

Magy. Kir. Ferencz József Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegyteni Intézete Szeged.

Igazgató: Dr. Kiss ÁRPÁD egyetemi tanár.

A ferri sók elnyelési színeke töménysav és só oldatokban.

Irta: ÁBRAHÁM JOZEFA.

Bevezetés.

A ferri complexek fényelnyelő képessége és azok szerkezete közötti összefüggés megismerése céljából Kiss Á. professor ajánlatára felvettem az állandóbb ferri complexeknek és ferri sóknak különböző savak és sók oldataiban az elnyelési színekéjét. Ily irányú vizsgálataim eredményeiről szeretnék a következőkben beszámolni.

2. Kísérleti eljárás mód.

A vizsgált oldatok elnyelési görbéit 700—470 $m\mu$ között a Schmidt- és Haensch-féle, Kömig-Martens-Grünbaum-féle spectrálfotométerrel (1), 480—200 $m\mu$ között pedig Zeiss-féle „Spektrograph für Chemiker“-rel határoztam meg (2).

A méréseket szobahőmérsékleten végeztem. Ugyanazon oldatnak ellenőrzéseképpen különböző időben felvett színekepei egymással jól egyeznek. Előző szerzők görbéit összehasonlítás céljából átszámítottam és saját adataimnál használt léptékre rajzoltam át.

$FeCl_3$ p. a. készítményt tisztítás nélkül használtam. A hydrolysis megakadályozására az oldathoz sósavat adtam. Az oldat színének a ferriion és sav koncentratiotól való függését illetően az irodalmi adatokra utalok (3).

$FeNH_4(SO_4)_2$ „Merck cryst.“ készítményt sósavval gyen-

gén megsavanyított vízből ismételt átkristályosítással tisztítottam. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tömény kénsav oldatának előállítása céljából FeCl_3 -t enyhe melegítéssel conc. H_2SO_4 -ben oldottam. A ferrisók kénsavban való oldékonyságára vonatkozóan Wirth munkájára utalok (4). $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ oldat készítésénél „Merck“-féle p. a. FeCl_3 -ot NH_4OH felesleggel elegyítettem. A $\text{Fe}(\text{OH})_3$ csapadékot forró vízzel való többszörös átmosás után p. a. HClO_4 -ban oldottam. Az oldat vas, illetőleg perchlorát tartalmát gravimetricusan határoztam meg. $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ Schuchardt-féle p. a. készítmény volt, melynek oldatát sötétben tartottam. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ „Merck“-féle p. a. készítményt ismételt átkristályosítással, alkohollal való lecsapással tisztítottam (5). A $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ sötét és oldatát védtem az erős fényhatástól. Az átkristályosításnál ügyeltem arra is, hogy a hőmérséklet 60°C -t ne haladja túl (6). A $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tömény kénsavas oldatának színeképet felvenni nem tudtam, mert a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ tömény kénsavval érintkezve elbomlott.

A közegeként használt savak és sók p. a. készítmények voltak. A törzsoldatok töménységét gravimetricusan (7), a savak töménységét titrimetricusan őriztem ellen. Az oldatok készítéséhez használt vizet lúgos permanganátról destilláltam át. A destilláló berendezés jénai normálüvegből készült. Az oldatokat a vizsgálat előtt 1 G. 4. jelzésű jénai szűrővel tisztítottam.

3. Kísérleti adatok ismertetése.

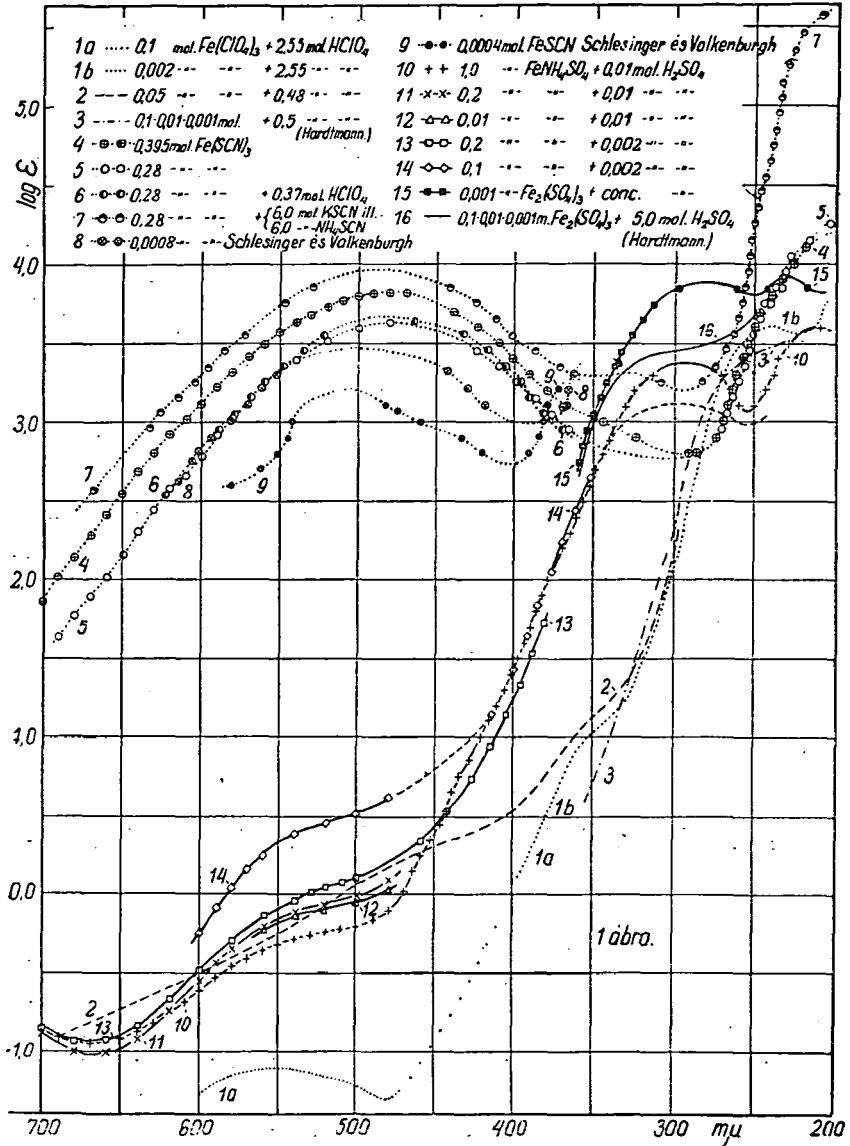
A moláris extinció coefficiens (ϵ) értékét egy adott hullámhossz (λ) mellett a

$$\log I_0 / I = \epsilon cd$$

egyenlet adja meg, ahol I_0 , ill I a gyöngítetlen, ill. a gyöngített fény intenzitása, c a ferri complex moláris koncentrációja, míg d az oldat rétegvastagsága centiméterekben.

A ferri sók vizes oldatai többnyire erősen hydrolysalnak, így a ferri ion színeképe mellett a hydrolytes termékeké is megjelenik. Sav hozzáadására a hydrolysis visszaszorítható (8), ezért méréseimet többnyire savas közegben végeztem. Amikor a hydrolysisról tartani nem kellett a neutrális sók hatását is vizsgáltam. A közeg gyanánt használt sav, vagy só oldat

töménységét fokozatosan növeltem, hogy a sávok kialakulásából a keletkező komplexekre következtetni lehessen.

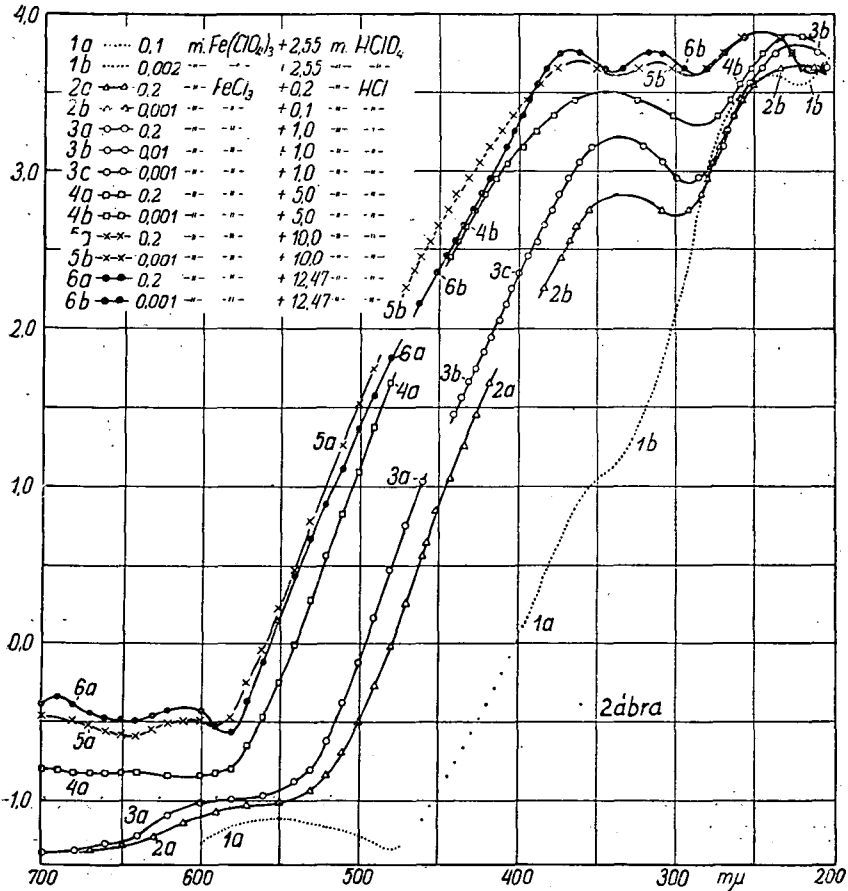


$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ perchlorsavas oldatának elnyelési szinképe minden ábrán pontozott vonallal, mint alapgörbe szerepel.

0,1 mol. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 2,55 \text{ mol. HClO}_4$ oldat szinképében

három sáv (550, 350 és 240 $m\mu$) található. ϵ -értékei a rövidebb hullámok felé nagy mértékben növekednek (1. ábra 1a, 1b, görbe).

0,05 mol. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 + 0,5$ mol. HClO_4 oldat színe a láthatóban a Raleigh-féle szórást mutatja, melyet valószínűleg a ferri ion hydrolysisé folytán keletkező kolloid részecskék okoz-



nak. 340 $m\mu$ -tól kezdve ϵ -értékei egyeznek a tömény HClO_4 -as oldatával. (1. ábra, 2. görbe). Hardtmann (9) által felvett elnyelési görbe az általam megadottal elég jól egyezik (1. ábra 3. görbe).

Ewan (10) sósavval gyengén megsavanyított híg FeCl_3 oldatok ϵ -értékeit határozta meg a látható részben. A kezdet-

leges mérési módszer miatt adatai használhatatlanok. Moore (11) a Beer törvény érvényességét vizsgálta sósavas oldatoknál. Hardtmann (9) az 0.1 mol. FeCl_3 sósavas oldatainak a színképét az ultraibolyában a kevésbé pontos Hartley-Baly-féle módszerrel vetette fel.

A HCl koncentráció növelése a FeCl_3 elnyelési színeképében lényeges változást okoz. A sávok a hosszabb hullámok felé tolódnak el, egyúttal ϵ -értéke is növekszik. A HCl koncentrációtól függően a FeCl_3 oldatainak két különböző típusú elnyelési görbéje van.

0.1—5.0 mol. HCl koncentráció között az ibolyántúli részben két sáv (332 és 224 $m\mu$) van. A sav koncentráció növelésével a 332 $m\mu$ -nál lévő sáv kiszélesedik, fokozatosan a hosszabb hullámok felé tolódik el, ϵ -értéke emelkedik, a 224 $m\mu$ -nál lévő sávnál csak az ϵ -értéke emelkedik, míg a maximum helye változatlan marad (2. ábra 2b, 3b, 3c és 4b görbe).

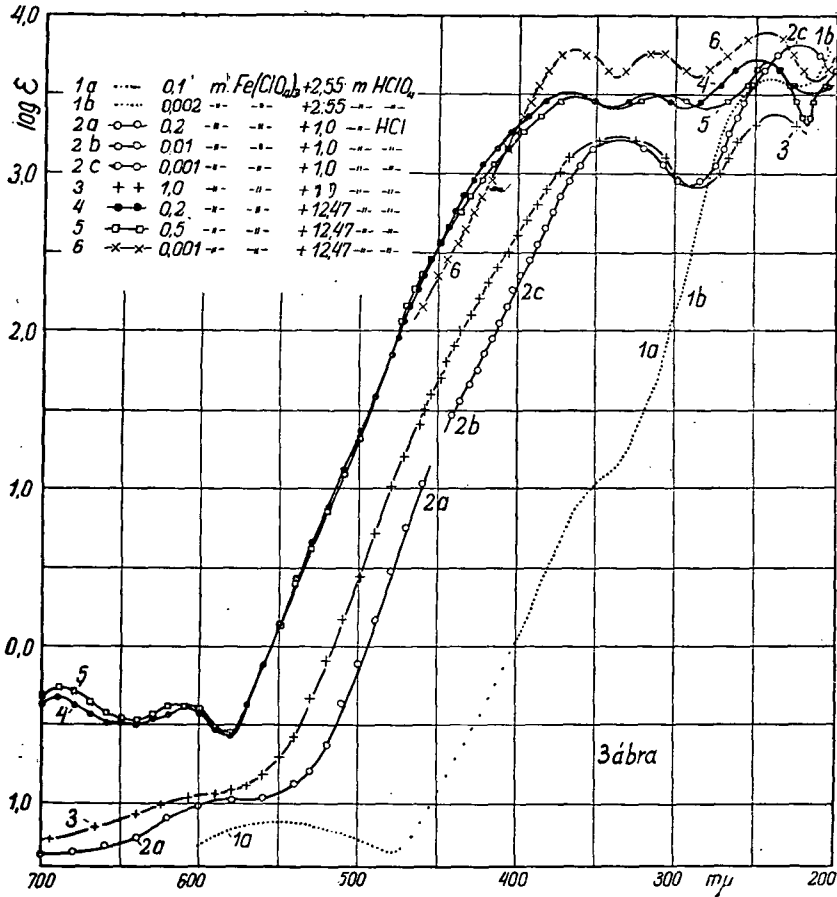
10.0, illetőleg 12.47 mol. sósavoldat színeképében két sáv van a látható, míg három az ibolyántúli részben (2. ábra 5., 6. görbe és 3. ábra 4., 5., 6. görbe). 12.47 mol. sósavas oldatban a sávok élesebbek, ϵ -értéke magasabb. A sav koncentráció növelésével a 700 $m\mu$ -nál lévő sáv a rövidebb hullámok, a 605 és 363 $m\mu$ -nál fekvők pedig a hosszabb hullámok felé tolódnak el, míg a 312 és 246 $m\mu$ -nál lévő sávok helyzetüket nem változtatják. A 12.47 mol. oldatnál az 580 és 390 $m\mu$ között felszálló ág, a 10.0 mol. oldatéhoz képest kissé a rövidebb hullámok felé tolódik el (1. sz. táblázat). Ezenkívül 580 és 390 $m\mu$ között ϵ -értékei csökkennek.

1. sz. táblázat.

Rendszer	log $\epsilon = 0.5$	1.0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
0.20 m. FeCl_3 + 0.2 m. HCl	500	480	462	—	—	—	—	—
0.001 m. FeCl_3 + 0.1 m. HCl	—	—	—	435	420	394	370	—
0.20 m. FeCl_3 + 1.0 m. HCl	514	496	479	453	—	—	—	—
0.001 m. FeCl_3 + 1.0 m. HCl	—	—	—	—	438	415	390	364
0.20 m. FeCl_3 + 5.0 m. HCl	561	540	520	497	486	—	—	—
0.001 m. FeCl_3 + 5.0 m. HCl	—	—	—	—	—	464	440	410
0.20 m. FeCl_3 + 10.0 m. HCl	584	559	539	512	500	—	—	—
0.001 m. FeCl_3 + 10.0 m. HCl	—	—	—	—	—	480	457	428
0.20 m. FeCl_3 + 12.4 m. HCl	575	555	536	506	493	—	—	—
0.001 m. FeCl_3 + 12.4 m. HCl	—	—	—	—	—	459	442	414

A 0·5 mol. FeCl_3 +12·47 mol. HCl. oldatának 352, 308 és 243 $m\mu$ -nál lévő sávjai kis mértékben a rövid hullámok felé tolódnak el. A Schumann ibolya határán új sáv van kialakulóban (3. ábra 5. görbe).

1·0 mol. HCl-as oldatban ϵ -értékei 700—300 $m\mu$ között

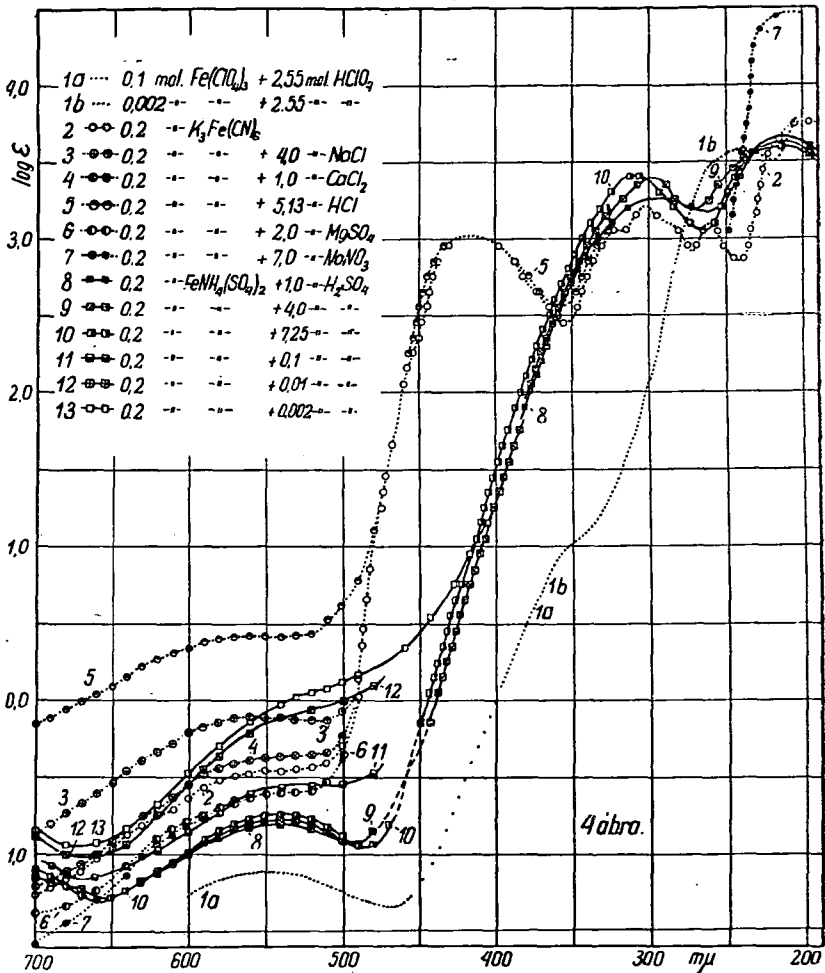


2a—6. sz. görbénél $\text{Fe}(\text{ClO}_4)$ helyett FeCl_3 értendő.

a vastartalommal emelkednek, míg 300—200 $m\mu$ között csökkennek (3. ábra 2., 3. görbe). A 335 $m\mu$ -nál lévő sáv mindkét oldatnál azonos magasságú, de a töményebb oldat sávja szélesebb.

0·5 mol. FeCl_3 12·47 mol. sósavas oldatánál ϵ -értékei 700

--590 $m\mu$ között nagyobbak, 590—405 között csaknem egyezők, 450—200 $m\mu$ között pedig kisebb értékűek, mint a 0·2 mol. oldatái. A 0·2 mol. oldat ϵ -értékei 450 és 200 $m\mu$ között viszont kisebbek a 0·001 mol. oldaténál (3. ábra 4., 5., 6. görbe).



Hardtmann (9) csak a 332 $m\mu$ -ná fekvő sávot észlelte, míg a 224 $m\mu$ -nál levő sávnak csak a felszálló ágát kapta meg. Ezenkívül a töményebb sósavas oldatoknál az új sávok kialakulását sem észlelte.

A 0·2 mol. $Fe_2(SO_4)_3$ -nak 1,0; 4·00 és 7·25 mol. H_2SO_4 oldatban az elnyelési színeképe nagyon hasonló egymáshoz (4.

ábra 8., 9., 10. sz. görbe). A három sáv (540, 293 és 212 $m\mu$) a sav concentratio növelésével élesebbé válik. A 293 $m\mu$ -nál fekvő sáv a vörös felé toódik el. Töményebb kénsavas oldatban a 400 $m\mu$ -nál fekvő felszálló ág kis mértékben a vörös felé toódik. Az infravörös felé egy sáv van kialakulóban. A három elnyelési görbe többször (680-, 630-, 500-, 455 $m\mu$ -nál) metszi egymást. A kénsavas oldatok mindhárom sávja a $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ megfelelő sávjaihoz viszonyítva a rövidebb hullámok felé toódott el (4. ábra 8., 9., 10. és 1a, 1b sz. görbe).

A kénsav concentratio csökkenésekor az ϵ -értékeinek a színekép látható részében való fokozatos növekedése, valamint az 540 $m\mu$ -nál fekvő sáv elmosódása hydrolysisra vall.

Az 1·0 mol. $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + 0\cdot01$ mol. H_2SO_4 oldatnál az 540 $m\mu$ -nál fekvő sáv szintén elmosódott (1. ábra 10. sz. görbe). 0·01 mol. $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + 0\cdot01$ mol. H_2SO_4 oldat (1. ábra 12. sz. görbe) elnyelési görbáját az oldat kis extincioja miatt csak 560 $m\mu$ -tól tudtam felvenni, 0·001 mol. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ tömény kénsavas oldat szintelen (1. ábra 15. sz. görbe).

Feltűnő a kénsavas $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$, valamint a higabb sósavas FeCl_3 oldatok elnyelési görbéinek hasonlósága (4. ábra 8., 9., 10. sz. görbe és 2. ábra 2., 3., 4. sz. görbe).

A $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ oldatát a fényhatástól védtem, a cüvettákat elsötétített teremben töltöttem. Bramley és Philip szerint (13) ugyanis a $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ szétszórt fényben csak igen lassan esik szét. Minden egyes meghatározáshoz a cüvettákat újra töltöttem.

A $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ vizes oldatának elnyelési színeképében egy széles sáv van 480 $m\mu$ -nál (1. ábra 4., 5., 6., 7. sz. görbe). Csekély az eltérés a 0·03 mol. $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ vizes és perchlorsavas oldatának absorptios görbéi között (1. ábra 5., illetőleg 6. sz. görbe). $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ concentratio emelésével, valamint KSCN és NH_4SCN hatására ϵ -értékei növekednek, egyúttal új sáv alakul ki 336, illetőleg 325 $m\mu$ -nál (1. ábra 4., 7. sz. görbe). Azonos töménységű KSCN és NH_4SCN az $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ elnyelési görbáját egyformán befolyásolja (1. ábra 7. sz. görbe). Hasonlót észlelt Csokán is (13) a $\text{Co}(\text{SCN})_2$ oldat elnyelési színeképénél.

Schlesinger és Valkenburgh (14) 0·0004,—0·0008 mol. $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ oldat elnyelési görbéit vették fel (1. sz. ábra 8., 9. sz. görbe). Mivel az irodalmi adatok szerint (15, 16) híg $\text{Fe}(\text{SCN})_3$

oldat színe a disszociáció és az ezt követő hydrolysis következtében erősen csökken, azért 0.03 mol.-nál hígabb oldatot nem használtam. Halban és Zimpelmann (17) által megadott extinció görbének a lefutása egyezik az általam felvettel.

A $K_3[Fe(CN)_6]$ oldat elnyelési színeképében négy fő- (415, 302, 261, 200 $m\mu$) és két melléksáv (320, 283 $m\mu$) található (4. ábra 2. sz. görbe).

A $K_3[Fe(CN)_6]$ elnyelési színeképét az ultraibolyában Lifschitz és Rosenbohm (18), Hardtmann (9), Cambi és Szegő (19), Imori (6), Gettmann (20), Samuel (21) és Kortüm (22) vették fel. Samuel (23) a neutrális sóhatást is vizsgálta. Adataik azonban lényegesen eltérnek egymástól. Gettmannál és Cambinál, továbbá Hardtmannál és Imorinál hasonló intenzitásúak a sávok. Csak három sávot észleltek, s a színekép finomabb szerkezetét nem tudták kihozni. Igen alacsonyok a sávok a Lifschitz és Rosenbohm által közölt színeképben. Az összes szerzők adataitól lényegesen eltér a Samuel által felvett görbe. Adataim igen jól egyeznek. Kortümével, annak kiegészítéséül tekinthetők.

A $CaCl_2$, $NaCl$ és HCl a látható részben növeli ϵ -értékeit (4. ábra 3., 4., 5. sz. görbe). A HCl az ibolyántúli részben is kis mértékű függőleges irányú eltolódást okoz. A $MgSO_4$ és $NaNO_3$ a látható részben csökkenti az ϵ -értékeit, 270 $m\mu$ -tól a rövidebb hullámok felé a nitrátion saját erős absorpciója okozza az elterést (4. ábra 6., 7. sz. görbe).

Samuel (23) a 408 $m\mu$ -nál fekvő sávnál sóoldatokban erős eltolódást és intenzitás változást, míg a rövidebb hullámú részben csak intenzitás változást talált. Samuel (23) adatai ellentétben állanak Kortüm eredményeivel (22). Kortüm szerint a Beer féle törvény a 408 $m\mu$ -nál fekvő fősáv területén szigorúan érvényes, míg a 261 $m\mu$ fekvő sávnál jelentékenyebb eltérések vannak. Így az első sáv külső zavarral szemben érzéketlen, míg a rövidebb hullámú sávnál nagyobb optikai változások is jöhetnek létre, mint annak intenzitásváltozása.

Neutrális só és erős sav jelenlétében végzett méréseim megerősítik Kortüm megállapításait. Az ultraibolya részben közeghatást nem észleltem, míg a színekép látható részében a neutrális só, illetőleg erős sav ϵ -értékeit nagy mértékben emeli, vagy csökkenti.

A komplexek chemiai összetétele.

Lessheim és munkatársai szerint (24) a ferri ion a hatos coordinatio szám szerint hidratál. Hardtmann (9) szerint a ferri-perchlorat perchlorsavas oldatában a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -ion van jelen. Ez az ibolya színű complex kristályos állapotban is meg van. A ferrisók híg vizes oldatában a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -ion elnyelési színeképének a meghatározása a ferri-ion hydrolysis miatt nehézségekbe ütközik. Valószínűleg a $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ perchlorsavas oldatában felvett és alapgörbének választott színekép felel meg legjobban a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -ion színeképének.

A $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ oldat szerkezetére vonatkozóan többféle nézet alakult ki. Magnanini (25), Gladstone és Schwenckenbecher (26), Jablczynski (27), továbbá Rosenheim és Cohn (15) a $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ vizes oldatában nem dissociált molekulákat tételeznek fel. Krüsz és Moraht (28), Ostwald (29), Willstätter (30), továbbá Halban (17) a fölös SCN -iont tartalmazó oldatban a színmélyülésből $\text{K}_9[\text{Fe}(\text{SCN})_{12}]$, illetőleg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ kettősók jelenlétére következtetnek. Rosenheim és Cohn (15) abszolút alkoholos oldatokban kimutatták a $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$ complex iont, de ez szerintük vizes oldatban átalakul $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ molekulává. Rosenheim és munkatársainak (31) tömény vizes oldatból sikerült az $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$ -complex ion alkali sóit kristályos állapotban előállítani.

Schlesinger és Valkenburgh (14) több módon igazolják vizes oldatban a $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$ -ion, illetőleg az ugyanolyan színű nem dissociált $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ molekula létezését. Nagy SCN' -ion felesleg esetén az $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$ molekula teljesen átalakul $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$ complex ionná.

Battacharya és Dhar (32) és $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ oldatnak infravörös és vörös fény hatására végbemenő széteséséből arra következtettek, hogy a $\text{C}=\text{N}$ kötés a ferri-ion jelenlétében fellazul és így az $\text{S}=\text{C}=\text{N}$ -isorhodon kapcsolódást tételezik fel.

Az általam használt koncentrációk esetén az $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ vizes oldatainak a színét valószínűleg az $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$ complex ion okozza. Támogatja feltevésem az a tény, hogy a concentratio növelésekor az elnyelési görbe alakját megtartja és csak függőleges irányban tolódik el. Továbbá, hogy azonos vas concentratio és nagy SCN' felesleg esetén a színekép szerkezete

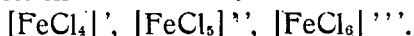
szintén változatlan, csak a függőleges irányú eltolódás nagyobb mértékű. Ez arányos az oldatban jelenlévő $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$ complex ion mennyiségével.

$\text{Fe}(\text{SCN})_3$ oldatoknak a 200 $m\mu$ -nál fekvő maximuma eltérően viselkedik. Itt ugyanis a töményebb vizes oldatban ϵ -értéke kisebb, mint a higabb vizes oldatban. Ez azonban a ferri-ionnak a saját sávja, mely a többi oldatoknál is hasonlóan változik a vas koncentrációval.

A $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ oldat elnyelési színeképe a láthatóban lévő nagy extinciójú sáv következtében teljesen más felépítésű, mint a többi ferrisóké.

A FeCl_3 vizes oldataival a ferri-ion hydrolysisé miatt nem foglalkoztam.

Moore (11) a tömény vizes, valamint a HCl-el elegyített oldat színét a nem dissociált FeCl_3 molekulákra vezeti vissza. Hardtmann (9) szerint növekvő savtartalommal a következő komplexek keletkeznek:



Töményebb (10 mol.) sósavas oldatokban az $[\text{FeCl}_6]'''$ complex ion az uralkodó. Relatív Cl^- -ion concentratio növelése is a $[\text{FeCl}_6]'''$ complex ion kialakulását segíti elő. Ennek megfelelően töményebb sósav oldatban az elnyelési görbe sávjai élesebbek.

H_2SO_4 a ferri-ion hydrolysisét visszaszorítja, egyúttal a nem dissociált $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ complex keletkezését segíti elő (8, 9). $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ kénsavas oldatainak színeképében a sav concentratio növelésével a sávok élesednek, aminek oka valószínűleg a dehydratatiót nyomon követő $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ -complex képződése (4. ábra 8., 9., 10. sz. görbe). Töményebb kénsav oldatokban a pozitív töltésű ferri-iont az ellentétes töltésű sulfat-ionok oly szorosán veszik körül, hogy a complex képződés megindul (33).

A $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ tömény kénsavas oldatainak színeképében több metszéspont van, melyből több vegyület közötti egyensúlyra lehet következtetni. Ezek szerkezete egyelőre még ismeretlen.

A kisebb vastartalmú és kénsav tartalmú oldatok extinciójának növekedését (a láthatóban) s a sáv elmosódását 540 $m\mu$ -nál valószínűleg a nagyobb mértékű hydrolysis okozza (1. ábra 10., 11., 12., 13., 14. sz. görbe és 4. ábra 11., 12., 13. sz. görbe).

A coordinatios öv elektron elrendeződése.

Mivel minden coordinatios helyen egy alkatrészi, úgy a semleges molekulát, mint az ionokat két elektron köti meg, úgy a hatos coordinatios szám esetén a ferri-ion négy saját elektronján kívül még 12 coordinatios elektron elrendeződésétől fog függeni a coordinatios öv elektron szerkezete, vagy töltés eloszlása.

A vas, illetőleg a hatos coordinatios szám szerint felépülő ferri complexek elektronjainak elrendeződése Ray szerint (34) a következő:

2. sz. táblázat.

	1 s	2 s	2 p	3 s	3 p	3 d	4 s	4 p	4 d
Fe	2	2	6	2	6	6	—	—	—
Ferri-ion	2	2	6	2	6	5	—	—	—
Ferri complex (valódi)	2	2	6	2	6	(6) 4	1	(6)	—
Ferri complex (nem valódi)	2	2	6	2	6	5	—	(6)	(6)

Ray (34) szerint a nem valódi, instabilis, vagy egymáskörül elrendeződött complexeknél a központi ion elektronjainak eredeti elrendeződése változatlan, míg a valódi, vagy stabilis, vagy behatolási complexeknél megváltozik (2. sz. táblázat).

Az elnyelési színeképek keletkezése.

Az elnyelési színeképek elektron átmenetek hozzák létre, amelyek több atomos képződményeknél a rendszer rezgési és forgási energiájával kapcsolatosak. A forgási energiának megfelelő sávok azonban az oldatoknál hiányoznak (35).

Régebbi felfogás szerint a Bohr féle periodusos rendszer átmeneti elemeinél (Sc-től a Cu-ig) maga a fém ion az absorbeáló centrum (22). Ladenburg szerint (36) ezen elemeknél az elektronok úgy a 3d, mint a 4p pályán megkötődhetnek, s a láthatóban a fényelnyelését a kettő közötti átmenet hozza létre. Joos (37) szerint a fém ion hidratált complexe absorbeál.

Bose és Datta (38) szerint, hogy a complexek központi ionja fényt tudjon absorbeálni, a coordinatios övben megkötött gyököktől meg kell szabadulnia. Ez bizonyos munkával jár, ami azt eredményezi, hogy a központi ion elektron átmeneteinek megfelelő sávok bizonyos mértékben eltolódnak.

A hatos coordinatis szám szerint felépített ferricomplexek fényelnyelésében a ferri ion négy saját elektronján kívül szerepet fog játszani a 12 coordinatis elektron is. Ha feltesszük, hogy az oldószer zavaró hatása folytán mindenik féle elektronnak csak egy átmenete lehetséges és hogy a coordinativ elektronok fényelnyelése a coordinativ kötés megszüntetésében áll, az esetben annyi sáv lép fel az elnyelési színeképben, ahány féle módon kötődnek meg az említett elektronok. Ehhez járul még a központi ion és a coordinative kötött alkatrészből álló rendszer rezgési energiájának a megváltozása. Végül a coordinative kötött gyököknek saját abszorbtioja az esetben, ha ezeknek a fényelnyelésben szerepet játszó elektronjait a coordinativ kötés nem vette igénybe (39).

Mivel a fényelnyelésben az absorbeáló anyag különböző elektronjai vehetnek részt, komplikált vegyületeknél gyakran nem adható meg, hogy egy bizonyos sávnak, mely elektron átmenetek felelnek meg. Az elnyelési sávoknak az oldószer molekulákkal szemben való viselkedés bizonyos mértékig erre a kérdésre is fevilágosítást nyújt (35). Az elmondottak alapján a valódi és nem valódi ferri complexek elnyelési színeképe különböző kell, hogy legyen, mivel a 2. sz. táblázat szerint a coordinatis öv elektronjainak elrendeződése különböző (39).

Mivel a Cl^- , SO_4^{2-} , és ClO_4^- -ionnak $200\text{ m}\mu$ -ig számottevő abszorbtioja nincsen a vassók elnyelési színeképében $700\text{--}200\text{ m}\mu$ között lévő összes sávokat a hidratált ferri ionnak, illetőleg ferri complexnek kell tulajdonítanunk. Az CN^- és SCN^- -ionoknak $200\text{ m}\mu$ -on belül is van fényabszorbtiojuk (43). A CN^- , illetőleg SCN^- -ionok a ferri vashoz a nitrogen azon elektronjával kapcsolódnak, melyek a cyanid és rhodanid ion sávjait is létrehozzák. Így ezen sávok a $\text{Fe}(\text{CN})_6$, illetőleg $\text{Fe}(\text{SCN})_6$ elnyelési színeképében nincsenek meg.

A vizsgált complexek közül az $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -ion nagy állandósága folytán a valódi complexek csoportjába sorolandó, míg $\text{Fe}(\text{SCN})_6$, FeCl_6 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ inkább nem valódi complexek lennének. Szintén valódi complexnek tekinthető a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ ion. A hidratált ferri ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$ elnyelési színeképének felvételéhez ferriperchloratot használtam (34), mivel a perchlorat ion csak igen kevésbé complex képző (40) és csak $200\text{ m}\mu$ -tól absorbeal (41). A perchlorat oldatban felszálló görberész való-

színüleg a ferri ion elektron affinitási sávja, míg 550 és 350 $m\mu$ -nál levő sávokat a víz-dipolusokat elektrodynamikusan megkötő elektronok pályae energiájának változása okozza (42).

Ha a megvizsgált nem valódi komplexek $\text{Fe}(\text{SCN})_6$, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ elektron elrendeződése azonos úgy azok elnyelési színeképének szerkezete is hasonló lenne, viszont ezekétől eltérne az $\text{Fe}(\text{CN})_6$, illetőleg a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -ion elnyelési színeképe. A kénsavas $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ és a sósavas (5·0 mol.-ig) FeCl_3 oldatok elnyelési színeképe igen hasonló egymáshoz, amiből következne, hogy ezen oldatokban jelenlévő chromophor elektron elrendeződése is hasonló. Mivel a 10·0 mol. sósavas FeCl_3 oldat elnyelési színeképe egészen megváltozik, így az ilyen oldatban jelenlévő chromophor összetétele és így az elektron elrendeződése is eltérő kell hogy legyen.

Az eddig vizsgált ferrisók elnyelési színeképei (tekintet nélkül arra, hogy valódi, vagy nem valódi komplexről van szó) $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ kivételével megegyeznek abban, hogy 500 $m\mu$ -ig igen kicsi ϵ -értéke, ettől kezdve pedig az ϵ -értékek ugrásszerűen növekednek.

*

Dolgozatom a m. kir. Ferencz József-Tudományegyetem általános és szervetlen vegytani intézetben készítettem. A tanítvány legmélyebb tiszteletével és hálájával mondok köszönetet ezúton is az Intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak állandó szíves útbaigazításáért és nagybecsű tanácsaiért, mellyel munkám eredményes befejezését lehetővé tette.

Szeged, 1938.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven der Lösungen von FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ im Gegenwart von HCl , H_2SO_4 und HClO_4 , ausserdem der Lösungen von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ im Wasser, HCl , HClO_4 und in Neutralösungen zwischen 200- und 700 $m\mu$, aufgenommen. Die Absorptionsspektren der wässrigen Lösungen von FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ und $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ wurden wegen der Hydrolyse nicht untersucht.

Als Bezugsspektrum diente die Extinktionskurve der perchlorsauren Lösung von $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, welches dem Absorbios-

spektrum des $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ Ions entspricht. Die in verschiedenen Salz- bzw. Sauerlösungen beobachteten Grenzkurven können den $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$, FeCl_6 , $\text{Fe}(\text{SCN})_6$, $\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ Komplexen zugeschrieben werden. $\text{Fe}(\text{CN})_6$ kann wegen der grossen Stabilität zu den vollkommen, oder „Einlagerungskomplexen“ gezählt werden. Ebenso ist das $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Ion als ein Einlagerungskomplex anzusehen. Die $\text{Fe}(\text{SCN})_6$, FeCl_6 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$ Komplexionen sind instabile Anlagerungskomplexe.

Die Absorptionsspektren der untersuchten Salzlösungen verursachen die Uebergänge der koordinativen Bindungselektronen der Komplexe und diese der 3d und 4s Elektronen der Ferriionen. Bei den instabilen Komplexen zeigt die langwelligste Bande im Ultraviolett die grösste Empfindlichkeit gegen über der Wirkung von Säuren und Salzen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Irodalom.

1. *F. F. Martens és F. Grünbaum*, Ann. Physik, 12 (1903) 939.
2. *Kiss Á. és Gerendás M.*, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 5 (1937) 153.
3. *S. U. Pickering*, Journ. Chem. Soc. 105 (1914) 480, *M. Schneider*, Aus der Natur 18 (1921/22) 340, *M. Neidle*, Journ. Amer. Chem. Soc. 39 (1917) 2347, *J. C. Hostetter*, Journ. Amer. Chem. Soc. 41 (1919) 1533—37.
4. *F. Wirth*, Z. anorg. allg. Chem. 79 (1913) 360, *J. Kendall, és A. W. Dawidson*, Journ. Amer. Chem. Soc. 43 (1921) 984.
5. *E. Müller és O. Diefenthaler*, Z. anorg. allg. Chem. 67 (1910) 421, *K. Schröder*, Z. anorg. allg. Chem. 72 (1911) 89.
6. *S. Imori*, Z. anorg. allg. Chem. 167 (1927) 158.
7. *E. P. Treadwell*, Lehrbuch anal. Chem. II. B. (1923) 75, *L. Vársárhely*, Z. anal. Chem. 53 (1914) 688.
8. *H. Byk és F. F. Jaffe*, Z. phys. Chem. 68 (1910) 323.
9. *E. Hardtmann*, Dissert. Leipzig (1922).
10. *T. Ewan*, Proc. Roy. Soc. 56 (1894) 286, (1895) 140.
11. *B. E. Moore*, Phys. Rev. 12 (1901) 166, 13 (1901) 246.
12. *J. C. Philip és A. Bramley*, Journ. Chem. Soc. 103 (1913) 795.
13. *P. Csokán*, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1938).
14. *H. I. Schlesinger és H. B. v. Valkenburgh*, Journ. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 1212.
15. *A. Rosenheim és R. Cohn*, Z. anorg. allg. Chem. 27 (1901) 301.
16. *A. Hantsch és A. Vogt*, Z. Phys. Chem. 38 (1901) 738.
17. *H. v. Halban és E. Zimpelmann*, Z. Elektrochem. 34 (1928) 389.

18. *J. Lifschitz és E. Rosenbohm*, Z. wiss. Phot. 19 (1920) 201.
19. *L. Cambi és L. Szegő*, Atti. Acad. Lincei 5 (1927) 635.
20. *F. H. Gettmann*, Journ. phys. Chem. 32 (1928) 187.
21. *R. Samuel*, Z. Physik 70 (1931) 43.
22. *G. Kortüm*, Z. phys. Chem. (B) 33 (1936) 243.
23. *R. Samuel, A. H. Khan és N. Achmad*, Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 431.
24. *H. Lessheim, J. Meyer és R. Samuel*, Z. anorg. allg. Chem. 165 (1927) 253.
25. *G. Magnanini*, Z. phys. Chem. 8 (1891) 1.
26. *J. H. Gladstone*, Phyl. Trans. 145 (1855) 222.
27. *K. Jablczyński és W. Stankiewicz*, Roczniki Chemiji 7 (1927) 549, Zentralbl. (1928) II. 472.
28. *G. Krüsz és H. Moraht*, Z. anorg. allg. Chem. 1 (1892) 399.
29. *R. Willstätter*, Ber. dtsh. Chem. Ges. 53 (1920) 1153.
30. *W. Ostwald*, D. wissenschaft. Grundlagen d. anal. Chem. Dresden-Leipzig (1920) 195.
31. *A. Rosenheim, E. Roerich és L. Tredwel*, Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932) 98.
32. *A. K. Battacharia és N. R. Dhar*, Z. anorg. allg. Chem. 209 (1932) 126.
33. *H. Falkenhagen*, Elektrolyte, Leipzig 1932.
34. *P. Ray*, Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928) 189.
35. *Kiss Á.*, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1937) 116.
36. *R. Ladenburg*, Naturw. 8 (1920) 5.
37. *G. Joos*, Ann. Physik 81 (1926) 1076.
38. *D. M. Bose és S. Datta*, Z. Phys. 80 (1933) 376.
39. *Kiss Á.*, Magy. Chem. Foly. 1938 (Sajtó alatt).
40. *K. Fajans és G. Joos*, Z. Phys. 23 (1924) 1.
41. *H. Ley*, Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 287, Z. Phys. Chem. (B) 5 (1929) 240.
42. *Kiss Á. és Gerendás M.*, Z. Phys. Chem. (A) 180 (1937) 117.
43. *Kiss Á. és Czeglédy D.*, Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938) 407.