cas précis de la synthèse cétonique.

La figure 1 représente graphiquement, dans sa partie supérieure, la transformation d'une solution de benzophénone (B) et de Al_2Cl_6 , dans sa partie inférieure celle de la solution correspondante de chlorure de benzoyle (C), entre 5,5 et 10 μ (épaisseur 50 μ , en cellule scellée, optique de NaCl), avec les caractéristiques suivantes:

- B — Solution de 10 g B dans 200 cm³ de benzène,
- 1h — Solution de 20 g B et 14,7 g Al_2Cl_6 dans 200 cm³ de benzène, après 1 heure à 25°,
- 3h — Même solution, après deux heures à 25° et 1 heure à 50°,
- 5h — Même solution, après 2 heures à 25°, trois heures à 50° et addition de 2 g supplémentaires de Al_2Cl_6 ,
- Blc — Complexe (fondu) formé par fusion simple des constituants,
- C — Solution de 20 cm³ C dans 200 cm³ de benzène,
- 1h' — Même solution additionnée de 23,11 g Al_2Cl_6 , après 1 h. à 25°,
- 2h' — Même solution, après 2 h. à 25°,
- 3h' — Même solution, après 3 h. à 25°,
- 4h' — Même solution, après 3 h. à 25° et 1 h. à 50°,
- 5h' — Même solution, après 3 h. à 25° et 2 h. à 50°,
- 6h' — Même solution, après 3 h. à 25°, 3 h. à 50° et addition de 1 g Al_2Cl_6 ,
- Clc — Complexe (fondu) formé par fusion simple des constituants.

Les hachures obliques figurent une région du spectre où plusieurs fréquences intenses s'additionnent pour former une absorption presque continue. L'intensité est approximativement représentée par la hauteur des traits, une fréquence élargie marquée par un épaississement de leur base. Les vibrations du dissolvant (benzène) sont désignées par le symbole \emptyset . Elles coïncident parfois avec des fréquences propres aux composés étudiés.

Dans la figure 2 est représentée de la même manière la transformation d'une solution de chlorure de benzoyle et de Al_2Cl_6 dans le benzène, entre 8,5 et 18 μ (épaisseur 100 μ , en cellule scellée, optique de KBr), avec les caractéristiques suivantes:

- C — Solution de 20 cm³ C dans 200 cm³ de benzène,
- 1h'' — Solution de 20 cm³ C et 23,11 g Al_2Cl_6 dans 200 cm³ de benzène, après une heure à 25°,
- 3h'' — Même solution, après 3 h. à 25°,
- 18h'' — Même solution, après 18 h. à 25°,
- 22h'' — Même solution, après 18 h. à 25° et 4 h. à 45°, addition de 1 g Al_2Cl_6 ,
- Blc — Complexe (fondu) de la benzophénone, formé par fusion simple,
- Clc — Complexe (fondu) du chlorure de benzoyle, formé par fusion simple.

Il est évident que les fréquences des complexes en solution et des complexes obtenus par fusion ne peuvent correspondre exactement, puisque leurs épaisseurs, leur état physique et leur mode d'étude ne sont pas identiques. L'inspection des figures montre bien cependant leur existence en solution benzénique.

Interprétation des résultats.

La discussion se rattache étroitement à celle des complexes des cétones aromatiques étudiés dans la note précédente, car elle donne la même conclusion: c'est la liaison carbonyle qui est la plus modifiée par l'addition des halogénures d'aluminium.

1. Halogénures de benzoyle.

Vibrations de la liaison carbonyle. La différence la plus remarquable entre les spectres des halogénures et de leurs complexes est la disparition de la fréquence du carbonyle libre ν (C=O) à 1783 et à

1763 cm^{-1} , qui prouve de nouveau que l'attaque se produit sur l'atome d'oxygène. Il apparaît alors une fréquence nouvelle et intense, située à 1548 pour Clc et à 1540 pour Dlb (tableau 1). Elle correspond à la fréquence de valeur voisine trouvée chez les complexes des cétones et attribuée à l'absorption de la liaison carbonyle «perturbée» $\nu(\text{C}=\text{O})$. Les abaissements par rapport à la fréquence normale sont ici de 223 et de 235 cm^{-1} . L'élévation de la fréquence du carbonyle qui avait été causée par la présence de l'atome d'halogène du chlorure d'acide est donc en grande partie détruite.

La fréquence 1732 mF du chlorure de benzoyle est généralement attribuée à l'association de deux molécules par une liaison hydrogène entre le noyau benzénique et le carbonyle, favorisée par la valeur de l'affinité électronique de l'atome de chlore¹⁾. Cette fréquence se modifie ou disparaît dans les complexes. Dans le spectre du bromure de benzoyle, nous avons également trouvé une fréquence située à 1691 m, dont le coefficient d'extinction vaut environ les 40 % de celui de la fréquence 1763 et qui est donc moins importante que la fréquence correspondante du chlorure de benzoyle. Bien que cette fréquence n'ait pas été trouvée dans l'effet *Raman*, il semble que l'affinité électronique du brome permette de lui donner la même attribution qu'à 1732. Elle subit les mêmes variations dans les complexes que la fréquence 1732 du chlorure.

On voit donc de nouveau que les vibrations de valence de la liaison carbonyle sont abaissées. Dans la région des vibrations de déformation, il se manifeste des variations d'intensité ou des fréquences nouvelles. En particulier, la fréquence ω_3 , spécialement sensible aux influences constitutives et située à 1203 (C) et à 1191 (D), est fortement affaiblie ou déplacée (tableau 1), comme pour les complexes des cétones.

On remarque d'ailleurs une ressemblance des spectres pour les complexes monomoléculaires, d'une part (Clc, Clb, Dlc et Dlb), et pour les dimoléculaires, d'autre part, lorsqu'on examine l'ensemble des fréquences. Cette observation pourrait présenter un certain intérêt, car elle est compatible avec l'hypothèse de *Dilthey*, rappelée dans l'introduction, de la formation successive de deux complexes. Le second, ionisé, présenterait principalement une disparition de la liaison C-Cl, mais il est évident que l'ensemble du spectre en serait affecté.

Vibrations du radical phényle. A l'exception des fréquences citées plus haut et du doublet vers 1600 cm^{-1} , l'ensemble des fréquences caractéristiques du radical phényle monosubstitué ne montre pas de variation significative. Le tableau 1 montre de nouveau une simplification des fréquences $\omega_{7,8}$: les conclusions sont les mêmes que pour les cétones aromatiques.

¹⁾ L. Kahovec & K. W. F. Kohlrausch, Z. physikal. Ch. **38**, 96, 119 (1937); E. Herz, L. Kahovec & K. W. F. Kohlrausch, Sitzungsber. der Akad. der Wiss. in Wien [IIb] **152**, 65 (1943).

Vibrations des atomes d'halogène. Contrairement au cas des cétones, les complexes des halogénures d'acide ne présentent pas toujours les mêmes modifications en présence de chlorure ou de bromure d'aluminium. Nous pensons devoir attribuer ce fait à la possibilité d'échange entre atomes d'halogène fixés au carbonyle et à l'aluminium¹⁾.

Nous ne pouvons malheureusement donner d'interprétation significative dans la région inférieure à 10 μ , où se rencontrent les fondamentales et une partie des harmoniques et combinaisons des fréquences Al–O, Al-halogène et C-halogène. Les complexes présentent des fréquences voisines de celles des halogénures d'aluminium libres, mais la complication des spectres devient grande et l'on ne peut descendre avec l'appareillage infrarouge au-delà de 450 cm^{-1} .

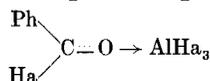
La formule de structure proposée par *Kronberg* ne sera pas retenue, puisque les complexes des chlorures d'acide possèdent une liaison carbone-oxygène différente de celle des alcoolates d'aluminium étudiés dans la note précédente, qui ne présentent pas de fréquences voisines de 1540 cm^{-1} .

En résumé, on a donc trouvé pour divers types de liaison carbonyle «perturbées» les abaissements suivants par rapport à la fréquence correspondante du carbonyle libre²⁾:

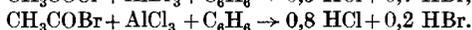
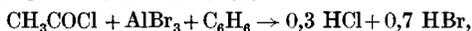
Tableau 3.
Fréquences carbonyle «perturbées».

Composés	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Abaissement
Malonate d'éthyle Aluminé	1620 cm^{-1}	116 cm^{-1}
Complexe B1c de la benzophénone	1520	125
Complexe Alc de l'acétophénone	1555	130
Acétylacétonate de Al	1590	133
Ion carboxylique	1550 env.	150 env.
Complexe D1b du bromure de benzoyle	1540	223
Complexe C1c du chlorure de benzoyle	1548	235

Les complexes monomoléculaires des halogénures d'acide pourraient donc se formuler symboliquement par un schéma tel que :



¹⁾ *J. F. Norris & J. Ed. Wood*, Am. Soc. **62**, 1428 (1940), ont étudié un échange de même nature dans les réactions suivantes :



Voir aussi *M. Blau & J. Willard*, Am. Soc. **73**, 442 (1951); Report, Ind. Eng. Chem. **44**, 13A (mai 1952).

²⁾ En y comprenant les résultats de la note précédente et en accord pour l'acétylacétonate et le malonate avec des résultats de *Duval, Freymann & Lecomte* et de *Kahovec & Kohlrusch*.

2. Synthèse cétonique.

L'examen des figures 1 et 2, en tenant compte de la remarque finale de la partie expérimentale, montre bien que les complexes se forment aussi en solution benzénique. On remarquera, par exemple, la disparition progressive au cours du temps de la vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ de la benzophénone (B, 1667 cm^{-1}) et du chlorure de benzoyle (C, 1732 cm^{-1}) ainsi que de la vibration ω_3 (B, 1280 et C, 1203). La complexité des spectres ne permet pas de constater l'apparition de $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$, mais celles de quelques autres fréquences des complexes. Citons, par exemple, pour la benzophénone 1340 , 1300 , etc. et pour le chlorure de benzoyle l'augmentation d'intensité de 1255 , la présence de 892 F et de 945 m .

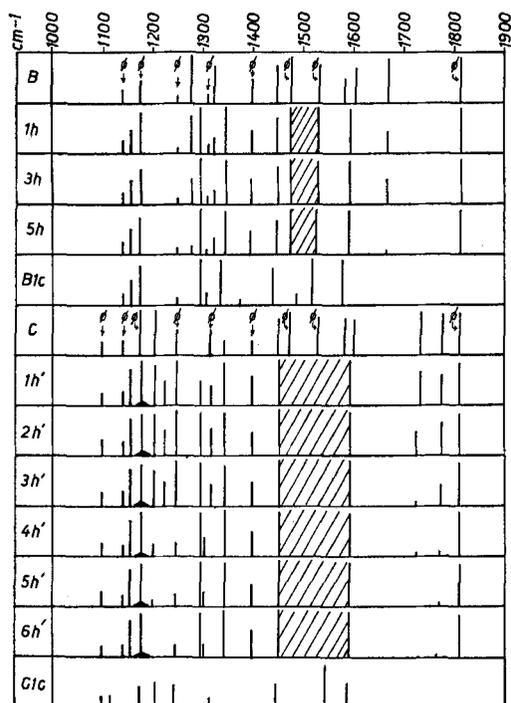


Fig. 1.

Mais les figures 1 et 2 ont surtout l'intérêt de montrer comment, au cours du temps, le complexe B1c de la benzophénone se forme à partir de celui du chlorure de benzoyle, Clc, en particulier lorsque la vitesse de réaction est augmentée par l'élévation de la température (spectres 3 h.' et 18 h.''). Par exemple, par addition de AlCl_3 à la solution de chlorure de benzoyle dans le benzène, la fréquence 1250 subit une augmentation de l'intensité qui subsiste même après 3 heures à 25° (spectres 1 h.', 2h.' et 3h.'). Cependant, en élevant la température à 50° ,

cette même bande diminue considérablement (spectres 4 h., 5 h. et 6 h.). D'autre part, les fréquences voisines de 1320 et 1225, dont la seconde est caractéristique du complexe Clc et dont la première se retrouve aussi bien dans le chlorure de benzoyle pur que dans son complexe, sont déplacées après l'élévation de température (spectres 3 h. et 4 h.). La fréquence d'intensité moyenne à 1320 devient l'épaulement à 1310, montrant le passage de Clc à Blc. La seconde fréquence 1225 de Clc disparaît, conformément au fait que le complexe Blc ne la possède pas dans son spectre.

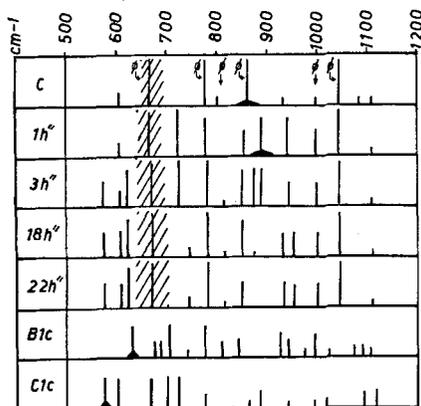


Fig. 2.

Cette étude montre donc que dans les grandes lignes la synthèse cétonique se poursuit conformément au mécanisme de Böseken¹⁾ par deux réactions successives:

1. $\text{PhCOCl} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{PhCClO}:\text{AlCl}_3$ (Complexe Clc),
2. $\text{PhCClO}:\text{AlCl}_3 + \text{PhH} \rightarrow (\text{PhCOPh}):\text{AlCl}_3 + \text{HCl}$ (Complexe Blc).

La troisième réaction, la décomposition par la glace du complexe Blc, forme la benzophénone. Pour les diverses raisons indiquées dans l'introduction et au cours de la discussion des spectres des complexes, la présence d'un complexe ionisé n'a pas été observée.

3. Complexes des anhydrides maléique et phtalique.

Dans le domaine attribué aux doubles liaisons, le spectre infrarouge des anhydrides présente deux larges bandes d'absorption répondant à l'existence de deux fonctions carbonyle. Pour nos anhydrides cycliques, ces fréquences ν (C=O) sont situées vers 1850 mF et 1780 F (tableau 2).

L'addition des halogénures d'aluminium provoque dans cette même région spectrale d'importantes modifications des fréquences, produisant une absorption d'analyse difficile, demandant une décom-

¹⁾ J. Böseken, R. 19, 19 (1900).

position graphique de la courbe d'absorption en ses principales composantes. A cette complication s'ajoute, sans qu'il soit a priori certain qu'il se forme des complexes définis, la possibilité d'addition successive de deux moles des halogénures. Dans les synthèses de l'acide benzoylbenzoïque à partir de l'anhydride phtalique et de l'acide benzoylacrylique à partir de l'anhydride maléique, on utilise au moins deux moles AlCl_3 monomère pour obtenir de bons rendements. L'équilibre entre différents complexes pourrait alors expliquer la complication observée.

Le tableau 2 montre qu'avec le chlorure et le bromure d'Al, la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ la plus élevée se déplace vers 1870 cm^{-1} comme si l'un des carbonyles demeurait libre. L'autre fréquence s'affaiblit ou disparaît. Pour l'anhydride phtalique, on observe alors plusieurs vibrations nouvelles, de fréquences plus basses, voisines de celles qui ont été trouvées pour les autres complexes étudiés plus haut, vers $1500\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$. Pour l'anhydride maléique, la situation est moins claire: c'est vers 1605 cm^{-1} qu'apparaît une forte augmentation de l'intensité, mais elle peut être diversément interprétée.

En présence du chlorure de Al, disparaissent également 1257 F (anhydride phtalique) et 1240 F (anhydride maléique), précisément dans la région où *Gore & Colthup*¹⁾ placent une absorption caractéristique des anhydrides cycliques. La perturbation notée plus haut se marque donc de nouveau et il n'est pas surprenant de voir, comme dans le cas des cétones et des halogénures d'acide, des fréquences nouvelles ou déplacées 1280 et 1340 .

L'absorption de la fréquence $\nu(\text{C}=\text{C})$ conjuguée de l'anhydride maléique (1850 m) n'est pas très intense, ce qui est normal pour une molécule possédant vraisemblablement un plan de symétrie à travers cette liaison. Elle se renforce en présence de chlorure de Al, s'élevant quelque peu (1606 F) comme si la conjugaison avait diminué par la perturbation de la liaison $\text{C}=\text{O}$. Son intensité peut provenir de l'abaissement de la symétrie due à l'addition d'une mole AlCl_3 ou AlBr_3 , mais il est aussi possible de penser qu'il y a superposition de $\nu(\text{C}=\text{C})$ avec une fréquence $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ perturbée. Les fréquences benzéniques de l'anhydride phtalique sont peu modifiées, sauf l'affaiblissement très marqué de 1257 cm^{-1} cité plus haut (il semble bien que cette fréquence est ω_3 des orthodérivés benzéniques²⁾, toujours modifiée dans les complexes des cétones et des chlorures d'acide) et une tendance à la simplification de $\omega_{7,8}$.

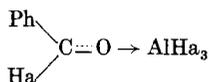
D'après ce qui a été observé pour les autres composés étudiés, ces remarques conduisent raisonnablement à l'hypothèse de la formation modérée de complexes de ces anhydrides, particulièrement de celui de l'anhydride phtalique.

¹⁾ *R. C. Gore & N. B. Colthup*, J. opt. Soc. Amer., juin 1950.

²⁾ *K. W. F. Kohlrausch*, Sitzungsber. der Akad. der Wiss. in Wien [IIb] **155**, 249 (1946).

RÉSUMÉ.

Le spectre infrarouge des complexes monomoléculaires des chlorure et bromure de benzoyle et des halogénures de Al présente une liaison carbonyle perturbée qui permet de leur attribuer la formule de structure symbolique



Ces complexes se forment aussi en solution benzénique et le spectre infrarouge permet de vérifier pendant la synthèse cétonique le passage de $\text{PhCCl}-\text{O}:\text{AlCl}_3$ à $\text{Ph}_2\text{CO}:\text{AlCl}_3$.

L'anhydride phtalique et probablement l'anhydride maléique, paraissent bien, d'après leur spectre infrarouge, former des complexes avec les halogénures de Al.

Nous tenons à exprimer notre reconnaissance à Monsieur le Professeur *E. Briner*, qui nous a aidé de ses conseils et qui a mis à notre disposition l'appareillage nécessaire aux recherches.

Laboratoire de Chimie technique, théorique et d'Electrochimie
de l'Université de Genève.

149. Über die Normalpotentiale des Quecksilbers und die Disproportionierung: $2 \text{Hg}^I \rightleftharpoons \text{Hg}^0 + \text{Hg}^{II}$

von G. Schwarzenbach und G. Anderegg.

(27. IV. 54.)

Wie wir in einem folgenden Artikel zeigen werden, kann man mit Quecksilberelektroden nicht nur die Komplexe von Hg, sondern auch diejenigen anderer Metalle untersuchen. Das in die Berechnung für die Komplexbildungskonstanten eingehende Bestimmungsstück ist dabei die Konzentration $[\text{Hg}^{+2}]$ des nicht komplex gebundenen Kations, welches aus dem Potential einer Quecksilberelektrode **E** nach Gleichung (1) erhalten wird.

$$E = \Pi_2 + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log [\text{Hg}^{+2}] + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log f'' = \Pi_2^c + \frac{1}{2} \cdot s \cdot \log [\text{Hg}^{+2}], \quad (1)$$

wobei $s = 2,3026 \cdot \text{RT}/F$.

Wenn man in einem Lösungsmittel konstanter ionaler Stärke arbeitet, so bestimmt man zweckmässigerweise Π_2^c (zusammen mit eventuell auftretenden Flüssigkeitspotentialen) durch Eichmessungen mit Lösungen von bekannter Quecksilberkonzentration. Das Quecksilber dieser Eichlösungen geht dabei im Kontakt mit dem flüssigen Metall aber zum grossen Teil in die I-wertige Form über:

