

2. táblázat

Forralási idő, perc	5	15	30	60
Kinyert anyag, g	0,59	0,58	0,57	0,62
Olvadáspont, C°	79—80	106	115	119
Az anyag 1 g-ját által vett H ₂ , ml	127	79,2	nem hidrogé- neztük	

(A kotarnon-anil 90 C°-on olvad és 1 g-ját 159 ml hidrogént vesz fel; az 1-etoxi-2-fenil-nor-hidrokotarnin 121 C°-on olvad és 1 g-ját 73 ml hidrogént vesz fel.)

Dihidrokoarnon-anil reakciója lúgos alkohollal

1,04 g (0,005 mol) dihidrokoarnonból és 0,47 ml (0,005 mol) anilinból készített Schiff-bázist 10 ml etanolban 0,1 ml 60%-os kálium jelenlétében 5 percen át forraltuk. Az oldatot hidrogénező kacsába szívatjuk és csontszén palládium katalizátor jelenlétében hidrogénnel rázatjuk; két órai ráztatás alatt sem vesz fel mérhető mennyiségű hidrogént.

Kotarnon-metilimin reakciója lúgos alkoholban

0,55 g (0,005 mol) kotarnon-metilimint 10 ml etilalkoholban 0,1 ml 50%-os kálium jelenlétében vízfürdőn 5 percig forraltuk; a lehűtött reakciókeverék csontszén Pd-katalizátor jelenlétében 0,00251 mol H₂-t fogyasztott.

Köszönetet mondunk Kolonits Pál vegyészmérnöknek és Vadász György vegyésztechnikusnak a kísérletek elvégzésében nyújtott értékes segítségért, a M. Tud. Akadémiának munkánk támogatásáért és az Alkaloida Vegyészeti Gyárnak a kísérletekhez szükséges kotarnin rendelkezésre bocsátásáért.

Összefoglalás

Kotarnon (2-vinil-4,5-metiléndioxi-6-metoxibenzaldehyd) és anilin, valamint kotarnon-anil (I) lúgos alkoholban történő forralásakor a reakciókeverékből különböző időpontokban kivett próbák

H₂-fogyasztását vizsgáltuk annak eldöntése céljából, hogy a kétféle reakciótermék: a Schiff-bázis (I), illetve az 1-es helyzetben helyettesített 1,2,3,4-tetrahidroizochinolin-származékok (II) konkurrens reakciók eredményeképpen keletkeznek-e vagy pedig I közbelső terméként szerepel-e II keletkezésénél.

A kísérleti eredmények alapján valószínűleg mind I, mind II képződésénél a geminális alkoxiamin (III) a közbelső termék, bár nem zárható ki teljesen az a lehetőség sem, hogy a II molekulák egy része közvetlenül a III-mal egyensúlyban álló I-ből keletkezik a VI átmeneti állapoton keresztül.

Eine neue Isochinolin-Ringschlußreaktion, V. Untersuchung des Reaktionsmechanismus. D. Beke, K. Harsányi und D. Korbonits

Es wurde der Wasserstoffverbrauch von dem Reaktionsgemisch zu verschiedenen Zeitpunkten entnommenen Proben, beim Erhitzen von Kotarnon (2-Vinyl-4,5-methylenedioxy-6-methoxy-benzaldehyd) mit Anilin, sowie von Kotarnon-anil (I) in alkalischer Alkohollösung, mit dem Zweck bestimmt, um zu entscheiden, ob die beiden Reaktionsprodukte: die Schiffsche Base (I), bzw. in Stellung 1 substituiertes 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin-derivat (II) als Folge zweier Konkurrenzreaktionen entstehen, oder aber I Zwischenprodukt bei der Bildung von II ist.

Auf Grund der Versuchsergebnisse ist das Zwischenprodukt bei der Bildung sowohl von I, als auch von II wahrscheinlich das geminale Alkoxiamin (III), obwohl die Möglichkeit, daß ein Teil der Molekeln von II unmittelbar aus dem mit III im Gleichgewicht stehenden I, über den Übergangszustand VI entsteht, nicht ganz auszuschließen ist.

Budapesti Műszaki Egyetem Szerves-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1959. II. 7.

Az interhalogén vegyületek halogenid komplexeinek vizsgálata

PUNGOR ERNŐ, BURGER KÁLMÁN és SCHULEK ELEMÉR

Az irodalmi adatokból^{1,2} ismeretes, hogy az interhalogén vegyületek közül a jódklór és a jódbrom halogenidtartalmú vizes oldatban halogenid komplexe alakjában van jelen. A komplex képletét JCl₂, illetve JBr₂ képlettel adják meg. A komplexben a +I kötőszámú jód a központi atom és a nagyobb elektronaffinitású klorid-, illetve bromidionok a ligandumok. A komplexekben a jód koordinációs száma az irodalmi adatok

szerint tehát kettő. A jódklór és jódbrom halogenid komplexeit Faull¹ vizsgálta behatóan. A komplexek víz—kloroform megoszlásából számította ki a disszociációs állandókat (a JCl₂-nál $6 \cdot 10^{-3}$, a JBr₂-nál $2,7 \cdot 10^{-3}$).

A jódklór klorid-komplexének létezésével magyarázható a sósavtartalmú jódklór-oldat nagy stabilitása. (A sósavra nézve 0,4 n — 0,1 n jódklór mérőoldat titere 3—4 hónap alatt sem változik³.)

¹ J. H. Faull: J. Amer. Chem. Soc., 56. 522. 1934.

² G. S. Forbes, S. W. Glass and R. M. Fuoss: J. Amer. Chem. Soc., 47. 2892. 1925.

³ A. I. Gengrinovics, F. E. Kogan, Ja. A. Fialkov: Trudi Kom. Anal. Chim., 5. 237. 1954.

A brómklórnak a jódklór illetve jódbrom halogénid komplexéhez hasonló komplexére az irodalomban nincs utalás.

Aromás vegyületek brómklórral történő bromozása során azt tapasztaltuk,⁴ hogy a sósav-tartalmú brómklóroltat (1,5—2 n sósavban 0,1 n brómklór) titere 2—3 hónap alatt legfeljebb 3—5%-kal változik. A koncentráció-csökkenés az aránylag nagy halogéntenzió következménye. Feltételeztük, hogy az oldat viszonylagos stabilitását a brómklór klorid-komplexének kialakulása okozza.

Célul tűztük ki tehát a brómklór sósavas oldatának vizsgálatát, a komplex sajátosságainak, fizikai-kémiai állandóinak megállapítását. E feladat során vizsgálat tárgyává tettük a jódklór klorid- és a jódbrom bromid-komplexeit is.

I. Vizsgálati rész

1. Ultraibolya elnyelési görbék vizsgálata

Az ultraibolya elnyelési görbéket Beckmann D. U. kvarc spektrofotométerrel vettük fel. Fényforrásként hidrogénlámpát alkalmaztunk. A vizsgálatokat 1 cm-es kvarc küvettákban végeztük.

Vizsgált oldatok:

- 0,01 n brómklóroltat 1,5 n sósavban.
 - 0,01 n brómklóroltat 0,5 n sósavban.
 - 0,01 n brómklóroltat 0,5 n nátriumkloridban.
 - 0,01 n brómklóroltat 0,2 n nátriumkloridban.
 - 0,01 n brómklóroltat n kénsavban.
 - 0,01 n brómklóroltat vizes oldata.
- A mérési görbéket az 1. ábra foglalja össze.
- 0,01 n brómklóroltat 0,2 n, 0,5 n, 1,0 n, 2,0 n, 3,0 n, 4,0 n, 5,0 n kénsavban (2. ábra).
 - 0,01 n brómklóroltat 0,6 n, 1,0 n, 1,5 n, 2,0 n, 3,0 n, 4,0 n, 5,0 n sósavban (3. ábra).

2. Redoxpotenciál mérésén alapuló vizsgálatok

Redoxpotenciál méréseinkhez Radiometer 22 elektronikus p_H -mérőt használtunk, 20×25 mm-es sima platina és telített kalomel elektródokkal.

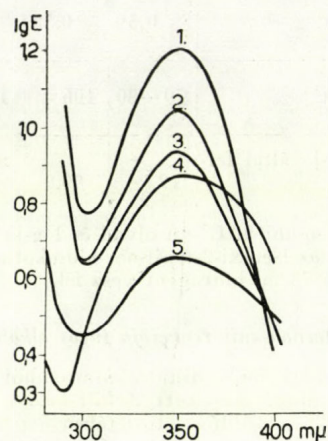
Vizsgált oldatok:

- 0,01 n brómklóroltat 0,2 n, 0,5 n, 1,0 n, 1,5 n, 2,0 n, 2,5 n, 3,0 n, 4,0 n, 5,0 n sósavban.
- 0,1 n brómklóroltat 0,6 n, 1,0 n, 1,5 n, 2,0 n, 2,5 n, 3,0 n sósavban (1. táblázat).
- 0,02 n jódklóroltat 0,2 n, 0,5 n, 1,0 n, 1,5 n, 2,0 n, 2,5 n, 3,0 n sósavban.
- 0,04 n jódklóroltat 0,2 n, 0,5 n, 1,0 n, 1,5 n, 2,0 n, 2,5 n, 3,0 n sósavban (2. táblázat).
- 0,02 n jódbrom-oidat 0,1 n, 0,5 n, 1,0 n, 1,5 n, 2,0 n, 2,5 n, 3,0 n bromid-oidatban.
- 0,04 n jódbrom-oidat 0,2 n, 0,5 n, 1,0 n, 1,5 n, 2,0 n, 2,5 n, 3,0 n bromid-oidatban (3. táblázat).

3. Tapasztalatok

1. A brómklóroltatok ultraibolya elnyelési görbéinek vizsgálata során megállapítottuk, hogy a „semleges” kémhatású — savat nem tartalmazó — brómklóroltat abszorpciós spektrumára elhúzódnó nagyon lapos „maximum” jellemző. Kén-

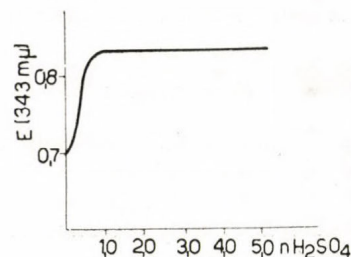
savval történő savanyítás hatására már kifejezettebb, bár még mindig eléggé lapos maximum keletkezik. Kloridionok hatására $343 \text{ m}\mu$ -nál jellegzetes „éles” maximum látható (1. ábra).



1. ábra

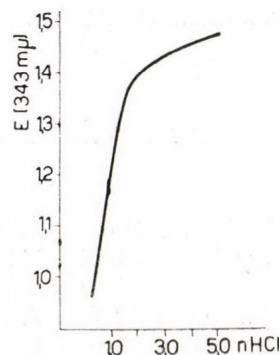
Brómklóroltatok ultraibolya elnyelési görbéi
1. 0,01 n BrCl 1,5 n HCl-ban; 2. 0,01 n BrCl 0,5 n HCl-ban,
0,5 n NaCl-ban; 3. 0,01 n BrCl 0,2 n NaCl-ban; 4. 0,01 n
BrCl n H_2SO_4 -ban; 5. 0,01 n BrCl vízben oldva

Az abszorpció mértéke a maximum helyén a kénsav-koncentrációtól nem függ (2. ábra). A kloridtartalmú brómklóroltat abszorpciós maximumának nagysága a kloridion-koncentráció emelésével nő (3. ábra).



2. ábra

A kénsav hatása a brómklór extinkciójára



3. ábra

A sósav hatása a brómklór extinkciójára

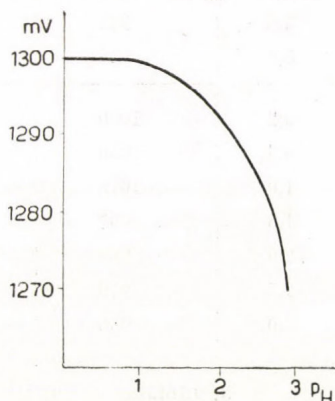
2. A brómklóroltatok redoxpotenciál mérései során azt tapasztaltuk, hogy a redoxpotenciál a klorid-koncentráció növelésével csökken (1. táblázat).

⁴ Schulek E. és Burger K.: Talanta, 1. 219. 1958.

⁵ G. Jones and B. B. Kaplan: J. Amer. Chem. Soc., 50. 1845. 1928.

Hasonló tapasztalatokat szereztünk a jódklór sósavtartalmú és jódbrom bromidtartalmú oldatai redoxpotenciáljának mérése során is. A jódklór redoxpotenciálja a sósavkoncentráció növelésével, a jódbrom redoxpotenciálja a bromidion-koncentráció növelésével csökken.

Megvizsgáltuk a kloridtartalmú brómklor-oldatok redoxpotenciáljának változását a p_H függvényében. Az eredmények azt mutatták, hogy a brómklor-oldat redoxpotenciálja nagy feleslegű azonos kloridion-koncentráció mellett a p_H változtatásával a 4. ábrán látható görbe szerint változik.



4. ábra

0,02 m brómklor-oldat redoxpotenciáljának p_H -függése

3. Egy 0,01 n brómklor-oldatot, mely sósavra nézve 0,1 n volt, elektrolízisnek vetettünk alá* oldódó anódos mozgó határfelületű átviteliszámmérő készülékben, kadmium indikátort alkalmazva. Optikai úton két határfelület elmozdulását figyeltük meg a katód irányában.

II. Elméleti következtetések

Az előzőekben leírt vizsgálatok tehát azt bizonyították, hogy a brómklor vizes oldatában, kloridionok hatására komplex képződik.

Ezzel magyarázható a sósavtartalmú brómklor-oldatok viszonylag állandó titere.

Ismerve a brómklor-, a jódklor- és jódbrom-oldatok redoxpotenciáljának a klorid-, illetve bromidkoncentrációtól való függését, számításokat végeztünk a komplexek stabilitási állandóinak és koordinációs számának meghatározására.

(A jódklornál és jódbromnál ezeket az adatokat kloroform-víz megoszlási egyensúlyból számították ki, ahol a hidratáció jelentős mértékben zavarhat.)

Számításainkban abból a feltevésből indultunk ki, hogy az interhalogének halogenid komplexe, $XY_n^{(n-1)-}$, a redoxpotenciált csak közvetve határozza meg. A redoxpotenciált a komplex disszociációja során keletkező aktuális interhalogén-koncentráció $[XY]$ szabja meg a következő egyenlet szerint:

$$E = E_0 + \frac{0,058}{2} \log \frac{[XY]}{[X^+][Y^-]} \quad (1)$$

* E mérések elvégzéséért ez úton is köszönetet mondunk Majthényi Lajosnak (Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke).

Ahol X^+ a pozitív ($+\delta$ töltés), Y^- a negatív komponenst jelöli.

A mérési lehetőségek számának korlátozott volta miatt a konszekutív disszociáció-állandók felvétele helyett a teljes disszociációval számoltunk, vagyis a számításokból kiadódó K a konszekutív disszociációs állandók szorzata.

A reakcióelegy összes interhalogén-tartalma, bemért $[XY]$, részben komplex, másrészt a komplex disszociációja során keletkező „szabad” interhalogén alakjában van.

$$[XY]_{\text{bem.}} = [XY] + [XY_n^{(n-1)-}] \quad (2)$$

A komplex képződését a következő egyenlet szemlélteti:



Ebből a komplex stabilitási állandója

$$K = \frac{[XY_n^{(n-1)-}]}{[XY][Y^-]^{(n-1)}} \quad (4)$$

A (2) egyenletből

$$[XY] = [XY]_{\text{bem.}} - [XY_n^{(n-1)-}] \quad (5)$$

A (4) és (5) egyenletből

$$[XY_n^{(n-1)-}] = \frac{K[XY]_{\text{bem.}}[Y^-]^{n-1}}{1 + K[Y^-]^{n-1}} \quad (6)$$

Az (1), (5) és (6) egyenletből az összes egyszerűsítés elvégzése után:

$$E - \left(E_0 - \frac{0,058}{2} \right) \log [X^-] = \frac{0,058}{2} \log \frac{[XY]_{\text{bem.}}}{[Y^-] + K[Y^-]^n}$$

Tekintettel arra, hogy sztöchiometrikus összetételű interhalogén oldatokkal dolgoztunk, melyek az interhalogén pozitívabb halogénjét halogenidion alakban nem tartalmazták, a

$$E_0 - \frac{0,058}{2} \log [X^-]$$

tag állandónak vehető. Jelöljük a továbbiakban k -val.

A zárójeles kifejezések aktivitásokat jelölnek. Az aktivitási koefficiens *Debye-Hückel* szerint,

$$-\ln f = \frac{0,5 \cdot \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{képlet alapján számítottuk ki}$$

(ahol I az ionerősséget jelöli).

Az állandó k érték azzal a redoxpotenciállal egyenlő az (1) egyenlet szerint, melyet az interhalogén halogenidmentes oldatában 50%-os disszociáció esetén mérhetünk.

Schulek és Pungor megállapították, hogy a brómklor 2,21 p_H -nál disszociál 50%-ban (Br^+ - és Cl^- -ra). Ezért a Schulek-féle készülék segítségével p_H 2,21-es kémhatású pufferben állítottunk elő pontosan 0,1 n és 0,01 n brómklor-oldatot.

0,01 n brómklor-oldat redoxpotenciálját 1350 mV-nak, a 0,1 brómklorét 1390 mV-nak találtuk (telített kalomel elektróddal szemben mérve, de normál hidrogén elektródra átszámítva).

Ezek az értékek megegyeznek a redoxpotenciálokat a kloridkoncentráció függésében ábrázolva

nulla kloridkoncentrációra extrapolált értékekkel.

A jódklór és jódbrom esetében számításainkhoz — mérési adatok híján ilyen extrapolációs értékeket használtunk. (0,02 n jódklór-oldatnál 1090 mV, 0,04 n jódklór-oldatnál 1100 mV, 0,02 n jódbrom-oldatnál 955 mV, 0,04 n jódbrom-oldatnál 970 mV.)

$$E - k = \frac{0,058}{2} \log \frac{[XY]_{\text{bem.}}}{[Y^-] + K[Y^-]^n} \quad (8)$$

képletbe behelyettesítve a mért elektromotoros erőket egyszerű egyenlet-megoldással kiszámítottuk a koordinációs szám (n) és a komplex stabilitási állandó (K) értékét.

A koordinációs szám és az elektromotoros erő ismeretében kiszámítottuk az egyes sósav-, illetve bromidkoncentrációkhoz tartozó stabilitási állandók értékeit. Ezek számtani középértékét fogadtuk el helyes értékeknek.

Most már a koordinációs szám és a stabilitási állandóból a (8) egyenlet alapján kiszámítottuk az egyes sósav-, illetve bromidkoncentrációkhoz tartozó elektromotoros erőket. A számítás helyességét a mért és számított elektromotoros erők összehasonlításával ellenőriztük (1.—3. táblázat).

1. táblázat

A sósavkoncentráció hatása a sósavas brómklor-oldat redox-potenciáljára

BrCl mol	HCl mol	Mért. red. pot., mV	Számított red. pot., mV
0,01	0,2	1323	1317
	0,5	1290	1300
	1,0	1268	1263
	1,5	1237	1239
	2,0	1230	1219
	2,5	1209	1206
	3,0	1195	1191
	4,0	1170	1175
0,1	5,0	1156	1154
	0,6	1356	1361
	1,0	1336	1332
	1,5	1309	1308
	2,0	1283	1288
	2,5	1267	1276
	3,0	1253	1260

A mért és számított adatok egyezéséből arra következtethetünk, hogy a redoxpotenciált az interhalogének halogenid komplexének disszociációja során keletkező szabad interhalogén koncentrációja szabja meg.

A halogenidion redoxpotenciált meghatározó jellege abban áll, hogy komplexképző sajátosságánál fogva megszabja az oldat aktuális interhalogéntartalmát.

Fenti vizsgálataink és számításaink alapján megállapítottuk, hogy a brómklor vizes oldatában, ha az oldat kloridfelesleget tartalmaz, olyan

2. táblázat

A sósavkoncentráció hatása a sósavas jódklór-oldat redox-potenciáljára

JCl mol	HCl mol	Mért red. pot., mV	Számított red. pot., mV
0,02	0,2	1060	1064
	0,5	1040	1044
	1,0	1000	1005
	1,5	979	978
	2,0	962	957
	2,5	948	944
	3,0	935	931
0,04	0,2	1080	1084
	0,5	1050	1063
	1,0	1018	1024
	1,5	997	997
	2,0	984	977
	2,5	970	963
	3,0	956	953

3. táblázat

A bromidkoncentráció hatása a bromidtartalmú jódbrom-oldat redoxpotenciáljára

JBr mol	Br ⁻ mol	Mért red. pot., mV	Számított red. pot., mV
0,02	0,5	860	857
	1,0	830	827
	1,5	815	810
	2,0	805	796
	2,5	792	788
	3,0	781	780
0,04	0,2	925	921
	0,5	880	881
	1,0	850	852
	1,5	832	834
	2,0	823	820
	2,5	809	811
	3,0	801	804

komplex jön létre, melyben a központi helyet elfoglaló brómatom koordinációs száma 6. A komplex stabilitási állandója $(2,6 \pm 1,0) \cdot 10^2$.

Az irodalmi adatokkal ellentétben számításaink szerint a jódklór klorid-komplexében a jód koordinációs száma szintén 6. Stabilitási állandó: $(4,3 \pm 2,2) \cdot 10^2$. (Irodalmi adat: $1,7 \cdot 10^2$.)

A jódbrom bromidtartalmú vizes oldatában létrejövő komplexben a központi jódatom koordinációs száma 4. A stabilitási állandó: $(5 \pm 1,0) \cdot 10^3$. (Irodalmi adat: $3,7 \cdot 10^2$.)

A koordinációs szám és komplex stabilitási állandó ismeretében a komplex szerkezetéről a redoxpotenciál pH-függése ad tájékoztatást. A

stabilitási állandók jelzik, hogy a kialakult komplexek a reverzibilis (addíciós) komplexek csoportjába tartoznak. Létrejöhetnek ilyen komplexek az oldatban jelen levő haloidok segítségével. Ez ellen szól az így kialakuló komplex nagy töltésszáma, ami a Coulomb-féle taszító erők miatt lehetetlenné tenné a komplexképződést. A pH -függés alapján, melyből látható, hogy a brómklorhoz képest hatszorosan feleslegben levő hidrogénion-koncentrációnál érjük el a redoxpotenciál konstans értékét, feltehető, hogy a ligandumok nem disszociált savmolekulák.

A brómklor sósavas közegben tehát $[Br(HCl)_6]^+$ komplexet képez. Hasonlóképpen a jódklor $[J(HCl)_6]^+$ és a jódbrom $[J(HBr)_4]^+$ komplexet alkot.

Ez utóbbiakat támasztja alá az átviteli szám mérése, ahol sósavas brómklor oldatban a hidroxoniumion mögött a jóval kisebb mozgékonyaságú szintén a katód felé elmozduló pozitív komponens volt megfigyelhető. (Ezt az oldatot ekvivalens mennyiségű brómot, illetve klórt tartalmazó brómos és klóros víz részletek sósavas közegben történő elegyítése útján állítottuk elő. Az oldat a bemérések alapján a hidrogénionon kívül más oldatba vitt kationt nem tartalmazott.)

III. Ellenőrző vizsgálat

Tekintettel arra, hogy számításainkkal mind a jódklor, mind a jódbrom esetében az irodalomban közölt adattal ellentétes eredményre jutottunk, szükségesnek tartottuk elgondolásunk helyességének gyakorlati ellenőrzését. E célra a trijodid komplex vizsgálata látszott legalkalmasabbnak. Ennél a komplexnél mind a koordinációs szám, mind a stabilitási állandó kiszámítása a legmegbízhatóbb módon történt.

Ezért Radiometer 22 pH -mérőn 20×25 mm-es sima platina és telített kalomel elektródokon

4. táblázat

A jodidkoncentráció hatása a jodidtartalmú jóddoldat redoxpotenciáljára

J_2 mol	J^- mol	Mért red. pot., mV	Számított red. pot., mV
0,02	0,5	490	479
	1,0	468	465
	1,5	459	456
	2,0	447	449
	2,5	440	444
0,04	0,5	503	497
	1,0	481	482
	1,5	469	473
	2,0	460	466
	2,5	456	462

megmértük a következő oldatok redoxpotenciálját:

0,02 n jóddoldat 0,2 n, 0,5 n, 1,0 n, 1,5 n, 2,0 n, 2,5 n jodidban.

0,04 n jóddoldat 0,2 n, 0,5 n, 1,0 n, 1,5 n, 2,0 n, 2,5 n jodidban (4. táblázat).

A mérési adatokból a (8) képlet segítségével kiszámítottuk a trijodid komplexben a koordinációs számot és a stabilitási állandót. Az irodalomban közölt adatokkal megegyezően a koordinációs számot kettőnek találtuk. Stabilitási állandó: $(3,2 \pm 1,3) \cdot 10^2$. (Irodalmi adat $7 \cdot 10^2$.) Tehát a kísérleti ellenőrző vizsgálat is gondolatmenetünk helyességét bizonyította.

Összefoglalás

Az interhalogén vegyületek halogenid-tartalmú vizes oldatban komplex alakjában vannak jelen. E komplexek vizsgálata során megállapítottuk, hogy a brómklor klorid-komplexében a központi brómatom koordinációs száma: 6. A stabilitási állandó $(2,6 \pm 1,0) \cdot 10^2$. A komplex képlete: $[Br(HCl)_6]^+$.

A jódklor klorid-komplexében a központi jód-atom koordinációs száma 6. A stabilitási állandó $(4,3 \pm 2,2) \cdot 10^2$. A komplex képlete: $[J(HCl)_6]^+$.

A jódbrom bromid-komplexében a központi jód-atom koordinációs száma 4. A stabilitási állandó $(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^2$. A komplex képlete: $[J(HBr)_4]^+$.

Investigation of the haloid complexes of interhaloid compounds. E. Pungor, K. Burger and E. Schulek

The haloid complexes of interhaloid compounds were subjected to investigations.

According to the investigations of the authors, the central bromine atom in the chloride complex of bromine chloride possesses the coordination number 6, the stability constant of the complex ranging $(2,6 \pm 1,0) \cdot 10^2$. Thus, the complex has the formula $[Br(HCl)_6]^+$.

The central iodine atom in the chloride complex of iodine chloride had coordination number 6, the stability constant of the complex ranging $(4,3 \pm 2,2) \cdot 10^2$. The formula of the complex is $[J(HCl)_6]^+$.

The central iodine atom in the bromide complex of iodine bromide proved to have coordination number 4, whilst the stability constant of the complex was $(5,0 \pm 1,0) \cdot 10^2$. The complex has the formula $[J(HBr)_4]^+$.

The results of investigations of the triiodide complex verified the existence of the presumed complexes.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet.

Érkezett: 1959. II. 12.