

## Neutralis sóknak egyszerű rézsók absorptios színképére gyakorolt hatásáról.\*

Irta: KATONA EMIL.

### *Bevezetés.*

Teljes elektrolytos dissociatio esetén (1) elektrolytok híg oldatának absorptios színképe az oldat ionjainak színéből tevődik össze. (2. 3.) Egyszerű az eset, ha az egyik ion színtelen és az oldószer absorptioja elhanyagolható. Ilyenek a viszonyok a  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  és a  $\text{CuCl}_2$  híg, vizes oldatainál.

Színtelen neutralis sók töményebb oldataiban a színes ion (chromophor) absorptios színképe

1. Stark-hatás,
2. Iondeforatio,
3. A chromophor hydratatio-, ill. solvatio fokának megváltozása és

4. Complex-képződés következtében változhat. A felsorolt hatások bővebb magyarázatát illetőleg Kiss és Gerendás (Geszner) dolgozatára utalok (4).

A Stark-hatás az absorptios színkép kismértékű, vertikális eltolódásában áll, a maximum és minimum hullámhosszának megváltozása nélkül (5). Iondeforatio-nál a maximum és minimum helye toódik el (5, 6, 7.). A chromophor hydratatio- és solvatio-fokának megváltozása és a vele párhuzamosan haladható complex-képződés az absorptios görbét teljesen megváltoztathatja (3, 8.).

Az elmondottak megvilágítására neutralis sóknak a  $\text{CuSO}_4$ ,

---

\* Részben előadatott a m. kir. Ferencz József-Tudományegyetem Barátai Egyesülete Természettudományi Szakosztályának 1934. évi október hó 24-i ülésén.

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  és  $\text{CuCl}_2$  absorptíós színeképre gyakorolt hatását vizsgáltam meg.

### *Kísérleti eljárás mód.*

A vizsgált oldatok extinctio görbéit a színekép jól látható területén  $700\text{--}440\text{ m}\mu$  között a Schmidt és Haensch berlini cég által szállított König—Martens-féle nagy megvilágító berendezéssel ellátott spektrálfotometerrel vettem fel. A készülék leírását és a mérési eljárás módot illetőleg Martens és Grönbaum idevágó dolgozatára utalok (9). Az extinctio minimumok helyét a Gerendás által ajánlott eljárás móddal (4) határoztam meg. A fényforrás felüli rész szélességét a szükséghez képest  $0.05$  és  $0.2\text{ mm.}$  között változtattam. Az ocular rész szélessége állandóan  $0.5\text{ mm.}$  volt. A készülék kalibrálása He és Hg vonalakkal történt.

A cső hosszúsága ( $d$ ) az extinctio fokának megfelelően  $25\text{--}0.3\text{ cm.}$  között változott. A csőhosszának változtatásakor ugyanannál a hullámhossznál mindkét csővel végeztem mérést. Az 1. sz. táblázat adatai szerint a Lambert-féle törvénytől való eltérés ( $\Delta\%$ ) a kísérleti hibák határain belül esik.

A molaris extinctio coefficientens ( $E$ ) értékeit az

$$E = (\log t \alpha_1 - \log t \alpha_2) / cd$$

képlet alapján számítottam. Itt  $\alpha_1$  és  $\alpha_2$  a két beállítási szög,  $c$  a rézsó oldat moláris concentratioja,  $d$  a rétegvastagság cm-ekben. — Az eljárás mód pontosságának meghatározása céljából parallel mérést végeztem ( $E_1$  k. é.  $E_2$ ) két, egymástól különböző időben, különböző törzsoldatból készített  $0.1\text{ m}$   $\text{CuSO}_4$  oldattal. (1. sz. tábl.)

Mérések folyamán a rendszer hőmérséklete a mindenkori szobahőmérséklet ( $20^\circ \pm 3^\circ\text{C}$ ) volt. A hőmérsékleti hatás földelése céljából állandó hőmérsékleten ( $0.0 \pm 0.2$ ,  $25 \pm 0.05$ ,  $50 \pm 0.05$ ) is végeztem méréseket.

A használt rézsók Merck és Kahlbaum—Schäring-féle p. a. készítmények voltak. A törzsoldatok töménységét részben gravimetrikusan cuprorhodanid alakjában, részben elektroanalízissel határoztam meg  $\pm 0.2\%$ -os hibával.

## 1. sz. táblázat.

0,1 m.  $\text{CuSO}_4$  vizes oldata.

m $\mu$	d cm	$E_1$	$\Delta$ %	$E_1$ k. é.	$E_2$	Elt. %	E
700	0,631	6,20		6,20	6,08	1,9	6,14
680	2,009	4,78	1,4	4,82	4,82	0,0	4,82
680		4,85					
660	"	3,50		3,50	3,45	1,5	3,48
640	5,0	2,42	0,4	2,42	2,40	0,8	2,41
640		2,43					
620	"	1,57					
620	10,0	1,55	1,3	1,56	1,53	1,9	1,55
600	"	0,915		0,915	0,891	2,6	0,903
580	25,0	0,522	0,4	0,523	0,504	3,6	0,514
580		0,524					
560	"	0,281		0,281	0,270	3,9	0,276
540	"	0,137		0,137	0,139	1,4	0,138
520	"	0,0672		0,0672	0,0656	2,3	0,0659

A használt neutralis sók ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaBr}$ ), továbbá a savak ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) Merck és Kahlbaum—Schäring-féle p. a., ill. puriss. készítmények voltak. A savak és hygroszopos sók oldatainak töménységét titrimetrikusan és gravimetrikusan, továbbá a Zeiss-féle merülő refraktometerrel mértem. Az oldatok készítéséhez kétszer destillált vizet használtam. Az oldatokat mindig frissen készítettem és gondosan megsűrtem.

## A kísérleti adatok ismertetése.

Helykímélés céljából E értékeit 20 m $\mu$ -ként foglaltam össze a táblázatokban. A görbék ábrázolásánál azonban minden kísérleti adatot fölhasználtam. A színek vörös és ibolya részében hiányzó adatokat az extincio erősségéből eredő rossz látási viszonyok miatt nem vettem föl. Részben helykímélés, részben pedig áttekinthetőség céljából csak a jellegzetesebb esetekben ábrázoltam log. E értékeit. A görbéknek egymást zavaró részeit még ezekben az esetekben sem tüntettem föl.

A  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  és  $\text{CuCl}_2$  0,1 m vizes oldatának extincio értékei a kísérleti hibák határain belül összeesnek

(2. sz. tábl.). A 0,1 m  $\text{CuSO}_4$  extinció görbéje az összehasonlítás megkönnyítése céljából szakgatott vonallal minden ábrán mint alap-görbe szerepel.

0,1 m  $\text{CuSO}_4$ -nak 1,0 m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 5,0 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  és 5,0 m  $\text{NaClO}_3$  oldatban fölvevett E értékeit (2. sz. tábl.), mivel azok a kísérleti hibák határain belül a tiszta vizes oldat E értékeivel összeesnek, nem ábrázoltam.

A 0,01 m  $\text{CuSO}_4$  abszorptios színeképe 7,5. 10,0. 12,5 és 15,0 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oldatban jelentős változást mutat (3. sz. tábl., ill. 1. sz. ábra). A 7,5 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (nem ábrázoltam) az egész extinció görbét az alapgörbével párhuzamosan, vertikális irányba tolja el. 10,0 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ban a hatás még erősebb. 12,5 és 15,0 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ban csökken az extinció. Az eltolódás az alapgörbével közelítőleg megint párhuzamos.

Nitratok a vizsgált rézsók extincióját a látható részben minden hullámhossz mellett növelik. Ezen kívül az extinció görbét a rövidebb hullámok felé tolják el (2. sz. ábra). 10,0 m  $\text{HNO}_3$ -nak 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -ra gyakorolt hatása jóval nagyobb, mint az 5,0 m  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -é (4. sz. tábl.). 13,45 m  $\text{HNO}_3$  még jobban növeli az extinció értékeit (4. sz. tábl.). 6,0 m  $\text{NaNO}_3$ -ban a 0,5 és 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  a kísérleti hibák határain belül azonos E értékeket adott (4. és 5. sz. tábl.). Így a Beer-féle törvény az adott esetben érvényes.

Ezzel szemben 0,1 és 0,5 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -nak 10,0 m  $\text{HNO}_3$ -ban észlelt extinció értékeiben (4. sz. tábl.) a mérési hiba határán kívül eső eltérések mutatkoznak. Kismértékű, de a kísérleti hibák határain kívül eső eltérés mutatkozik 1,0 és 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  vizes oldatainak extinció adataiban is (4. és 2. sz. tábl.). A 4,705 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  vizes oldatában fellépő extinció növekedés igen nagy (6. sz. tábl., ill. 1. sz. ábra.). E értékei kb. megfelelnek a 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  10,0 m  $\text{HNO}_3$ -as oldatában fölvevett értékeknek.

6,0 m  $\text{NaNO}_3$ , 0,1 m  $\text{CuSO}_4$  és  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  oldatára azonos hatást gyakorol, míg 0,1 m  $\text{CuCl}_2$  oldat extincióját 600  $\text{m}\mu$ -tól fölfele jelentékenyen emeli (5. sz. tábl.). 5,0 m  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  és az 5,0 m  $\text{HNO}_3$  kb. egyenlő mértékben erősebben hatnak, mint az 5,0 m  $\text{NaNO}_3$  (5. sz. tábl.).

A híg rézsó oldatok kék színe chloridok hatására a zöldön át a zöldessárgába csap át. Ennek megfelelően tolódnak el az

extinctio görbék minimumai is. Ezt a fokozatos eltolódást mutatja a 0,1 m  $\text{CuSO}_4$ -nak 2,5, 3,0, 4,0 és 5,0 m  $\text{NaCl}$  oldataiban fölvevett extinctio görbéje. (7. sz. tábl., ill. 3. sz. ábra.).

A különböző kationoknak  $\text{Cl}^-$ -ionra nézve azonos töménységű oldataiban az extinctio minimumok helye és E értéke a minimumok helyén különböző (13. sz. tábl.). A meg-

2. sz. táblázat.

- 1) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . 2) 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .  
 3) 0,1 m  $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . 4) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 5,0$  m  $\text{NaClO}_3$ .  
 5) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 1,0$  m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . 6) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 5,0$  m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

m $\mu$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
700	6,14	6,04	6,10	6,19	6,03	6,22
680	4,82	4,79	4,88	4,87	4,74	4,79
660	3,48	3,53	3,55	3,39	3,47	3,40
640	2,41	2,43	2,40	2,38	2,37	2,34
620	1,55	1,55	1,53	1,55	1,50	1,50
600	0,903	0,937	0,909	0,935	0,907	0,912
580	0,514	0,524	0,521	0,526	0,498	0,530
560	0,276	0,280	0,277	0,283	0,270	0,282
540	0,138	0,137	0,137	0,143	0,138	0,140
520	0,0659	0,0641	0,0649	0,0683	0,0661	0,0677

3. sz. táblázat.

- 1) 0,01 m  $\text{CuSO}_4 + 7,5$  m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 2) 0,01 m  $\text{CuSO}_4 + 10,0$  m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  
 3) 0,01 m  $\text{CuSO}_4 + 12,5$  m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 4) 0,01 m  $\text{CuSO}_4 + 15,0$  m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

m $\mu$	1.	2.	3.	4.
680	4,96	5,29	4,74	3,35
660	3,70	3,82	3,36	2,27
640	2,60	2,65	2,21	1,49
620	1,62	1,71	1,35	0,860
600	0,975	1,05	0,756	0,482
580	0,610	0,637	0,400	0,252

vizsgált sók a minimum helyét 5,0 normál oldatban a következő sorrendben tolják el a vörös felé:  $\text{NaCl} < \text{NH}_4\text{Cl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{HCl}$  (7., 8. és 9. sz. tábl.). E értéke a minimumok helyén ugyanezen sorrendben nő (13. sz. tábl.).

A  $\text{ZnCl}_2$  (8. sz. tábl.) rendellenesen viselkedik, amennyi-

ben a 0,1 m  $\text{CuSO}_4$  oldat színe 2,5 m  $\text{ZnCl}_2$ -ban kék marad. Donnan és Bassett (10) hasonló jelenségről számolnak be a  $\text{CoCl}_2$  esetén.

4. sz. táblázat.

1) 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 10,0$  m  $\text{HNO}_3$ . 2) 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 5,0$  m  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . 3) 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 13,45$  m  $\text{HNO}_3$ . 4) 0,5 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6,0$  m  $\text{NaNO}_3$ . 5) 0,5 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 10,0$  m  $\text{HNO}_3$ . 6) 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

$m\mu$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
680	8,61	6,95	11,99	6,21	—	—
660	6,39	5,25	8,92	4,64	7,10	3,79
640	4,89	3,63	6,12	3,22	5,14	2,70
620	3,12	2,35	4,13	2,10	3,37	1,72
600	1,88	1,41	2,47	1,26	2,01	1,03
580	0,994	0,765	1,38	0,692	1,12	0,573
560	0,521	0,404	0,687	0,361	0,558	0,303
540	0,242	0,209	0,317	0,173	0,263	0,145
520	0,101	0,0982	0,130	0,0799	0,116	0,0631

5. sz. táblázat.

1) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 6,0$  m  $\text{NaNO}_3$ . 2) 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6,0$  m  $\text{NaNO}_3$ .  
3) 0,1 m  $\text{CuCl}_2 + 6,0$  m  $\text{NaNO}_3$ . 4) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 5,0$  m  $\text{NaNO}_3$ .  
5) 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 5,0$  m  $\text{HNO}_3$ . 6) 1,5 m  $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

$m\mu$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
700	7,82	7,90	8,49	7,48	—	6,31
680	6,18	6,17	6,73	5,93	6,59	4,90
660	4,45	4,53	5,10	4,37	4,89	3,55
640	3,10	3,18	3,42	2,99	3,42	2,40
620	2,03	2,07	2,12	1,93	2,15	1,48
600	1,18	1,22	1,26	1,15	1,25	0,940
580	0,670	0,664	0,681	0,642	0,698	0,502
560	0,357	0,359	0,354	0,337	0,355	0,270
540	0,177	0,177	0,173	0,150	0,165	0,138
520	0,0843	0,0832	0,0822	0,0796	0,0795	0,0640

5,0 m  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$  és 10,0 m  $\text{HCl}$  oldatban a 0,1 m  $\text{CuCl}_2$  abszorptios minimuma azonos hullámhosszra esik (8. és 13. sz. tábl.). A cupri és chlorid ion koncentració növekedtével

## 7. sz. táblázat.

- 1) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 2,5$  m  $\text{NaCl}$ . 2) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 3,0$  m  $\text{NaCl}$ .  
 3) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 4,0$  m  $\text{NaCl}$ . 4) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 5,0$  m  $\text{NaCl}$ .  
 5) 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 5,0$  m  $\text{NaCl}$ . 6) 0,1 m  $\text{CuCl}_2 + 5,0$  m  $\text{NaCl}$ .  
 7) 0,1 m  $\text{Cu}_2\text{O} + 5,0$  m  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

m $\mu$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
680	7,26	7,25	8,64	9,40	9,55	9,41	9,60
660	4,99	5,06	5,66	6,02	6,08	6,08	6,19
640	3,17	3,27	3,54	3,63	3,63	3,62	4,06
620	1,91	1,92	2,01	2,00	1,95	1,99	2,24
600	1,09	1,08	1,09	1,06	1,06	1,04	1,17
580	0,540	0,540	0,552	0,538	0,531	0,536	0,556
560	0,267	0,264	0,267	0,266	0,260	0,256	0,278
540	0,133	0,113	0,130	0,129	0,130	0,125	0,133
520	0,0561	0,0494	0,0751	0,104	0,106	0,109	0,110
500	0,0362	0,0372	0,112	0,260	0,279	0,295	0,277
480	0,0500	0,0497	0,359	0,970	1,01	1,13	1,02
460	0,153	0,329	1,12	3,47	3,61	4,17	3,12

## 8. sz. táblázat.

- 1) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 2,5$  m  $\text{ZnCl}_2$ . 2) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 5,0$  m  $\text{HCl}$ .  
 3) 0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 2,5$  m  $\text{MgCl}_2$ . 4) 0,1 m  $\text{CuCl}_2 + 5,0$  m  $\text{MgCl}_2$ .  
 5) 0,1 m  $\text{CuCl}_2 + 5,0$  m  $\text{CaCl}_2$ . 6) 0,1 m  $\text{CuCl}_2 + 10,0$  m  $\text{HCl}$ .  
 7) 0,1162 m  $\text{CuCl}_2 + 12,91$  m  $\text{HCl}$ .

m $\mu$	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
680	6,97	10,72	10,12	9,50	—	—	—
660	4,79	7,05	6,88	6,49	6,55	7,62	—
640	3,15	4,25	4,15	4,06	3,99	4,91	5,30
620	1,91	2,44	2,31	2,20	2,23	2,87	2,94
600	1,09	1,33	1,20	1,11	1,13	1,51	1,50
580	0,602	0,686	0,602	0,539	0,524	0,706	0,774
560	0,323	0,340	0,290	0,336	0,322	0,502	0,631
540	0,171	0,194	0,169	0,555	0,486	1,04	1,28
520	0,0927	0,372	0,156	1,87	1,74	3,39	4,38
500	0,0545	1,27	0,426	7,21	6,39	10,77	14,51
480	0,0455	4,48	1,64	25,18	—	—	—
460	0,0809	12,60	6,17	—	—	—	—

(0,1162 m  $\text{CuCl}_2$  + 12,91 m  $\text{HCl}$ ) az extinctio minimum helye még tovább tolódik a vörös felé (8. sz. tábl.). E értéke a minimum helyén a  $\text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2 < \text{HCl}$  sorrendben nő (13. sz. tábl.).

## 9. sz. táblázat.

- 1) 0,1 m  $\text{CuCl}_2$  + 2,5 m  $\text{CaCl}_2$ .  
2) 0,1 m  $\text{CuSO}_4$  + 2,22 m  $\text{NaBr}$ .

m $\mu$	1.	2.
680	9,55	7,33
660	6,33	5,43
640	4,00	3,74
620	2,20	2,64
600	1,18	2,02
580	0,594	1,72
560	0,266	1,88
540	0,138	2,53
520	0,139	3,31
500	0,342	3,73
480	1,34	4,22
460	4,64	5,29

## 6. sz. táblázat.

4,705 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  +  $\text{H}_2\text{O}$ .

580	0,909
560	0,487
540	0,234
520	0,104
500	0,0444
480	0,0180
460	0,00920
440	0,00690
430	0,00722

## 10. sz. táblázat.

0,1 m  $\text{CuSO}_4$  + 1,0 m  $\text{NaBr}$ .0,1 m  $\text{CuCl}_2$  + 3,0 m  $\text{NaCl}$ .

m $\mu$	0°C	25°C	50°C	0°C	25°C	50°C
660	3,61	4,05	—	—	—	—
640	2,47	2,75	3,30	2,92	3,45	4,07
620	1,55	1,68	1,94	1,70	2,00	2,33
600	0,937	0,992	1,17	0,883	1,06	1,26
580	0,496	0,561	0,679	0,504	0,547	0,658
560	0,266	0,315	0,473	0,257	0,289	0,325
540	0,141	0,188	0,395	0,130	0,150	0,170
520	0,122	0,142	0,409	0,0667	0,0983	0,141
500	0,0692	0,152	0,495	0,0424	0,0984	0,277
480	0,0908	0,217	0,641	0,0424	0,198	0,815
460	0,154	0,339	0,917	0,117	0,554	2,55
440	0,255	0,552	1,48	0,402	—	—

A 2,22 m  $\text{NaBr}$ -nak 0,1 m  $\text{CuSO}_4$ -ra gyakorolt hatását az 1. sz. ábra tünteti föl, míg E értékei a 9. sz. táblázatban



találhatók. A görbe lefutása szembeszökően eltér a  $\text{CuCl}_2$ -nak chloridos közegben észlelt absorptios görbétől.

Az állandó hőmérsékleten végzett mérésekből az tűnt ki, hogy a hőmérsékletnek a rézsó oldat absorptios görbéjére csak chloridos, ill. bromidos közegben van számottevő hatása. Nitrat, sulfat és chlorat oldatokban, valamint a 0,1 m  $\text{CuCl}_2$  vizes oldatában az extinctio értékek fokenkénti megváltozása csekély. Ezen mérések adatai a 10—12. számú táblázatban talál-

11. sz. táblázat.

0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 5,0$  m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 0,1 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 5,0$  m  $\text{NaNO}_3$ .

m $\mu$	0°C	25°C	50°C	0°C	25°C	50°C
660	3,40	3,56	3,63	—	—	—
640	2,34	2,48	2,54	2,84	3,14	3,40
620	1,49	1,59	1,62	1,85	2,00	2,22
600	0,870	0,979	0,996	1,09	1,20	1,32
580	0,513	0,549	0,562	0,618	0,672	0,728
560	0,285	0,295	0,308	0,326	0,352	0,368
540	0,143	0,155	0,156	0,163	0,177	0,184
520	0,0746	0,0796	0,0796	0,0743	0,0828	0,0860

12. sz. táblázat.

0,1 m  $\text{CuSO}_4 + 5,0$  m  $\text{NaClO}_3$     0,1 m  $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$

m $\mu$	0°C	50°C	0°C	50°C
640	2,29	2,65	2,34	2,65
620	1,49	1,70	1,48	1,66
600	0,918	1,04	0,881	0,969
580	0,513	0,598	0,506	0,543
560	0,261	0,326	0,265	0,287
540	0,132	0,161	0,135	0,137
520	0,0646	0,0784	0,0623	0,0618

hatók. Csak a chloridos és bromidos közegben kapott extinctio értékek logaritmusait ábrázoltam grafikusán (1. és 2. sz. ábra.). E értékeit a minimum helyén a 13. számú táblázat tartalmazza.

Gon (11) meghatározta az 1,5 m  $\text{CuSO}_4$  vizes oldatának E értékeit. Ezek a kísérleti hibák határain belül megegyeznek a 0,1 m  $\text{CuSO}_4$  vizes oldatának E értékeivel (5. sz. tábl.). E jelenség a Beer-féle törvény érvényességét bizonyítja a szín-

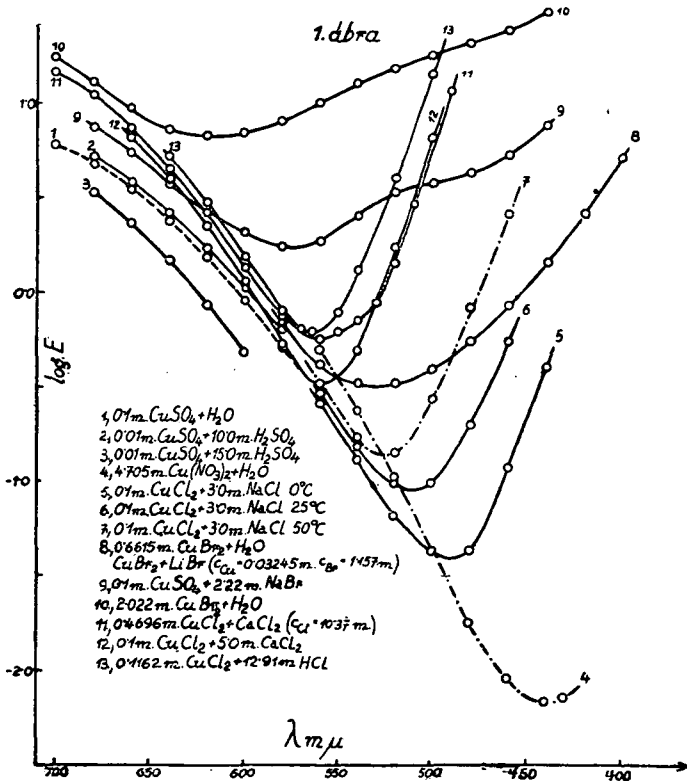
## 13. sz. táblázat.

Összetétel	Minimum	Emol.
0,1 m $\text{CuSO}_4$ + 1,0 m NaBr 0°C-on	504 m $\mu$	0,0692
„ + „ 25° „	514	0,141
„ + „ 50° „	533	0,394
0,1 m $\text{CuCl}_2$ + 3,0 m NaCl 0° „	490	0,0381
„ + „ 25° „	510	0,0934
„ + „ 50° „	526	0,138
0,1 m $\text{CuSO}_4$ + 2,5 ml NaCl	(494)	0,0347
„ + 3,0 „ „	(505)	0,0363
„ + 4,0 „ „	(514)	0,0725
„ + 5,0 „ „	(524)	0,101
„ + 5,0 „ HCl	539	0,197
„ + 5,0 „ $\text{NH}_4\text{Cl}$	526	0,100
„ + 2,5 „ $\text{MgCl}_2$	530	0,134
„ + 2,5 „ $\text{ZnCl}_2$	483	0,0455
0,1 m $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ + 5,0 „ NaCl	(526)	0,102
0,1 m $\text{CuCl}_2$ + 5,0 „ „	(526)	0,102
„ + 2,5 „ $\text{CaCl}_2$	530	0,118
„ + 5,0 „ „	560	0,322
„ + 10,0 „ HCl	560	0,502
„ + 5,0 „ $\text{MgCl}_2$	560	0,336
0,1162 m $\text{CuCl}_2$ + 12,91 m HCl	564	0,614

kép látható részében. Moore (12) már 1906-ban végzett hasonló természetű absorptios méréseket, adatait azonban nagy kísérleti hibái miatt nem használhattam föl.

Doehlemann és Fromherz (13) tiszta vízben chloridos, ill. bromidos közegekben 700—200 m $\mu$  között fölvtették a  $\text{CuCl}_2$  és  $\text{CuBr}_2$  absorptios színeképét. Dolgozatuk megjelenésekor méréseimet már befejeztem. Miután más hullámhossz és koncentratio viszonyok mellett határozták meg E értékeit, a két dolgozat anyaga egymást kiegészíti. Adataik közül az 1. sz. ábrán tüntettem föl a 0,4696 m  $\text{CuCl}_2$   $\text{CaCl}_2$ -os (cCl = 10,37 m), 2,022 és 0,6615 m  $\text{CuBr}_2$  tiszta vizes, valamint a 0,03245 m  $\text{CuBr}_2$  LiBr-os (cBr = 1,157 m.) oldatának log. E értékeit. Ugyanott összehasonlítás céljából saját adataim közül ábrázoltam a 0,1162 m  $\text{CuCl}_2$  12,91 m HCl-as, 0,1 m  $\text{CuCl}_2$  5,0 m  $\text{CaCl}_2$ -os oldataiban és a 0,1 m  $\text{CuSO}_4$  2,22 m NaBr-os oldatá-

ban fölvelt log. E értékeit. Mivel a concentratio viszonyok eltérnek, a görbék nem eshetnek össze. Az azonos lefutás (Lásd a 2. sz. ábrát is), ill. az a körülmény, hogy a 0,1 m  $\text{CuSO}_4$  2,22 m NaBr-os oldatában általam felvett görbe a Doehlemann és Fromherz által meghatározott görbék közé esik, adataim helyessége mellett tanúskodnak.

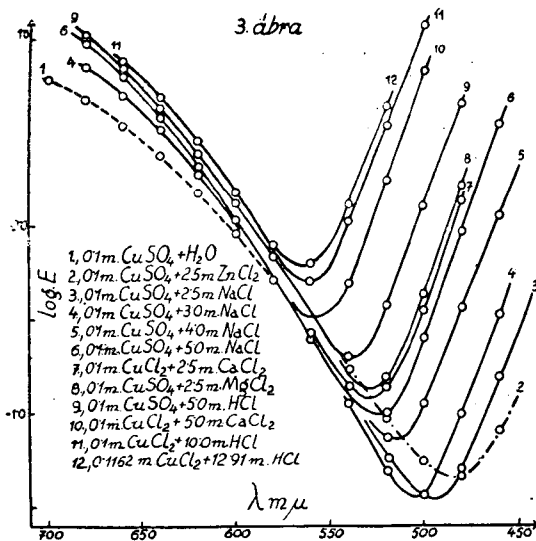
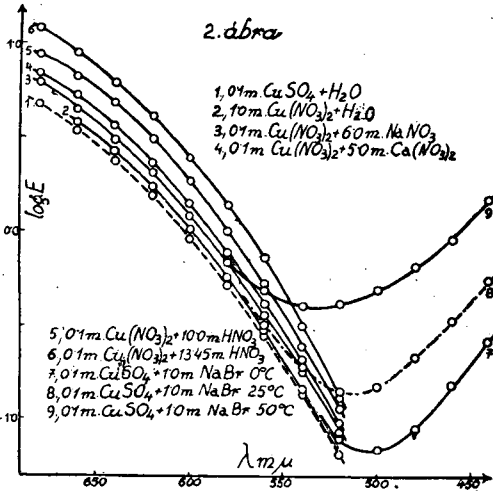


Az absorptios szinképek megváltozásának okai.

Brintzinger és Ratanarat (14) dialysis sebesség mérés alapján kimutatták, hogy a cupriion híg, vizes oldatokban 6-os coordinatios számmal bír. A cupri iont Rosenblatt is (15) mint 6-os coordinatios számmal bíró iont említi. E szerint a cupri sók híg vizes oldatainak kék színe a  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$  ionoktól származik. A kék szín Fajans szerint (7) úgy jön létre, hogy a cupri ion a megkötött vízmolekulák elektron pályáit defor-

málja. Ley (16) szerint az abszorptiót előidéző elektronok a cupri ionhoz tartoznak.

A 7,5 m  $H_2SO_4$ -ban mutatkozó gyöngye hatást a Stark



hatásnak és iondeformationak lehetne tulajdonítani. Töményebb  $H_2SO_4$  és tömény nitrát oldatokban föllépő erősebb hatásokat csak a dehydrationnal kapcsolatos complex-képződés föllépésével magyarázhatjuk. A pozitív töltésű chromophort a közeg

ellentétes töltésű ionjai tömény oldatokban ugyanis olyan szorosán veszik körül (17), hogy egyes ionok, ha azt az ionok méretei megengedik, a chromophor coordinatio zónájába is belépnek, vagyis megindul a complex képződés. Minthogy pedig a réz-só tömény kénsavas (10,0 m concentratioig), ill. tömény nitratos oldatának extinctioja nagyobb, mint a tiszta vizes oldaté, kell hogy a keletkezett sulfato, ill. nitrato complexek sötétebb kékek legyenek, mint az aquo ionok. Ley a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (19) és  $\text{CuSO}_4$  (20) vizes oldatában az ultraibolyában észlelt eltérést a Beer-féle törvénytől hasonló megfontolások alapján nitrato, ill. sulfato complex képződésével magyarázta.

A  $\text{CuSO}_4$  extinctiojának 12,5 és 15,0 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ban észlelt erős csökkenése a dehydratio következtében létrejött színtelen, vízmentes sónak volna tulajdonítható (16). A vízmentes só valószínűleg  $\text{CuSO}_4$  molekulák alakjában van feloldva a tömény kénsavban. A  $\text{CuSO}_4$ -nak tömény kénsavban való csekély oldékonyságára való tekintettel Ley (16) nem tartja valószínűnek a  $\text{H}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  complex sav keletkezését. Nem valószínű tömény kénsavban a szabad dehydratált cupri ionok ( $\text{Cu}^{++}$ ) előfordulása sem. — Teljes bizonyossággal egyelőre csak annyit mondhatunk, hogy  $\text{CuSO}_4$ -nak tömény kénsavas oldataiban, mivel a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentratiojának növekedtével E értéke kezdetben nő s azután csökken, legalább két féle, különböző szerkezetű chromophornak kell keletkeznie. Ezek szerkezete azonban egyelőre teljesen ismeretlen.

Chloridok és bromidok oldataiban föltétlenül a dehydratioval párhuzamosan haladó complex képződés az, ami a réz-sók extinctio görbéinek lefutását oly nagy mértékben megváltoztatja. E mellett az iondeformatio és Stark hatás csak alárendelt szerepet játszik.

A  $\text{ZnCl}_2$  említett hatástalanságát Donnan és Bassett (10) azzal magyarázzák, hogy a kék színű complex cobalt-ion helyett színtelen  $\text{ZnCl}_3^-$  vagy  $\text{ZnCl}_4^{--}$  ionok keletkeznek. Doehlemann és Fromherz (13) ultraibolyában végzett vizsgálataik alapján kétségbe vonják e föltevés helyességét. A nevezett szerzők ugyanis azt találták, hogy a  $\text{ZnCl}_2$ -nál tömény vizes és alkali-halogen-tartalmazó oldatokban semmi optikai-lag mérhető associatio termék nem mutatható ki.

Az oldott réz-haloidok színváltozásának magyarázatára

két fontosabb elmélet alakult ki: a hidrat- és a complex-theoria. A hydrattheoria értelmében (az erre vonatkozó régebbi irodalmat lásd Denham (21) munkájában), a színváltozás vagy a vízmentes sók, vagy a kevesebb molekula vízzel hydratait cupri ionok keletkezésével lenne magyarázható. Graham (22), Müller (23), Bancroft és Rogers (24) szerint a  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  szilárd állapotban zöld.

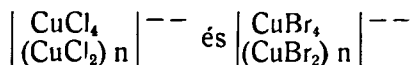
Ha a színváltozást csak dehydratio okozná, úgy az erősen vízelvonó  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -ban is föl kellene lépnie a zöld színnek. Miután ez nem tapasztalható, a dehydrataiot nyomon kell követnie a complex-képződésnek. Mivel sulfatos, ill. chloridos közegben a dehydratioval kapcsolatban másféle összetételű complex keletkezik, más az oldat színe is.

Kohlschütter (25) és Denham (21) a  $\text{CuCl}_2$  és  $\text{CuBr}_2$  chloridos, ill. bromidos oldatainak elektrolysisekor tapasztalt anodikus réz-kiválást anionos complex képződéssel magyarázzák. Föltevésük szerint a complex ionok  $\text{CuCl}_4^{--}$  és  $\text{CuBr}_4^{--}$ , ill.  $\text{CuCl}_3^-$  és  $\text{CuBr}_3^-$  alakban volnának az oldatban. Ley (26) a  $\text{CuCl}_2$  vizes oldataiban végzett vezetőképességi mérései alapján szintén complex-képződést tételez föl.

Spacu és Murgulescu (27) azt találták, hogy a  $\text{CuCl}_2$  molaris extinctioja  $\text{KCl}$ -os közegben 650 és 680  $m\mu$  hullámhosszon a  $\text{Cl}^-$  ion concentratio első, 436  $m\mu$  hullámhosszon pedig annak negyedik hatványával arányosan változik. Ebből arra következtettek, hogy az extinctio változást 650, ill. 680  $m\mu$  mellett a  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$ , 436  $m\mu$  hullámhosszon pedig a  $\text{CuCl}_4^{--}$  complex ionok okozzák.

Ujabban Doehlemann és Fromherz (13) a  $\text{CuCl}_2$  és  $\text{CuBr}_2$  tömény vizes, chloridos, ill. bromidos oldatainak ultraibolyában végzett absorptios vizsgálatánál azt találták, hogy nagy hígítás mellett az absorptios görbék a cupri ion absorptioját mutató görbe felé convergálnak. Tömény oldatban 2 m halogen ion concentratioig a chloridoknál 250  $m\mu$ , a bromidoknál 281  $m\mu$  körül egy absorptios sáv lép fel. Ezeket a sávokat a coordinative telített  $\text{CuHal}_4^{--}$  complexeknek tulajdonítják. 2 m-nál magasabb halogen ion concentrationál a hosszabb hullámok fele egy újabb maximum kiépülése észlelhető. Ezen új maximum fellépését komplikáltabb, úgynevezett „többmagú“ complex ion keletkezésének tulajdonítják. Föltételezik ugyanis, hogy a coor-

dinative telített komplexek magas halogen ion koncentráció mellett a



képletek szerint tovább asszociálódnak.

Tekintettel arra, hogy az általam vizsgált extinció görbék a színekép látható területén síma lefutásúak, Fromherz-féle görbeanalysist itt eredményesen nem lehet elvégezni. Ilyen vizsgálatok csak a színekép ultravörös részére vonatkozó adatok birtokában lesznek keresztülvihetőek.

Az állandó hőmérsékleten végzett mérésekből nyilvánvaló, hogy az általam vizsgált rézsók tömény kénsavas, nitrát és chloratos, valamint haloidos oldatainak absorptios görbéi hőmérsékleti és koncentrációs változásokra egyértelműen tolódnak el. Minthogy a koncentráció változására beálló színváltozást complex képződéssel magyarázzuk, a hőmérsékleti hatásra föllépő extinció változást is complex képződéssel, ill. az egyszerű és complex ionok egyensúlyának eltolódásával kell értelmeznünk.

A cupri ion a 6-os coordinatios szám szerint hidratál (14), míg a chloro, ill. bromo-complexek a  $\text{CuCl}_4^{--}$ , ill.  $\text{CuBr}_4^{--}$ -képlettel bírnak. E szerint a cupri ion vagy csak az ammin (15) és aquo-complexek esetében bírna 6-os coordinatios számmal, míg a chloro és bromo complexek a 4-es coordinatios szám szerint vannak föllépítve, vagy pedig a nevezett complexeknél a négy halogen ionon kívül coordinative még 2 molekula víz is meg volna kötve. Ennek eldöntésére további kísérleti vizsgálatok hivatottak. Szintén nyílt kérdés a sulfato és nitrato complexek szerkezete is.

Ezúton is hálás szívvel mondok köszönetet az Intézet igazgatójának, dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úr Öméltségének állandó szíves útbaigazításáért és értékes tanácsaiért.

## Über den Einfluss neutraler Salze auf das Absorptionsspektrum von einfachen Kupfersalzen.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Wirkung neutraler Salze auf das Spektrum von  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{CuCl}_2$  in gut sichtbaren Teile des Spektrums zwischen 700—400  $\text{m}\mu$  bei Zimmertemperatur beobachtet. Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurde ein König—Martens—Grünbaum-scher Spektralphotometer benützt.

Die blaue Farbe der verdünnten wässrigen Cuprisalzlösungen rührt von den  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$  Ionen her.

Die in 7,5 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und in 1,0 m  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung sich in kleinem Masse zeigende Extinktionserhöhung könnte dem Stark-Effekte und der Ionendeformation zugeschrieben werden.

Die in konzentrierteren  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (bis 10,0 m Konzentration) und konzentrierten Nitrat-Lösungen auftretenden stärkeren Wirkungen sind nur durch die mit der Dehydratation zusammenhängende Sulfato- bzw. Nitrato-Komplexbildung zu erklären.

Da die Extinktion einer konzentrierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung von  $\text{CuSO}_4$  eine grössere ist als diejenige der reinen, wässrigen Lösung, müssen die gebildeten Sulfato- und Nitrato-Ionen eine tiefere blaue Farbe zeigen als die Aquoionen.

Die in 12,5 und 15,0 m  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konstatierte Extinktionsabnahme könnte dem in Folge der Dehydratation gebildeten, farblosen, anhydrischen Salze zugeschrieben werden. Das anhydrische Salz liegt in der Lösung wahrscheinlich als  $\text{CuSO}_4$  Molekülen vor. Das Vorkommen der  $\text{H}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$  Komplexsäure und des freien dehydratierten ( $\text{Cu}^{++}$ ) Ions ist in konzentrierten  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösungen von  $\text{CuSO}_4$  nicht wahrscheinlich.

Dass der Ablauf der Extinktionskurven in Chlorid- und Bromid-Lösungen von Cuprisalzen (mit Ausnahme von  $\text{ZnCl}_2$ )



in so grossem Masse verändert ist, muss der Komplexbildung zugeschrieben werden. Bei einer höheren als 2 m-Halogenionenkonzentration lässt der Ablauf der Kurven auf eine „mehrkernige“ Komplexbildung schliessen. Hier spielen die Ionen-deformation und der Stark-Effekt nur eine untergeordnete Rolle. Die Farbänderung der gelösten Kupferhaloide ist auf Grund der Hydrattheorie nicht erklärbar, in der stark wasser-entziehenden  $H_2SO_4$  ist nämlich keine Farbänderung zu bemerken.

Auf Einwirkungen von Temperatur- und Konzentrationsänderungen werden die Extinktionskurven in demselben Sinne verschoben. So müssen wir die durch Temperaturwirkung verursachte Extinktionsänderung auch durch die Komplexbildung, bzw. durch die Gleichgewichtsverschiebung zwischen einfachen und komplexen Ionen erklären. Die Komplexbildung muss ein endothermer Vorgang sein.

Das Cupriion ist nach der Koordinationszahl 6 hydratiert. Die Chloro- und Bromo-Komplexe sind entweder nach der Koordinationszahl 4 aufgebaut, oder enthalten ausser den 4 Halogenionen noch 2 koordinativ gebundene Wassermolekeln. Die Konstitution der Nitrate- und Sulfato-Komplexe ist bisher völlig unaufgeklärt.

### Literatur (irodalom).

1. N. Bjerrum, Kgl. Danske Vidensk Selsk. Skrifter 4 (1906) 1.
2. W. Ostwald, Z. phys. Chem. 9 (1892) 579.
3. B. A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 41 (1908) 1216, 4328.
4. Kiss Á. és Gerendás (Geszner) M. Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 4 (1934) 124.
5. R. Samuel und seine Mitarbeiter, Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 431.
6. G. Scheibe und E. Lederle, Z. phys. Chem. (B) 6 (1929) 247.
7. K. Fajans und G. Jos, Z. f. Physik 23 (1924) 1.
8. H. v. Halban, Z. Elektrochem. 29 (1923) 436. — B. A. Hantzsch, Z. Elektrochem. 18 (1912) 470.
9. F. F. Martens und F. Grünbaum, Ann. d. Physik 12 (1903) 984.
10. F. G. Donnan und H. P. Bassett, Journ. chem. Soc. 81 (1902) 939.
11. H. A. C. Denier D. v. d. Gon, Arch. Neerl. 7 (1923) 140. — Brönstein Tabelle I. Erg. 434.
12. B. E. Moore, Z. phys. Chem. 55 (1906) 659.
13. E. Doehlemann und H. Fromherz, Z. phys. Chem. 171 (1934) 353.

14. H. Brintzinger und Ch. Ratanarat, Z. anorg. und allg. Chem. 222 (1935) 113.
15. F. Rosenblatt, Z. anorg. und allg. Chem. 204 (1932) 351.
16. H. Ley, Z. anorg. und allg. Chem. 173 (1928) 287.
17. H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig, 1932.
18. A. Magnus, Z. anorg. und allg. Chem. 124 (1924) 288.
19. K. Schaefer, Z. wiss. Photogr. 8 (1910) 211.
20. R. Mecke und H. Ley, Z. phys. Chem. 111 (1924) 385.
21. H. G. Denham, Z. phys. Chem. 65 (1909) 663.
22. Th. Graham, Phil. Mag. (3) 6 (1835) 418.
23. E. Müller, Ann. d. Physik. 12 (1903) 777; 21 (1906) 515.
24. W. D. Bancroft and H. W. Rogers, Journ. of physical Chem. 37 (1933) 1061.
25. V. Kohlschütter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 37 (1904) 1153.
26. H. Ley, Z. phys. Chem. 22. (1897) 77.
27. G. Spacu und J. G. Murgulescu, Z. phys. Chem. 170. (1934) 71.

---

Bei der Redaktion eingegangen am 8 April. 1935.

---