

## Ultrabasite aus dem Bükkgebirge.

Von: S. v. SZENTPÉTERY.

Die Ultrabasite des Gebirges sind die Hornblendite, Pyroxenite und Peridotite. Sie stehen mit der Szarvasköer Gabbromasse in einem engem genetischen Zusammenhang. In mineralogischer Hinsicht ist das beständig verändernde quantitative Verhältnis der drei Hauptkomponenten, des Olivins, des Pyroxens und der Hornblende zu einander, selten das Fehlen eines derselben charakteristisch, in chemischer Hinsicht ist aber die verhältnismässig grosse Basizität, die auffallend grosse Menge der Titansäure und der Eisenoxyde, der kleine Wert der Magnesia wichtig: Diese Züge fallen besonders dann auf, wenn wir die Mittelwerte der Analysen dieser Gesteine mit denen der in der Literatur in neuerer Zeit mitgeteilten, als Typen ausgewählten ähnlichen Gesteine vergleichen, wie es oben zu sehen ist.

Szeged, 1938. Junius.

---

Magy. Kir. Ferenc József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen  
Vegytani Intézete, Szeged.

Igazgató: DR. KISS ÁRPÁD egyetemi tanár.

---

## A nitration elnyelési szinképeinek változásáról.

Irta: HEGEDÜS ISTVÁN.

### Bevezetés.

A nitration elnyelési szinképe híg vizes oldatban két fősávból áll (1), amelyek az oldatban előforduló kationok és anionok hatására különbözőképpen változnak. Különösen az első sáv viselkedését vizsgálták igen alaposan, mert könnyebben felvehető és a változás nagymértékű. Végző eredményre e kísérletek azonban nem vezettek. Egyelőre nem tudjuk biztosan, mi történik az ionnal és így meg kell elégednünk a változások megfigyelésével (2). A Halban vizsgálatai óta megjelent másirányú dolgozatok alapján a szinkép keletkezését és változását új módon

értelmezhetjük. Dolgozatom ez alapon a Halban-féle vizsgálatok kiegészítése, illetve továbbépítése. A nitration komplexképzésével és a komplexképző kationoknak a nitration elnyelési szintképre gyakorolt hatásával foglalkozik.

### Eddigi eredmények.

A tisztán minőleges színképelemző vizsgálatokat mellőzhetem, mivel összefoglalásukat az idézett dolgozatok adják. Schaeffer (3a, b, c) szerint a nitration két különböző (selectiv absorbeáló (S) és végabsorbeáló (E)) alakban létezhet. A kettő között folytonos az átmenet. Hogy (S), vagy (E) alakú a színkép, az csak a kationtól, illetve a kapcsolt gyöktől függ. A kevésbé pozitív jellemű fémek (réz, ezüst, thallium, higany) jelenlétében még egy, az előbbiektől különböző, valószínűleg complexionban kötött nitrat gyök is lehetséges. A komplex kötődése a nitrogen atomon keresztül történik. Az igen pontos photoelektromos módszer (4) segítségével megállapították, hogy a nitration színképe minden kation jelenlétében specificusan változik. Nincs tehát két olyan alapszínkép, amelyek különböző arány szerinti összeadásából a különböző színképek leszármaztathatók lennének. Így Schaeffer megállapításai tarthatatlanok. Schaeffer adataiból Hantzsch építette tovább a chemiai elméletet (5).

Hantzsch szerint kationok hatására a nitration hidratburka változik. Salétromsavnál bonyolultabbak a viszonyok, mivel a különböző hidratok mellett az esterhez hasonló pseudo-sav és a nitronium kation jelenlétével is számolnunk kell (6). A nitration hidratatio foka és elnyelési színképe közötti összefüggésről Hantzsch haláláig folyt a vita, de a kérdést nem sikerült végleg eldönteni. A nitronium kation és a részleges dissociatio szerepét a színkép változtatásában Halban és Seiler (7) elvetik, mert részben a saját adataikból, részben Klemenec és Nagel (8) gőznyomás méréseiből sikerült megállapítaniok, hogy a nem dissociált rész legfeljebb 0,1% lehet.

A legpontosabb vizsgálatokat Halban és munkatársai (2, 9) végezték. Az észlelt jelenségek értelmezésénél felteszik, hogy a színkép változását gyengébben, vagy erősebben absorbeáló részecskék megjelenése okozza. Mint ható okot megemlítik az oldószer hatását, a Fajans szerinti iondeformatiot (10) és a dis-

sociatiós egyensúly eltolódását. Szerintük legvalószínűbb, hogy az önálló ionokból ionmolekulák (11), laza associatiós termékek képződnek. A kötés ezekben szerintük heteropoláris, de nem tartják kizártnak a homeopoláris kapcsolású komplexképződést sem (2). Halban vizsgálatai után kiderült, hogy a Bjerrum féle ionassociatiók nem okoznak nagymértékű színeképváltozást (12a, 13). Másrészt a chemiai solvatburoknak oldószer okozta (14) változásakor az elnyelési sávok igen erősen eltolódhatnak (15).

### Felmerülő kérdések.

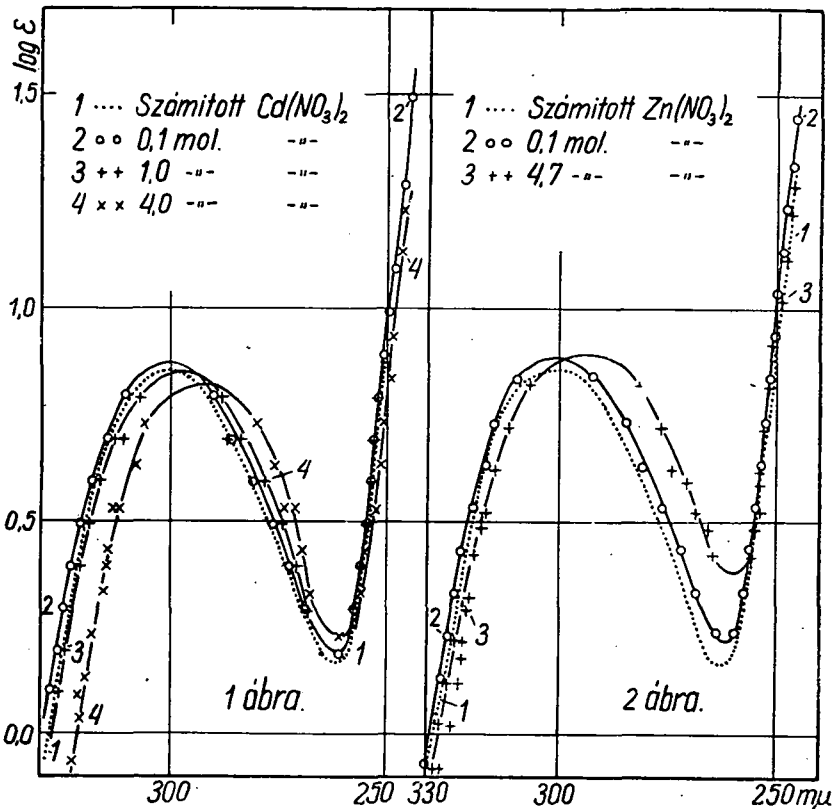
A Halban által használt fényelektromos módszer körülbelül tízszer pontosabb eredményeket ad, mint az általunk alkalmazott eljárás mód. A nitration elnyelési színepe azonban olyan nagy mértékben változik, hogy így is kielégítő eredményeket kaphatunk.

Ha csak a színepelemző módszert használjuk, úgy vagy a nitration, vagy a komplexképző kation elnyelési színepeének a kísérleti körülményekkel való változásából vonhatunk következtetéseket. A nitrationnak a komplexképző kation hatására végbemenő színeképváltozását legjobban egy olyan fém nitratjának vizes oldatában vizsgálhatjuk, amelyik 350 és 250  $m\mu$  között nem absorbeal. Az irodalmi adatok, másrészt a saját méréseim (16) szerint alkalmas kationok az ezüst (17), cadmium, zink (18), cobalt és nickel (19), mert ezek színepeében az említett területen  $\log \epsilon$  értéke általában nulla alatt marad. Az ólom és rézion elektronaffinitási sávja (20) beljebb van ugyan, de a nitration színepeének maximumánál ezek is csak  $\log \epsilon = 0$  alatt absorbealnak (21). A kation és anion relativ concentratiojának változtatására azonban nincs lehetőség, mert bármilyen más iont vive az oldatba, a fellépő változás több ionhatás eredője lesz.

A kation színepeéből a következő meggondolás alapján következtethetünk a nitration viselkedésére: Halban szerint a nitrationnak a 300  $m\mu$  körüli sávja azért változik, mert elektronpályáit a kation erőtere deformálja. A kölcsönhatás elve alapján ekkor azonban a kation elektronpályáinak is deformálnok kell. Ha a kation és a nitration sávjai más helyen fekszenek, úgy a két ion kölcsönös deformatioja egymástól külön-



választva észlelhető. Ezt közelítőleg elérhetjük, ha az említett feltételeknek megfelelő színes ionok színképének változását vizsgáljuk nitracion jelenlétében. Az eredmények kiértékelését azonban megnehezíti az a körülmény, hogy 350—200  $m\mu$  között úgy a kation, mint a nitracion absorbeal. Amint később látni fogjuk, a kation 300—700  $m\mu$  és 200  $m\mu$  körüli sávjai különböző mó-

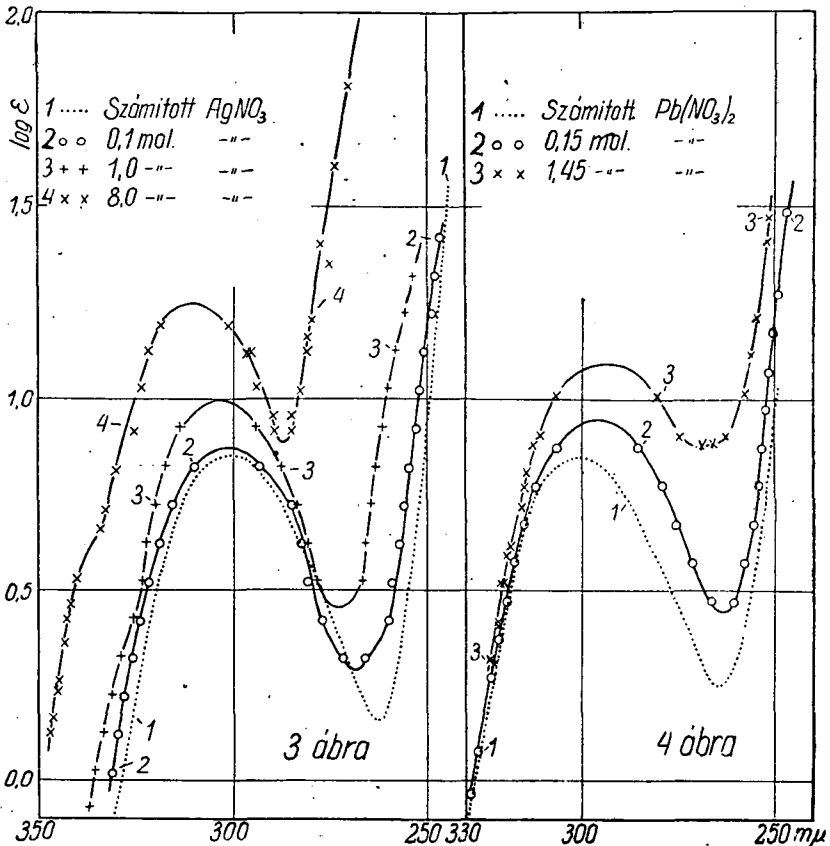


dön keletkeznek, ennek megfelelően a két színkép rész ugyanazon külső hatással szemben különböző módon viselkedhetik (22). Ha csak az egyik viselkedését nézzük, nem kaphatunk biztos képet a jelenségről (12b). Az elnyelési görbék analysise sem vezet célhoz, mert 350—200  $m\mu$  között a kation és anion sávjainak egyidejű változásával állunk szemben. Viszont 400—700  $m\mu$  között, mivel a nitracion fényelnyelése elhanyagolható, nem kell a görbét analysálnunk. A sávok egyértelműen a kationhoz, vagy a képződött complexhez rendelhetők.

### Vizsgálati módszer.

A kísérleti eljárásmodot illetően az előző dolgozatokra utalok (23). A moláris extinciócoefficiens ( $\epsilon$ ) értékét egy adott hullámhossz ( $\lambda$ ) mellett a Beer—Lambert törvény adja meg:

$$E = 1/d \cdot \log J_0/J = \epsilon c \quad \dots \quad (1)$$



ahol ( $J_0$ ) az elnyelő közegbe belépő, ( $J$ ) a kilépő fénysugár intenzitása, ( $d$ ) a réteg vastagság cm-ben, ( $c$ ) a koncentráció gram mol pro liter egységben. A használt anyagok Merck, Kahlbaum—Schering, illetve Schuchardt féle p. a., vagy puriss. készítmények voltak, amelyek tisztaságát ellenőriztem és az eredménynek megfelelően azokat vagy közvetlenül, vagy megfelelő módon tisztítva használtam. Az oldatok koncentrációját a szokásos térfogatos, illetve súlyelemző módszerekkel határoztam meg.

A látható színek területén König—Martens spectralphotometerrel, az infravörösben és ultrabolyában photographicus módszerrel dolgoztam. A König—Martens féle mérések pontossága 5%, a photographicus módszeré Scheibe féle cüvetták esetén 1%, míg a mikroüvetták használatakor a rétegvastagság bizonytalansága miatt 5—8%. Ezért a 0,1 mm-es mikroüvettá vastagságát önkényesen jónak véve a vékonyabb cüvettával kapott görberészt önmagával párhuzamosan eltoltam az alapul vett görberésszel való egybeesésig (24). Az infravörös felvételeket egy Zeiss féle fényelektromos regisztráló photometerrel regisztráltam ki. A kapott görbéket  $\log \epsilon - \lambda \text{ m}\mu$  koordinata rendszerben ábrázoltam. Az 1.—7. sz. ábra görbéinek kiszámításakor a nitration molaris concentratioját helyettesítettem az 1. sz. egyenletbe. A kathionok elnyelési görbéinek kiszámításakor viszont a kathion molaris concentratioját használtam. Az ideális elnyelési görbéket az illető kathion perchloratjának és a híg alkalinitrat oldatnak színekéből az

$$E = \epsilon_1 n_1 c + \epsilon_2 n_2 c \dots \dots \dots (2)$$

egyenlet alapján kellene számítanom (20), ahol ( $\epsilon_1$ ) a kathion, ( $\epsilon_2$ ) az anion molaris elnyelési coefficientense, (c) az oldott só molaris concentratioja, ( $n_1$ ), illetve ( $n_2$ ) a kathionok, illetve az anionok száma, amelyre egy molekula dissocial. Mivel az oldatok fényelnyelését az 1. sz. egyenlet alapján úgy számítottam ki, hogy (c) helyébe a nitration molaris concentratioját helyettesítettem be, azért a megfelelő ideális elnyelési görbéket az

$$\epsilon_{sz} = E_{sz}/cn_2 = \epsilon_1 n_1/n_2 + \epsilon_2 \dots \dots \dots (3)$$

egyenletből számítottam ki.

### Kísérleti adatok:

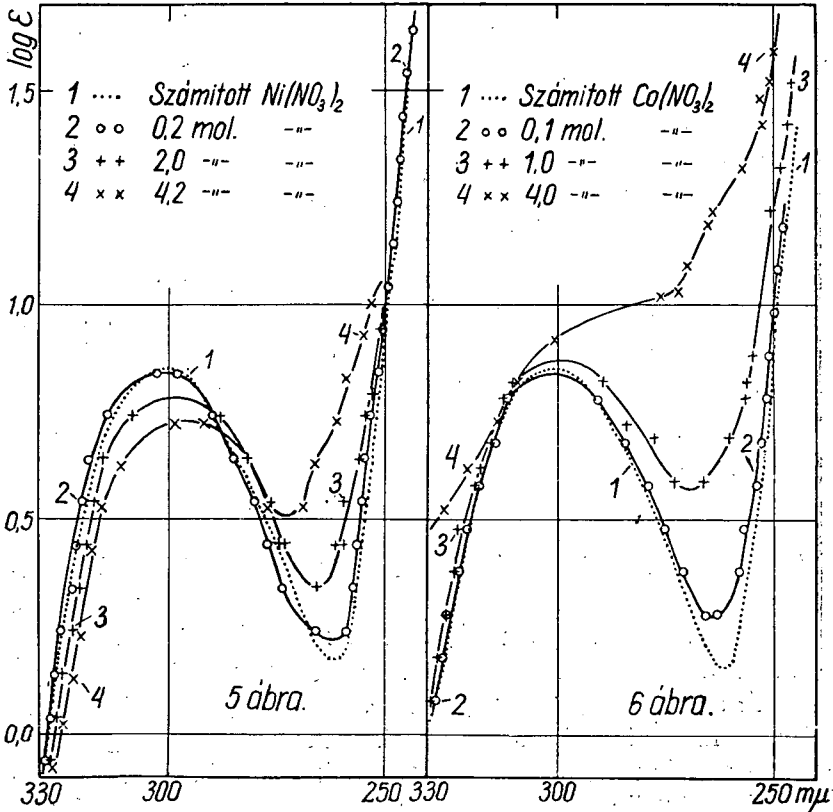
A cadmiumnitrat oldatot töményítve az elnyelési görbe az ibolya felé tolódik és  $\epsilon$  értékei csökkennek (1. sz. ábra, 2, 3, 4 sz. görbe).

A zinknitratnál az oldat töményítésekor igen kicsi a változás. A görbe az ibolya felé tolódik el  $\epsilon$  értékének lényeges változása nélkül (2 sz. ábra 2, 3 sz. görbe).

Az ezüstion hatására a nitration elnyelési görbéje emelkedik és a hosszabb hullámok felé tolódik el (3 sz. ábra 2, 3, 4 sz. görbe). A közölt görbék szerint Winther, Baggsgaard—

Rasmussen és Schreiner megállapításával szemben (25), viszont Schaeffer nézetével egyezően (3b) az ezüstnitrát oldatokra a Beer féle törvény nem érvényes.

Az ólomion igen erősen hat a nitration színeképre. Már a 0,15 mol. oldat színeképe (4 sz. ábra 2 sz. görbe) is erősen eltér az ideális görbétől (4 sz. ábra 1 sz. görbe). Még nagyobb az el-

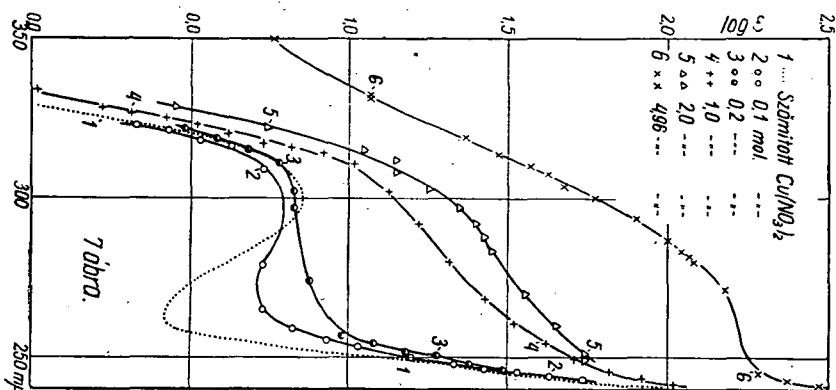


térés (emelkedés és eltolódás az ibolya felé) a telített (1,45 mol.) oldatnál (4 sz. ábra 3 sz. görbe).

A 0,1 mol. kobaltnitrát oldat a maximum környékén az alkalinitratok színeképet mutatja, a minimum azonban elmosódik (6 sz. ábra 2 sz. görbe). Töményebb (1,0 és 4,0 mol.) oldatoknál a kapott görbe annyira eltér az idealistól, hogy 260  $\mu$  körül egy új sáv beolvadását kell feltételeznünk (6 sz. ábra 3, 4 sz. görbe). Hasonló jelenséget Schaeffer is észlelt (3b).

Nickelion jelenlétében a minimum szintén elmosódik és amint a cobaltnál, itt is új sáv képződését tetelezhetjük fel (5 sz. ábra 4 sz. görbe). A maximum környékén a nickel és cobaltion hatása különböző, mert a cobaltion jelenlétében az ( $\epsilon$ ) értéke nő, nickelion jelenlétében pedig kisebb lesz (5 sz. ábra 3, 4 sz. görbe).

A legnagyobb változást a rézion okozza. A nitration éles maximumát sémleges oldatban nem is lehet pontosan meghatározni. 0,2 mol. concentrationál már alig észlelhető (7 sz. ábra 3 sz. görbe). Az oldatot hígítva fokozatosan élesebb lesz ugyan (7 sz. ábra 2 sz. görbe), de 0,1 mol. kisebb concentrationban már



a hydrolysis zavarja a színképet. A concentratio növelésével különösen 270 m $\mu$  körül változik a színkép (7 sz. ábra 4, 5 sz. görbe). A telített (kb. 5 mol.) oldat színképében ezen a területen új maximumot találunk (7 sz. ábra 6 sz. görbe).

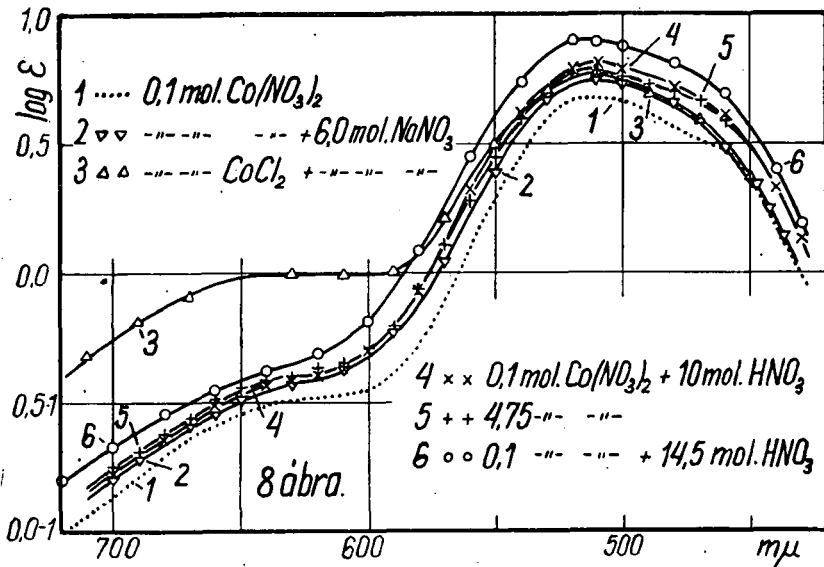
A színes ionok színképének változását nitratos közegben Kiss és munkatársai ismételtén vizsgálták (19, 26). Így elsősorban a már meglévő adatokat ellenőriztem, illetve egészítettem ki a nitration saját színképe által nem zavart ultraibolya területen.

A 0,1 mol. cobaltnitrat görbéje megegyezik a cobaltperchloratével. A cobaltion elnyelési görbéje nagyobb nitration concentrational emelkedik és a vörös felé tolódik el (8 sz. ábra, 2, 4, 5, 6 sz. görbe). 6 mol. natriumnitratban más a cobaltchlorid és más a cobaltnitrat színképe (8 sz. ábra 2, 3 sz. görbe). Chlorionok jelenlétében a kb. harmincszor nagyobb nitrat concentratio ellenére is egy, a  $\text{CoCl}_4^{2-}$  complexre jellemző (27) új



maximum jelenik meg (8 sz. ábra 3 sz. görbe). Csak nitration hatására még tömény salétromsavban sem észlelhető új sáv kialakulása (8 sz. ábra 6 sz. görbe).

A nickelion elnyelési görbéje nitration jelenlétében emelkedik, ezen kívül 450—700  $m\mu$  között a vörös, 450  $m\mu$ -tól jobbra pedig az ibolya felé tolódik el a görbe (9 sz. ábra 3, 4 sz. görbe). Ez a változás a cobaltion színekének változásához viszonyítva kis mértékű.



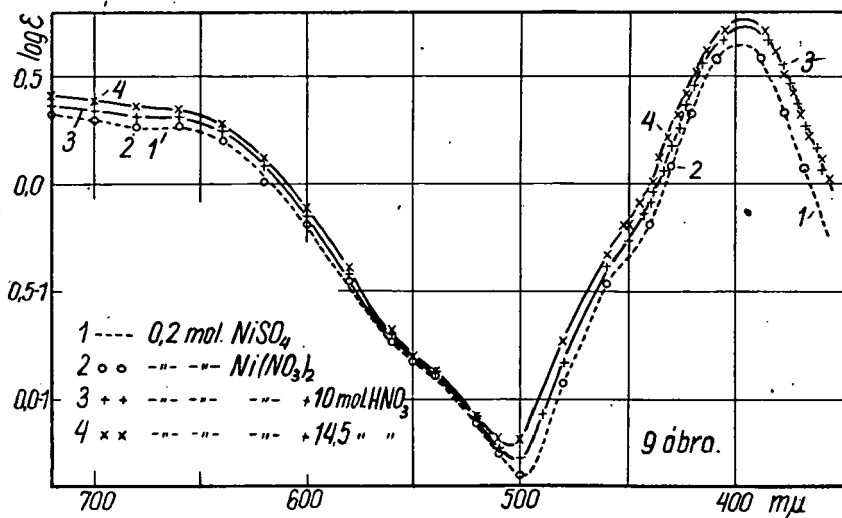
A rézionnál a látható színekterületen éppen a legkevésbé jellemző görberész fekszik. Ezért az alapszínképnel és a 0,1 mol. réznitrat + 10 mol. salétromsav oldat görbéjénél a színkép 700—850  $m\mu$  közötti részét is felvettem. Az infravörösben lévő sáv emelkedik és a hosszabb hullámok felé tolódik el (10 sz. ábra 1, 3 sz. görbe). A chlorionok különleges hatása itt is megvan. Az eltérés különösen a vörösben látható jól (10 sz. ábra 5, 6 sz. görbe).

A chrominitratnál csak tájékozódó méréseket végeztem. Az alapul vett görbét Bjerrum (28) és Krausz (29) adataiból állítottam össze. Növekvő nitration concentrationnal a görbe itt is emelkedik, de a láthatóban lévő maximum helyzete a kísérleti hibák határán belül ugyanaz marad (11 sz. ábra 2—5 sz. görbe). A 408  $m\mu$ -nál lévő második maximum a chrominitrat oldat töm-

nyítéskor az ibolya felé tolódik (11 sz. ábra 3, 4 sz. görbe), míg fölös salétromsav jelenlétében a maximum helyzete alig változik, de  $\epsilon$  értéke a maximum környékén kisebb lesz (11 sz. ábra 5 sz. görbe).

### Az elnyelési színeképzés keletkezése.

A nitration két elnyelési sávja közül a  $301\text{ m}\mu$ -nál lévő inkább kationok, a  $193,6\text{ m}\mu$ -nál fekvő inkább anionok hatására változik (1). Így valószínű, hogy a két sáv keletkezése el-

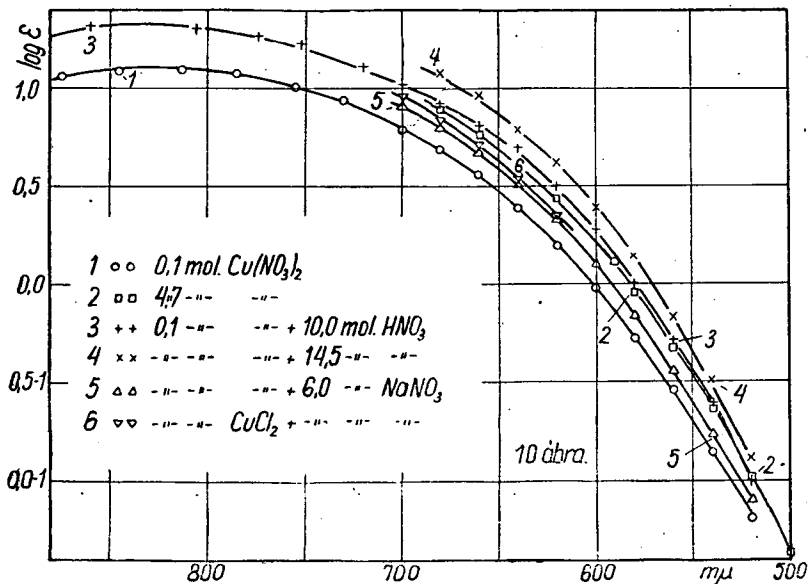


térő. Kísérletileg igazolt, hogy a rövidebb hullámú sáv elektronaffinitási színekép (1,30). Scheibe a  $301\text{ m}\mu$ -nál lévő sávot egy kb. 0,5% mennyiségben jelenlévő tautomer nitrationnak tulajdonítja. De lehetségesnek tartja, hogy az belső elektronátmenettől származik (1). Mások szerint fényelnyeléskor a nitration nitrítre és oxygenre hasad (31). A  $350\text{--}270\text{ m}\mu$  közötti színekép terület energiája ugyanis megfelel a



folyamat reactionhőjének (32). Tehát a  $301\text{ m}\mu$ -nál lévő sáv photodissociációs folyamattól is eredhet (33). Az utóbbi képződésmód ellen szólna az a kísérleti tény, hogy alacsony hőmérsékleten a sávnak finom szerkezete van (34). Ez csak akkor érthető, ha valamilyen belső elektronátmenettől származik. Iga-

zoltnak vehető tehát Kortüm feltételezése, amely szerint az első sáv belső elektronátmenet, a második pedig egy külső elektron letépése miatt jön létre (35). Az említett photodissociációt ez esetben praedissociatiora kell visszavezetnünk (36). A folyamat mechanizmusa még nem tisztázható, mert nem rendelkezünk a szükséges anyagszerkezeti ismeretekkel. Bizonytalan a tömény salétromsav és a szerves nitrátok színeképek keletkezés-módja is.



A színes kation láthatóan lévő színeképét (800—300  $m\mu$  között) coordinative telített aquocomplexéhez rendeljük (20). A sávokat okozhatja a központi kation elektronjainak ugrása is (37). Azonban valószínűbb, hogy a coordinative kötő elektronok vesznek részt a fényelnyelés folyamatában (12b). Ha az elektron-ugrással a complex rezgési energiája is combinalódik, egy sáv-rendszert kapunk. Ha az oldószer dipolus, a sávok egybeolvadnak és az eredő egyetlen széles sáv lesz. A sáv összetettségét csak az mutatja, hogy alakja nem felel meg a Maxwell féle megoszlási törvénynek. A 200  $m\mu$  körüli felszálló ág a kation elektronaffinitási sávja (20). Minél erősebb kötésű az aquocomplex, azaz minél stabilisabb a kötő elektronok elrendeződése, annál kevésbé deformálható a színekép. Ezért érthető, hogy a



nitration fény hatására elbomlik és a bomlási termékek színe zavar. A bomlás a nehézfém nitrátok tömény oldatánál nagy fokú. A 2 mol. töményebb oldatoknál minden esetben gázfejlődést észleltem a felvétel alatt. A szintelen kationok nitrátjánál állandóan friss oldat betöltésével a gázfejlődés kikerülhető volt, a réz- és cobaltnitrát bomlását azonban így sem sikerült megelőzöm. Halban a réz- és nickelion hatását kisebbnek találta (9). Ennek oka valószínűleg az, hogy nagy fölöslegben sulfation volt jelen.

Az eltolódás irányát és nagyságát figyelembe véve a változás mindkét csoportnál a felírt sorrendben csökken (1 sz. táblázat). A csoporton belül ugyanilyen irányban csökken a Goldschmidt (40) által számított ionsugár és ezzel párhuzamosan változik az ion hidratatíójának foka is (41). A kation hidratatíó foka és a nitration színe közötti összefüggésre már Hantzsch (5) rámutat. A most közölt kísérleti adatok azt bizonyítják, hogy nemcsak a megkötött vízmolekulák száma, hanem a megkötődés módja is fontos. A két csoport kationjainak elektronelrendeződését a 2. sz. táblázat adja. A 2. sz. táblázat szerint az első csoport kationjaiban lezárt elektronpályák és így csak kiegyenlített spinnü elektronok vannak (42). Az ionok mindegyike diamágneses (43). A második csoport kationjai és aquocomplexeik paramágnesesek (44). A coordinative kötött vízmolekulák állapota valószínűleg más paramágneses, mint diamágneses ionban. Feltűnő, hogy új elnyelési sáv kialakulását csak a paramágneses aquocomplexet képző kationok nitrátjainak oldatában sikerült megállapítani.

A deformálható kationok jelenlétében észlelt színeképváltozás még nem dönti el azt, hogy stöchiometriailag megadható complex keletkezett-e vagy nem. A sáv megmaradása, a színeké keletkezésére vonatkozó meggondolás alapján nem zárja ki a complexképződést. Viszont az új sáv kialakulása sem döntő bizonyíték, mert az új sávok helyzete közel egyezik azzal a sávval, amit Halban a tömény salétromsavnak nem complex vegyülettől származó színeében észlelt. Az esetleges nitrato complex kötésének erősségére és minőségére a kationok saját színeke és az egyéb physikochemiai módszerekkel elért eredmények adnak felvilágosítást. A vizsgált kationok színeke nitration hatására nem változik lényegesen. Az aquocomplex sáv-

## 1. sz. táblázat.

|                                   | C        | $\lambda m\mu$                                | $\Delta\lambda\%$ | $\varepsilon$ | $\Delta\varepsilon\%$ |
|-----------------------------------|----------|---|-------------------|---------------|-----------------------|
| KNO <sub>3</sub>                  | 0,1 mol. | 301   | —                 | 7,25          | —                     |
| Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,1 "    | 301   | —                 | 7,42          | + 2,35                |
| "                                 | 4,7 "    | 294   | - 2,32            | 7,76          | + 7,04                |
| Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,1 "    | 301   | —                 | 7,25          | —                     |
| "                                 | 1,0 "    | 297,5   | - 1,16            | 7,08          | - 2,35                |
| "                                 | 4,0 "    | 294,8   | - 2,06            | 6,31          | - 12,9                |
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,15 "   | 295   | - 1,99            | 8,32          | + 14,8                |
| "                                 | 1,45 "   | 292,2   | - 2,92            | 11,8          | + 62,8                |
| AgNO <sub>3</sub>                 | 0,1 "    | 301,5   | + 0,16            | 7,50          | + 3,45                |
| "                                 | 1,0 "    | 303   | + 0,66            | 9,77          | + 34,8                |
| "                                 | 8,0 "    | 309   | + 2,67            | 17,8          | + 146                 |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,2 "    | 301   | —                 | 7,25          | —                     |
| "                                 | 2,0 "    | 298   | - 1,0             | 6,46          | - 10,9                |
| "                                 | 4,0 "    | 295,5   | - 1,83            | 5,43          | - 25,2                |
| Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,1 "    | 301   | —                 | 7,25          | —                     |
| "                                 | 1,0 "    | 299   | - 0,8             | 7,59          | + 5,0                 |
| "                                 | 4,0 "    | bizonytalan, nagyobb, mint a nickelnél        |                   |               |                       |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 0,1 "    | bizonytalan, sokkal nagyobb, mint a cobaltnál |                   |               |                       |
| "                                 | 0,2 "    |   |                   |               |                       |
| "                                 | 1,0 "    |   |                   |               |                       |
| "                                 | 2,0 "    |   |                   |               |                       |
| "                                 | 4,95 "   |   |                   |               |                       |

Alapállapot gyanánt az 0,1 mol. kaliumnitrát elnyelési görbét választottam. A + jel vörös felé való eltolódást, illetve növekedést, a — jel ibolya felé való eltolódást, illetve csökkenést jelent.

## 2. sz. táblázat.

## 1. csoport :

|                  | K |   |   | L |   |    | M |   |    |    | N |   |    |   | O |   |   | Q |  |
|------------------|---|---|---|---|---|----|---|---|----|----|---|---|----|---|---|---|---|---|--|
|                  | s | s | p | s | p | d  | s | p | d  | f  | s | p | d  | s | p | d | s | p |  |
| Zn <sup>++</sup> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | — | — | —  | —  | — | — | —  | — | — | — | — | — |  |
| Ag <sup>+</sup>  | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | —  | — | — | —  | — | — | — | — |   |  |
| Cd <sup>++</sup> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | —  | — | — | —  | — | — | — | — |   |  |
| Pb <sup>++</sup> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 10 | 2 | 6 | 10 | 14 | 2 | 6 | 10 | 2 | — | — | — |   |  |

## 2. csoport :

|                  | K |   | L |   | M |   |
|------------------|---|---|---|---|---|---|
|                  | s | s | p | s | p | d |
| Co <sup>++</sup> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 7 |
| Ni <sup>++</sup> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8 |
| Cu <sup>++</sup> | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 9 |

jai emelkednek és a vörös felé tolódnak el, de mindvégig megmaradnak. Egy sáv emelkedését rendszerint az okozza, hogy a gerjesztett molekulák vagy ionok száma, illetőleg az elektronátmenetek valószínűsége változik. Ha a gerjesztett állapot potenciálgörbéi a kötés külső erőterek okozta fellazulása folytán laposabbak, mint az alapállapoté, úgy az elnyelési görbe az emelkedéssel egyidejűleg a vörös felé is eltolódik. A nitration fellazítja a vízmolekulák kötését, de az alkalmazott legmagasabb concentrationál sem képes azokat kiszorítani a coordinatio övből. Ezt az aquocomplex sávjainak megmaradásán kívül az is bizonyítja, hogy a nitration hatása egyezik a hőmérséklet hatásával (19). Emellett szól az is, hogy a réz- és cobaltchlorid tömény nitrát oldatban a chlorocomplexekre jellemző sávot adja. Végül, hogy a nitration saját színképénél egyetlen vizsgált kation jelenlétében sincs állandó metszéspont.

Egyéb physicochemiai módszerekkel is hasonló eredményre jutunk. Brintzinger (41) szerint 2 mol. natriumnitrát oldatban a bevitt kationok aquocomplexeinek ionsúlyát kapjuk. A Raman színkép vizsgálatok tanulsága szerint a nitrátok még tömény oldatban is teljesen dissocialtak (45). A komplexképző kationok nitrátjainak belső súrlódási görbéi hasonlóak a nem komplexképzőknek ismert perchlorátok görbéihez (46).

Ha a nitration nem lép be a kation coordinatio övébe, úgy a színkép változását kétöves komplexek, vagy ionrajok képződésével, illetőleg egyéb hatásokkal értelmezhetjük.

A kétöves komplexek létezését Brintzinger és iskolája (47) állapítja meg egyúttal kimutatva, hogy a nitration nem képez kétöves komplexeket (48). Így ez a magyarázási lehetőség el-esik.

Ionrajok (49) elektrolytek közepesen és egészen tömény oldatában mindég keletkeznek (50). A színkép ilyenkor a Coulomb erők következtében változik. Ezen erők hatása csökkenő concentrational csökken és így híg oldatban egy határgörbét kapunk. Kaliumnitrátnál Suhrmann és Huppert (51) szerint az  $\epsilon-c$  görbének  $c = 0,0025$  mol. körül minimuma van. Ebből azt következtetik, hogy a nitration színképét az ionassociatio mellett a solvatio és a pontosabban meg nem adható elektromos távolhatások is változtatják.

Az oldószer hatására a víz infravörös színképe ad felvilá-

gosítást. Ez nitrátok hatására nagy mértékben változik (52, 53). Magas nitrát koncentracióknál ugyanolyan görbét kapunk, mint a tiszta víz hőmérsékletének emelésénél. Vagyis a nitration hatása nemcsak a színes kationoknál, hanem a víznél is egyezik a hőmérséklet hatásával. A víz infravörös színe a víz quasikristályos szerkezetének (54) és a depolimerisatio fokának (52) megváltozása miatt változik. A víznek szintén kell hatni a nitrationra, de a közvetlen hatás mibenlétét még nem ismerjük. Bizonyos mérésekből (55) arra következtethetnénk, hogy a nitration színe, Hantzsch nézetével ellentétben nem a hidratburok szerkezetének a változása, hanem az oldószer polarisalo és deformato hatása miatt változik meg.

Az elektromos távolhatás feltételezését kívánják meg a nagyon híg vizes oldatok törésmutatójának vizsgálatánál elért eredmények. A víz törésmutatója Fajans és munkatársai (56) szerint akkor is csökken még, amikor az oldat vezetőképessége már állandó, tehát az ideális híg oldatok területén. Az elektromos távolhatás mibenlétére éppen ez alapon tudunk következtetni. A moltörésmutató ugyanis mértéke az atom és elektronpolarisatio összegének (57). Ez viszont a dielektromos állandóval függ össze (58). Különböző dielektrikumban a rezgő elektron kötésének erőssége és a csillapítás mértéke is más, de más az iondeformatio nagysága is (59). Azoknál az ionoknál, amelyek kis sugarúak és nem permanens dipolok, a víz szerkezeti változása kicsi. A bekövetkező optikai változást elfedi a víz, vagy a kation erőtere miatt létrejött iondeformatio optikai hatása. A permanens dipoloknál (nitration), vagy az erősen polarizálható ionoknál (Scheibe által vizsgált jodion) a víz szerkezeti változása olyan nagyfokú lehet, hogy a deformato oldószer hatását, mint látszólagos elektromos távolhatást, még nagy hígítás mellett is észlelhetjük.

### Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  und  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 200 und 700  $\text{m}\mu$  bei Zimmertemperatur aufgenommen. Weiterhin wurden die Absorptionskurven der Kobalto-, Nickelo-, Cupri- und Chromionen bei



aequivalenter Nitrations Konzentration, bzw. beim Überschusse derselben unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen.

Die Bande bei  $300\text{ m}\mu$  des Nitrations kann einem inneren Elektronenübergange zugeschrieben werden. Die Bande bei  $194\text{ m}\mu$  wird durch Abreißen des Valenzelektrons verursacht (Elektronenaffinitätsspektrum).

Die in verdünnten wässrigen Lösungen beobachtete, willkürlich als Bezugsspektrum gewählte Extinktionskurve ist ein, durch die Kraftfelder der Wassermoleküle unbekannter Weise deformiertes Absorptionsspektrum des Nitrations.

Die bei Gegenwart von verschiedenen Kationen und Anionen beobachteten Änderungen des Bezugsspektrums sind als Gesamteffekt verschiedenen Faktoren zu betrachten. Diese Wirkungen können einstweilen kaum auseinandergelöst werden.

Das Nitration bildet auch in konzentrierten Salzlösungen mit den anwesenden Kationen keine stöchiometrisch angebbaren Komplexe; das Zustandekommen derselben kann wenigstens optisch nicht sicher erfasst werden.

Bei der Änderung der Extinktionskurve des Nitrations werden die Dimensionen, Ladungsverteilung und die magnetischen Eigenschaften der Kationen, die Struktur und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und die Temperatur eine Rolle spielen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dolgozatomat a m. kir. Ferenc József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem. Ezúton is hálás köszönetet mondok az Intézet Igazgatójának, dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak, hogy egyrészt állandó szíves útbaigazításával, másrészt a kísérleti anyagok és eszközök rendelkezésemre bocsátásával munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Szeged, 1938 aug. hó.

### Irodalom.

1. G. Scheibe: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59. (1926) 1321.
2. H. v. Halban és J. Eisenbrand: Z. phys. Chem. 146. (1930) 294.
3. K. Schaeffer: a) Z. wiss. Phot. 8. (1910) 232, 257; b) Z. wiss. Phot.

17. (1918) 193; c) *Z. anorg. allg. Chem.* 97. (1916) 285, 98. (1916) 70, *Z. Elektrochem.* 21. (1915) 181.
4. *H. v. Halban* és *L. Ebert*: *Z. phys. Chem.* 112. (1924) 321.
5. *A. Hantzsch*: *Z. phys. Chem.* 149. (1930) 161.
6. *A. Hantzsch*: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 58. (1925) 941.
7. *H. v. Halban* és *M. Seiler*: *Z. phys. Chem.* (A) 181. (1937) 70.
8. *A. Klemenec* és *A. Nagel*: *Z. anorg. allg. Chem.* 155. (1926) 257.
9. *H. v. Halban*: *Z. Elektrochem.* 34. (1928) 489; *H. v. Halban* és *J. Eisenbrand*: *Z. phys. Chem.* 132. (1928) 401, 433.
10. *K. Fajans*: *Naturwiss.* 11. (1923) 165.
11. *H. Sponer*: *Z. Elektrochem.* 34. (1928) 438.
12. *G. Kortüm*: *Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte*; *Samml. chem. chem. techn. Vorträge, Neue Folge Heft 26.* F. Enke, Stuttgart (1936) és *pedig*: 12a: 70—74; 12b: 64; 12c: 33.
13. *G. Kortüm*: *Z. phys. Chem.* (B) 34. (1936) 255.
14. *Kiss Á.*: *Magy. Chem. Foly.* 42. (1936) 185.
15. *G. Kortüm*: *Z. phys. Chem.* (B) 30. (1935) 317; 31. (1935) 137; 33. (1936) 1; 33. (1936) 243; 34. (1936) 255; 38. (1937) 1; 40. (1938) 431.
16. *Hegedüs I.*: *Egyetemi pályamunka* (1937) Szeged.
17. *F. Volbert*: *Z. phys. Chem.* 149. (1930) 383.
18. *M. Doehlemann* és *H. Fromherz*: *Z. phys. Chem.* 171. (1934) 353.
19. *Gyulai L.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 5. (1937) 210.
20. *Kiss Á.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 6. (1937) 101.
21. *H. Fromherz* és *K. H. Lih*: *Z. phys. Chem.* 153. (1932) 321.
22. *J. Franck*: *Z. phys. Chem.* 120. (1926) 144.
23. *Kiss Á.* és *Gerendás M.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4. (1935) 272 5. (1937) 153.
24. *H. Fromherz*: *Z. phys. Chem.* (B) 3. (1929) 1.
25. *Chr. Winther*, *B. Rasmussen* és *K. Schreiner*: *Z. wiss. Phot.* 22. (1922) 33.
26. *Gerendás M.*: *Bölcsészdoctori értekezés*, Szeged (1934); *Boer P.*: *Bölcsészdoctori értekezés*, Szeged (1934); *Kiss Á.* és *Gerendás M.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4. (1934) 124; *Katona E.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4. (1934) 215; *Kiss Á.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4. (1935) 259.
27. *Kiss Á.* és *Gerendás M.*: *Z. phys. Chem.* (A) 180. (1937) 117.
28. *N. Bjerrum*: *Z. anorg. allg. Chem.* 64. (1909) 140.
29. *Krausz M.*: *Bölcsészdoctori értekezés*, Pécs (1938).
30. *G. Rodloff*: *Z. Physik* 91. (1934) 511.
31. *E. Warburg*: *Z. Elektrochem.* 25. (1919) 334; *D. S. Willars*: *Journ. Amer. Chem. Soc.* 49. (1927) 326; *R. Cultrera*: *Gaz. Chim. Ital.* 66. (1936) 440.
32. *K. S. Krishnan* és *A. C. Guha*: *Current Sci.* 2. (1934) 476; *Chem. Abstr.* 28. (1934) 6370.
33. *K. S. Krishnan* és *A. C. Guha*: *Proc. Indian. Acad. Soc.* (A) 1. (1934) 242, *Chem. Abstr.* 29. (1935) 1326.
34. *H. Schaumann*: *Z. Physik* (B) 76. (1932) 106.

35. G. Kortüm: Z. phys. Chem. (B) 33. (1936) 243.
36. K. F. Bonhoeffer és P. Harteck: Grundlagen der Photochemie, Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1933) 66—79.
37. D. M. Bose és S. Datta: Z. Physik (B) 80. (1933) 376.
38. Kiss Á. és Czeglédy D.: Z. anorg. allg. Chem. 235. (1938) 407.
39. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie, Akad. Verl. Ges. Leipzig (1927) 185.
40. V. M. Goldschmidt: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 60. (1927) 1263; L. Pauling: Journ. Amer. Chem. Soc. 49. (1927) 765.
41. H. Brintzinger és Ch. Ratanarat: Z. anorg. allg. Chem. 222. (1935) 113.
42. K. Jellinek: Lehrb. Phys. Chem., F. Enke, Stuttgart 5. (1937) 686, 744.
43. Landolt—Börnstein—Roth: Phys. Chem. Tab. V. Aufl., J. Springer, Berlin (1936) III. Eg. Bd. 3. Teil 2180.
44. P. Ray: Z. anorg. allg. Chem. 174. (1928) 189.
45. Z. Ollano és G. Frongia: Nuovo Cimento 10. (1933) 306; I. R. Rao: Proc. Roy. Soc. (London) (A) 144. (1934) 159; J. Goubeau: Z. phys. Chem. (B) 36. (1937) 45.
46. Kiss Á., Winkler M. és Trebitsch R.: Z. anorg. allg. Chem. Sajtó alatt.
47. H. Brintzinger és H. Osswald: Z. anorg. allg. Chem. 223. (1935) 253.
48. H. Brintzinger és H. Osswald: Z. anorg. allg. Chem. 225. (1935) 312.
49. H. Diamond és H. Fromherz: Z. phys. Chem. (B) 9. (1930) 289.
50. H. Falkenhagen: Elektrolyte, S. Hirzel, Leipzig (1932) 257.
51. R. Suhrmann és P. Huppert: Z. phys. Chem. 116. (1925) 319.
52. R. Suhrmann és F. Breyer: Z. phys. Chem. (B) 20. (1933) 17.
53. R. J. Collins: Phys. Rev. (2) 26. (1925) 771; E. Ganz: Z. phys. Chem. (B) 33. (1936) 163.
54. G. Kortüm: Z. phys. Chem. (B) 38. (1937) 1.
55. W. Manchot, M. Jahrstorfer és H. Zepter: Z. anorg. allg. Chem. 141. (1924) 45.
56. A. Kruis: Z. phys. Chem. (B) 34. (1936) 82.
57. R. Kremann és M. Pestemer: Zusammenhänge zwischen phys. Eigenschaften und chem. Konstitution, Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwiss. Reihe Bd. 41. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig (1937) 52—53.
58. O. Fuchs és K. L. Wolf: Dielektrische Polarisation, A. Eucken és K. L. Wolf: Hand und Jahrb. der Chem. Phys. 6/1. Akad. Verl. Ges. Leipzig (1935) 239.
59. G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, Neue Folge Heft 37: F. Enke Stuttgart (1937) 150—172.