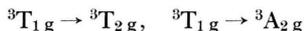


gung der Konfigurationswechselwirkung zwischen diesen beiden Termen gleicher Rasse ist also in der ersten Näherung nicht unbedingt notwendig. Wenn man die Konfigurationswechselwirkung noch berücksichtigen würde, so würde diese, wie man sich leicht überlegen kann, den Abstand der beiden Terme gleicher Rasse noch vergrößern.

In Anbetracht der Tatsache, daß Interkombinationen zwischen Termen verschiedener Multiplizität, verglichen mit Übergängen zwischen Termen gleicher Multiplizität, äußerst selten sind, wird die langwellige Absorption des unter der Einwirkung des Feldes V_s stehenden Ions durch die Übergänge



bestimmt. Diese Übergänge sind ebenso wie der entsprechende Übergang beim Ion mit einem d-Elektron (s. Mitteilg. I) als reine Elektronenübergänge verboten. Es existieren aber Normalschwingungen eines entsprechenden Komplexions oktaedrischer Symmetrie,

in Kombination mit denen die Übergänge erlaubt sind.

Eine quantitative Abschätzung der Termdifferenzen für die Ionen $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und $[VF_6]^{3+}$, bei der natürlich die zugrundegelegten Abstände zwischen Zentralion und Liganden und das zugrundegelegte Moment des H_2O -Moleküls im Komplex etwas unsicher sind, zeigt, daß die den beiden genannten Übergängen entsprechenden Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralgebiet liegen sollten.

Für Komplexionen des V^{3+} mit Dipol-Liganden ergibt sich aus den angegebenen Formeln nach Auswertung der Integrale, daß die beiden Absorptionsbanden um so mehr nach dem Roten verschoben sein sollten, je kleiner das Dipolmoment der Liganden ist. Ebenso sollte der Abstand der beiden Banden um so kleiner werden, je kleiner das Dipolmoment der Liganden ist*.

* Wegen der in dieser Abhandlung gebrauchten gruppentheoretischen Symbole vgl. man die I. Mitt. der Reihe.

Über die Lichtabsorption komplexer Ionen des dreiwertigen Vanadins mit oktaedrischer Symmetrie

Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen

4. Mitteilung

VON HERMANN HARTMANN und HANS LUDWIG SCHLÄFER

Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Institut für anorganische Chemie
der Universität Frankfurt a. M.

(Z. Naturforschg. **6a**, 754–759 [1951]; eingegangen am 4. September 1951)

Die Lichtabsorptionseigenschaften einer Reihe von Lösungen der Komplexionen des dreiwertigen Vanadins vom Typus $[VA_6]^{3+}$, wo A H_2O , CH_3OH , C_2H_5OH sowie *iso*- C_4H_9OH ist, wurden gemessen. Ferner wurden die Absorptionsspektren von kristallisiertem Ammonium- sowie Caesiumvanadin(III)-alaun aufgenommen.

Intensitätsverhältnisse und spektrale Lage der in allen Spektren auftretenden langwelligen Banden stehen in guter Übereinstimmung mit den Aussagen der Theorie für den Fall eines Zentralions mit zwei d-Elektronen bei O_h -Symmetrie des Komplexfeldes.

Nachdem kürzlich die Lichtabsorptionseigenschaften elektrostatischer Komplexe mit einem zum Zentralion gehörigen d-Elektron mit Hilfe quantenmechanischer Überlegungen¹ behandelt und die Theorie für den Fall des Ti^{3+} in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen² gefunden wurde (vgl. auch¹), lag es nahe, auch die Theorie für

den Fall zweier d-Elektronen³ mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen.

Im V^{3+} liegt ein Ion mit zwei d-Elektronen vor. Die vorliegende Untersuchung beschränkt sich auf Komplexionen des dreiwertigen Vanadins, die mit größter Wahrscheinlichkeit als vorwiegend elektrostatisch aufzufassen sind und die oktaedrische Symmetrie besitzen.

¹ F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. physik. Chem. **179**, 239 [1951].

² H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. **197**, 116 [1951].

³ F. E. Ilse u. H. Hartmann, Z. Naturforschg. **6a**, 751 [1951].

Für das Hexaquo-vanadin(III)-Ion, $[V(H_2O)_6]^{3+}$, liegen sehr genaue Messungen amerikanischer Autoren⁴ vor. Wir haben daher, um die Aussagen der Theorie weiterhin zu prüfen, die Lichtabsorption von wasserfreiem VCl_3 in verschiedenen einwertigen Alkoholen untersucht, in denen wir auf Grund unserer Beobachtungen (vgl. spezieller Teil) Vanadin(III)-alkoholato-Komplexe annehmen. Weiterhin wurden zwei Vanadin-alaune, $NO_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sowie $CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, bezüglich ihrer Lichtabsorptionseigenschaften untersucht.

Experimenteller Teil

1. Darstellung von wasserfreiem Vanadin(III)-chlorid⁵

Nach Überleiten von sorgfältig getrocknetem Chlorgas über Schwefelmonochlorid wird der mit S_2Cl_2 beladene Chlorstrom durch ein mit V_2O_5 beschicktes Verbrennungsröhr geleitet, das auf $500^\circ C$ erhitzt wird. An dieses Röhr schließt sich ein zweites an, das durch einen auf etwa $700^\circ C$ geheizten Glühofen geführt ist. Eine in einer Eis/NaCl-Kältemischung befindliche Vorlage dient zur Aufnahme des übergelassenen VCl_4/S_2Cl_2 -Gemisches. Aus der in der Vorlage sich ansammelnden schwarzbraunen Flüssigkeit wird unter trockenem CO_2 das Schwefelmonochlorid abdestilliert, während Vanadintrichlorid zurückbleibt. Das als violette Pulver anfallende VCl_3 wird im CO_2 -Strom noch kurze Zeit kräftig erhitzt, um S_2Cl_2 möglichst quantitativ zu entfernen, sodann unter SO_2 in eine trockene Pulverflasche abgefüllt.

Die Analyse des so erhaltenen Produktes ergab:

	Gefundene Werte in %		Theor. Wert in %
V ^{III}	31,8	32,1	32,4
Cl	67,0	67,2	67,6.

Die Differenz von rund 1% gegenüber dem theoretischen Wert dürfte neben geringen schwefelhaltigen Verunreinigungen, die von der Darstellung herrühren, bei den Werten für V^{III} innerhalb der Fehlergrenze der verwandten Titrationsmethode mit $n/10$ -KMnO₄ in 3—4-n. schwefelsaurer Lösung liegen.

2. Darstellung von Hexamethylalkoholato-vanadin(III)-chlorid $[V(CH_3OH)_6]Cl_3$

Wasserfreies VCl_3 löst sich in absolutem Methanol mit schwach positiver Wärmetönung mit grüner Farbe auf. Zur Verhinderung der Oxydation durch Luftsauerstoff wird unter trockenem Stickstoff gearbeitet und zu möglichst vollständiger Lösung des Trichlorids am Rückfluß

⁴ S. C. Furman u. C. S. Garner, J. Amer. chem. Soc. **72**, 1785 [1950].

⁵ S. Matignon u. R. Bourion, Chem.-Ztg. **29**, 780 [1905]; Gmelin's Hdb. anorg. Chem. Vanadin, S. 117, 119 [1908].

kurz gekocht. Sodann wird von noch eventuell vorhandenem Ungelöstem abfiltriert und die so erhaltene Lösung an der Wasserstrahlpumpe in der Kälte durch Abpumpen des leicht flüchtigen Methanols konzentriert. Alsbald scheiden sich jadegrüne Kristalle des Salzes ab, die abgenutscht und kurz mit absolutem Äther nachgewaschen werden.

Die so erhaltenen Kristalle zersetzen sich an der Luft schon nach kurzer Zeit unter Braunfärbung (Ersatz von CH_3OH durch H_2O , sodann Hydrolyse). In geschlossenen Gefäßen unter ihrem eigenen Dampfdruck sind sie jedoch für 1—2 Tage haltbar. Bei längerem Stehen geht die jadegrüne Farbe langsam in eine dunkelgrüne über. Die Kristalle zerfließen allmählich und es läßt sich freie Salzsäure im Dampfraum nachweisen. Diese Erscheinung dürfte in einer Alkoholyse ihre Erklärung finden.

Die Analyse des frisch bereiteten Salzes ergab:

	Gefundene Werte in %			Theor. Wert in %
V ^{III}	14,9	15,4	15,8	14,6
Cl	31,3	30,5	30,8	30,4
C	19,2	18,5	18,7	20,6
H	6,8	6,3	6,6	6,9.

Die zu hohen Vanadinwerte erklären sich durch die Ungenauigkeit der Endpunktsbestimmung bei der Titration mit $n/10$ -KMnO₄ in 3—4-n. H_2SO_4 , verursacht durch das Methanol, das auch beim Arbeiten in der Kälte reduzierend wirkt und daher einen geringen Mehrverbrauch an Permanganat bedingt.

Die zu niedrigen Kohlenstoffwerte sind verursacht durch die Schwierigkeiten bei der Verbrennung der Substanz, die einer normalen Elementaranalyse unterworfen wurde. Dabei zeigt sich, daß als Rückstand kein reines V_2O_5 verbleibt (Carbidbildung).

3. Darstellung des Ammonium- und Caesiumvanadin(III)-alauns

Die Darstellung des Ammoniumalauns erfolgte nach den Angaben von J. Meyer und Markowicz⁶, wobei Ammoniumvanadat, H_2O und konz. H_2SO_4 bei gelinder Wärme mit gasförmigem SO_2 behandelt werden, bis eine klare tiefblaue Lösung entstanden ist. Diese wird durch Kochen von überschüssigem SO_2 befreit und dann die ammoniumsulfat-haltige Vanadylsulfatlösung an Pb-Elektroden in einer Elektrolyseapparatur unter CO_2 -Atmosphäre elektrolysiert. Kathoden- und Anodenraum sind durch ein Tondiaphragma voneinander getrennt. Aus der grünen Lösung scheiden sich kleine blauviolette Kristalle des Alauns aus.

Durch Zugabe von Caesiumsulfat zu Vanadylsulfatlösungen und anschließender Reduktion kann der Caesiumalaun erhalten werden.

Die Züchtung größerer, bis zu 25 mm großer, gut ausgebildeter Oktaeder, die zur Anfertigung der Schiffe für

⁶ J. Meyer u. E. Markowicz, Z. anorg. allg. Chem. **157**, 211 [1926].

die spektroskopische Untersuchung notwendig waren, erfolgte nach den bei unseren Untersuchungen über den Caesiumtitan(III)-alaun bewährten Methoden². Die Vanadinalaune sind etwas beständiger als der Caesiumtitan(III)-alaun. Sie können vorteilhaft ebenfalls unter Zedernöl aufbewahrt werden.

4. Reinigung der für die spektroskopischen Untersuchungen verwandten Lösungsmittel

Die verwandten Alkohole (Methanol, Äthanol und *iso*-Butanol) wurden nach der Vorschrift von Pestemer⁷ gereinigt und durch Kochen über Ca-Metall und zweimaliges Fraktionieren in einer Kolonne wasserfrei gemacht.

Siedepunkte und Brechungsindizes der für die spektroskopischen Messungen verwandten gereinigten Lösungsmittel sind folgende:

	Sdp. 760 in °C	n_D^{20}
Methanol	64,7	1,3290
Äthanol	78,3	1,3622
<i>iso</i> -Butanol	99,5 — 99,6	1,3967

5. Absorptionsspektren von wasserfreiem VCl_3 in Methanol, Äthanol und *iso*-Butanol

Die Spektren wurden mit einem Quarzspektrographen Q 24 (Zeiß) sowie einem Steinheil-Universalglasspektrographen aufgenommen, unter Verwendung einer Wasserstofflampe als Lichtquelle für das ultraviolette und einer Xenon-Hochdrucklampe für das sichtbare Spektralgebiet. Zur Wellenlängenbestimmung diente ein Eisenbogen. Als Küvetten fanden Baly-Rohre aus Quarz bzw. Glas Verwendung. Weiterhin wurden die Spektren noch mittels eines Beckmann-Spektralphotometers nachgemessen, besonders, um die im roten Gebiet liegenden Teile der Absorptionsspektren genauer vermessen zu können.

Die Temperatur der untersuchten Lösungen lag zwischen 20 und 22°C (Raumtemperatur).

Untersucht wurden durch Auflösen von wasserfreiem VCl_3 in den absoluten Alkoholen durch Kochen unter trockenem Stickstoff erhaltene Lösungen, deren Konzentration an V^{III} etwa 0,04 Mol/l betrug. Die Lösungen wurden stets 5–6 Stdn. nach dem Ansetzen untersucht, um die notwendige Zeit, die besonders bei den höheren Alkoholen (C_2H_5OH und *iso*- C_4H_9OH) bis zur Ausbildung der grünen Endfarbe nötig ist — zunächst entstehen braungrüne Zwischenfarben — zu gewährleisten.

Abb. 1 zeigt die gemessenen Absorptionsspektren. Dabei ist das von Furman und Garner⁴ aufgenommene Spektrum des Hexaquo-vanadin(III)-Ions, umgerechnet auf den $\log \epsilon$ -Maßstab, mit eingezeichnet.

Die Lagen der Maxima der beiden im sichtbaren Spektralgebiet gelegenen schwachen Banden sind bei

⁷ H. Pestemer, Z. angew. Chem. 63, 118 [1951].

allen drei verwandten Alkoholen fast identisch. Lediglich in den Extinktionswerten sind geringe Unterschiede zu beobachten.

Die Spektren zeigen denselben Typus wie das Spektrum des Hexaquo-vanadin(III)-Ions, jedoch ist eine Rotverschiebung und Extinktionserhöhung festzustellen.

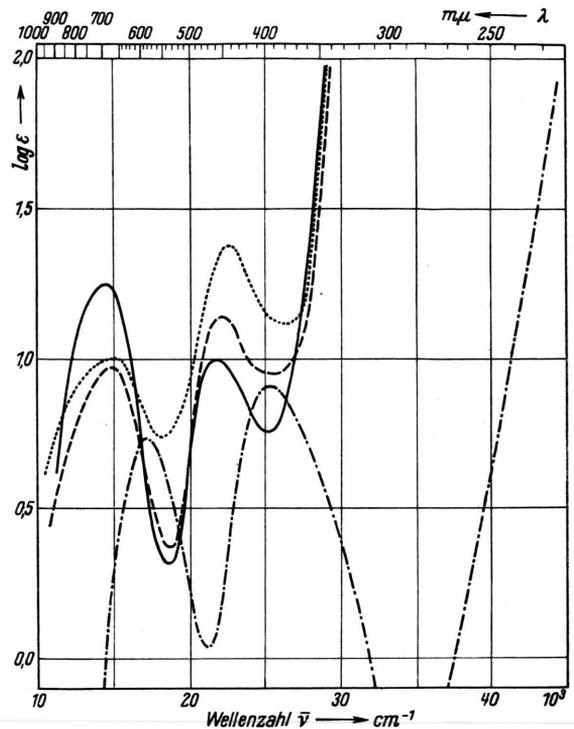


Abb. 1. Absorptionsspektren von Hexaquo- und Hexaalkoholatovanadin(III)-Ionen in Lösung.

		Maxima
$V^{III} (ClO_4)_3$	----- in $HClO_4$	580 m μ 400 m μ
VCl_3 0,04 Mol/l in CH_3OH	675 m μ 445 m μ
	----- in C_2H_5OH	675 m μ 448 m μ
	———— in <i>iso</i> - C_4H_9OH	688 m μ 455 m μ

6. Absorptionsspektren der kristallisierten Vanadinalaune⁸

Zur Untersuchung gelangten planparallel geschliffene Kristallplatten⁹ von 0,5 und 1 mm Dicke des $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sowie $CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Für den sichtbaren Spektralbereich wurde ein Steinheil-Universalglasspektrograph, für das ultraviolette Gebiet ein Q 24 (Zeiß) benutzt. Als Lichtquellen fanden eine Osram-Punktlampe sowie eine Wasserstofflampe Verwendung. Ein Eisenbogen diente als Vergleichspektrum zur Wellen-

⁸ Die Spektren sind der Diplomarbeit von L. Luft-Zurakowski (Frankfurt a. M. 1951) entnommen.

⁹ Die Schliche wurden von der Firma Dr. Steeg u. Reuter, Bad Homburg v. d. Höhe, angefertigt.

längenbestimmung. Die Spektren wurden mit einem Spektralphotometer von Zeiß ausphotometriert. Als Plattenmaterial fand Perutz-Peromnia 19/10 Din panchromatisch Verwendung. Die Untersuchungen fanden bei Zimmertemperatur (20°C) statt. Die sonstige Versuchstechnik entsprach weitgehend der von uns bei der Untersuchung des Titanalauns² verwandten.

In Abb. 2 sind die gemessenen Kurven für beide untersuchte Alaune angegeben. Die Spektren, die für beide Alaune nahezu völlig identisch sind, zeigen

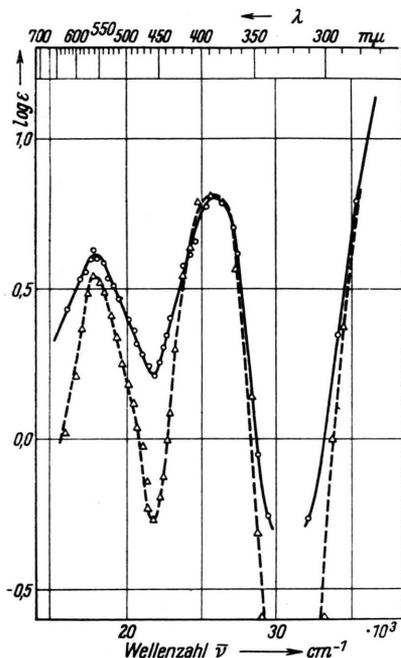


Abb. 2. Absorptionsspektren von Ammonium- und Caesiumvanadinalaun.

	Maxima	
----- NH ₄ V(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	562 mμ	389 mμ
———— CsV(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	562 mμ	389 mμ

zwei schwache, praktisch gleich hohe Banden mit 562 mμ und 389 mμ als Werte für die Maxima.

Die Werte für den molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ wurden erhalten unter Berücksichtigung der Dichtewerte für die Alaune (Ammoniumalaun: $\rho = 1,69$; Caesiumalaun: $\rho = 2,0$), woraus für die jeweiligen Konzentrationen an Vanadin in Mol/l folgt: 3,52 und 3,36 Mol/l.

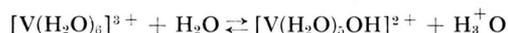
Es wurde mit Absicht, wie auch bei unseren Messungen am Titanalaun, ϵ berechnet, obwohl es im allgemeinen bei Festkörpern üblich ist, den Bunsenschen Extinktionskoeffizienten a anzugeben und die Konzentration c nicht mit in die Rechnung hineinzunehmen. Durch die Angabe von ϵ bzw. $\log \epsilon$ ist ein direk-

ter Vergleich der Kristallspektren mit den Lösungsspektren möglich.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Im Hinblick auf die von Ilse und dem einen von uns³ angestellten theoretischen Überlegungen interessieren die Lichtabsorptionsverhältnisse beim dreiwertigen Vanadin. Hier liegt der Fall eines Ions mit zwei d-Elektronen vor. Besonders das Hexaquo-vanadin(III)-Ion $[V(H_2O)_6]^{3+}$, bei dem wir ein Komplexfeld oktaedrischer Symmetrie haben, ist zur Prüfung der Theorie von Bedeutung.

VCl₃ löst sich in zur Vermeidung starker Hydrolyse angesäuertem Wasser mit grüner Farbe. Durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in gekühlte Lösungen ist ein grünes Hexahydrat¹⁰ VCl₃ · 6 H₂O erhältlich. In den grünen Lösungen sind nach den Untersuchungen von Furman und Garner⁴ neben Hexaquo-vanadin(III)-Ionen auch bereits infolge partieller Hydrolyse nach der Gleichung



Hydroxo-pentaquo-vanadin(III)-Ionen vorhanden. Letztere bedingen infolge starker Absorption (Bandenmaximum bei 430 mμ, $\epsilon = 200$) die grüne Farbe. Das Spektrum des reinen Hexaquo-vanadin(III)-Ions konnte durch Untersuchung des Vanadin(III)-perchlorats bei hoher Perchlorsäure-Konzentration ermittelt werden. Bei hohen Perchlorsäure-Konzentrationen ist die Hydrolyse stark zurückgedrängt, so daß man bei Untersuchung solcher Lösungen unter Berücksichtigung geringer Korrekturen für die in kleinen Anteilen noch vorhandenen Ionen $[V^{III}(H_2O)_5OH]^{2+}$ und $V^{IV}O_{aq}^+$ das Spektrum des Hexaquo-vanadin(III)-Ions erhält.

Das von Furman und Garner auf diesem Wege erhaltene Spektrum von $[V(H_2O)_6]^{3+}$ ist in Abb. 1 eingezeichnet, wobei die Extinktionswerte auf den $\log \epsilon$ -Maßstab umgerechnet wurden. Die blauviolette Farbe, die diesem Ion zukommt, ist durch eine Bande mit einem Maximum bei 580 mμ, $\log \epsilon = 0,74$ bedingt. Eine weitere nahezu gleichhohe kurzwelligere Bande hat ihren Schwerpunkt bei 400 mμ, $\log \epsilon = 0,92$. Im kurzwelligen ultravioletten Gebiet erfolgt ein steiler Anstieg in der Gegend von 250 mμ.

Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Theorie, wonach durch Aufspaltung des ³F-Grundterms des freien V³⁺ im Feld bei O_h-Symmetrie 3 Terme hervorgehen. Es sind dann 2 Übergänge

¹⁰ J. Meyer u. R. Backa, Z. anorg. allg. Chem. 135, 177 [1924].

zwischen den Aufspaltungsprodukten möglich, die als reine Elektronenübergänge verboten, jedoch in Verbindung mit geeigneten Schwingungen des Komplexions möglich sind. In Anbetracht mit den in der Rechnung verwandten Näherungen ist die Übereinstimmung als befriedigend zu betrachten.

Vanadin(III)-chlorid ist in niederen einwertigen Alkoholen mit grüner Farbe löslich. Es liegt die Vermutung nahe, daß eventuell in diesen alkoholischen Lösungen Komplexionen der Form $[V(\text{alk})_n]^{3+}$ — wobei n die Koordinationszahl bedeutet — vorliegen.

Es gelang uns, aus den Lösungen von wasserfreiem VCl_3 in absolutem Methanol jadegrüne Kristalle zu isolieren, denen nach der Analyse die Zusammensetzung $VCl_3 \cdot 6CH_3OH$ zukommt. Wir glauben daher — besonders in Verbindung mit den spektroskopischen Befunden — in den grünen Lösungen von VCl_3 in CH_3OH Vanadin(III)-hexamethylalkoholato-Ionen $[V(CH_3OH)_6]^{3+}$ annehmen zu dürfen.

Das Absorptionsspektrum einer etwa 0,04 Mol/l V^{III} enthaltenden Lösung von VCl_3 in CH_3OH (Abb. 1) zeigt denselben Typus wie das Spektrum des Hexaquo-vanadin(III)-Ions. Beide Banden sind lediglich nach dem roten Spektralgebiet verschoben und etwas höher.

Bei Verwendung von absolutem Äthanol erhält man über bräunliche Zwischenfarben ebenfalls grüne Lösungen. Hier gelang es ebensowenig wie bei anderen höheren Alkoholen kristallisierte Produkte zu isolieren. Anscheinend machen sich die aliphatischen Reste bei höheren Alkoholen gegenüber dem weitaus „wasserähnlicheren“ CH_3OH störend bemerkbar. Man erhält beim Einengen an der Pumpe nur viskose Lösungen von sirupöser Konsistenz und saftgrüner Farbe.

Die Absorptionsspektren von VCl_3 in C_2H_5OH und *iso*-Butanol (0,04 Mol/l V^{III}) sind ebenfalls in Abb. 1 zu sehen und sind bezüglich der Lage der Maxima beider Banden mit dem Spektrum von VCl_3 in CH_3OH weitgehend identisch. Wir glauben daraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß auch in diesen Lösungen Alkoholatkomplexe analoger Konstitution wie im Falle des Methanols vorliegen.

Lagen und Extinktionswerte beider Banden der Lösungen von VCl_3 in den verschiedenen Alkoholen sind:

Bande I		Bande II		
λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	
675 $m\mu$	0,99	450 $m\mu$	1,14	CH_3OH
675 $m\mu$	1,02	448 $m\mu$	1,37	C_2H_5OH
688 $m\mu$	1,26	455 $m\mu$	1,00	<i>iso</i> - C_4H_9OH .

Diese Meßergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Theorie, wonach bei gleicher Symmetrie (Symm.-Gr. O_h) beim Übergang von H_2O zu Alkohol in erster Sphäre des Komplexions infolge der kleineren Momente der Alkohole eine Rotverschiebung der beiden Banden zu erwarten ist. Die Dipolmomente sind für *iso*-Butanol 1,58, für Methanol 1,68 und für Äthanol 1,70 gegenüber H_2O 1,84 (gemessen in Debye-Einheiten).

Beim Auflösen von wasserfreiem VCl_3 in den verschiedenen absoluten, einwertigen Alkoholen kann man folgende interessante Beobachtung machen.

VCl_3 löst sich in Methanol beim Erwärmen sofort mit grüner Farbe. Nimmt man Äthanol, tritt zunächst eine gelbbraune bis grünbraune Zwischenfarbe auf, die nach kurzer Zeit in eine rein grüne Endfarbe übergeht. Benutzt man *iso*-Butanol als Lösungsmittel, so ist zunächst die Lösung rein bräunlich gefärbt und geht dann im Laufe von einigen Minuten über grünbraune Mischfarben nach Grün über. Hier ist die Zeit bis zur Ausbildung der grünen Endfarbe länger als beim Äthanol. Ferner ist die zuerst auftretende Lösungsfarbe beim *iso*-Butanol rein gelbbraun, wogegen beim Äthanol die Anfangsfarbe schon grünstichig ist.

Dieser Effekt, der nicht auf einer Änderung der Oxydationsstufe des Vanadins beruhen kann — der Permanganatverbrauch ist am Anfang und am Ende des Vorgangs derselbe —, dürfte vermutlich seine Erklärung in einer Zeitabhängigkeit der Komplexbildung, die über Zwischenstufen verläuft, seine Erklärung finden. Wie aus den Spektren der grünen Endlösungen hervorgeht, ist der Endlösungszustand in allen Fällen sicherlich derselbe. Es liegen grüne Hexaalkoholato-Komplexe vor. Die Bildung derselben geht beim sehr stark „wasserähnlichen“ CH_3OH praktisch am schnellsten vor sich, schon langsamer beim Äthanol, und dauert beim *iso*-Butanol am längsten.

Im Hinblick auf die interessierenden Absorptionseigenschaften des Ions $[V(H_2O)_6]^{3+}$, das in Lösung nur in Vanadin(III)-perchloratlösungen mit starkem Perchlorsäure-Überschuß rein vorhanden ist, haben wir weiterhin die beiden Vanadin(III)-alaune, $NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ sowie $CsV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ hinsichtlich ihres Absorptionsspektrums in kristallisiertem Zustand bei Zimmertemperatur untersucht. Aus den Strukturuntersuchungen der Alaune¹¹ weiß man, daß

¹¹ K. Spangenberg, Neues Jb. Mineral. Geol. Paläont. Abt. A 1949, 99. H. Lipson, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 151, 347 [1935], und vorangehende Arbeiten.

speziell im Fall der β -Alaune, um die es sich hier handelt, das dreiwertige Metallion genau oktaedrisch von 6 H₂O-Molekülen in erster Sphäre umgeben ist, an die sich weitere 6 H₂O-Moleküle in zweiter Sphäre anschließen (näheres vgl. ²). Die Verhältnisse im Alaun sind also ähnlich denjenigen bei den freien Hexaquo-Ionen in der Lösung, nur mit dem Unterschied, daß zu dem durch die Liganden bedingten

gleich weitgehend demjenigen des Hexaquo-vanadin-(III)-Spektrums. Die Intensitätsverhältnisse sind sehr ähnlich, beide Banden sind jedoch gegenüber dem Spektrum des freien Hexaquo-Ions um 11 bzw. 18 m μ nach dem kurzwelligen Spektralgebiet verschoben. Die Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen beim Übergang vom Lösungsspektrum zum Kristallspektrum beobachteten auch Rehberg und Schloßmacher¹² bei NiSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O, dort beträgt der Effekt der Verschiebung des Bandenmaximums 15 m μ .

In Abb. 3 sind die gemessenen Spektren nochmals schematisch übersichtlich zusammengestellt. In der obersten Spalte sind zum Vergleich die längstwelligen Absorptionslinien des freien gasförmigen V³⁺ eingezeichnet. Gestrichelt sind solche Absorptionslinien, die Interkombinationslinien darstellen. Die Zahlenangaben bedeuten Wellenlänge und Logarithmus des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für die Bandenmaxima.

Die Wellenzahldifferenzen für die Maxima der beiden Banden bei allen Komplexionen oktaedrischer Symmetrie des V³⁺, die hier untersucht wurden, sind sehr ähnlich, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

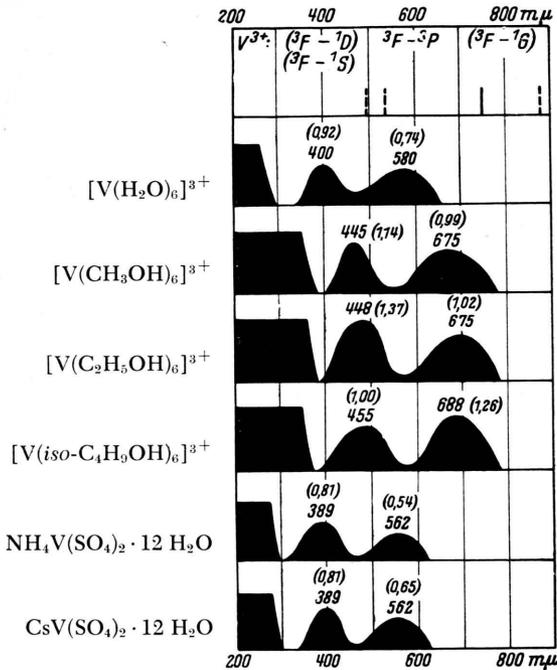


Abb. 3. Übersicht über die Spektren von V³⁺-Komplexionen der Symmetriegruppe O_h (schematisch), T = 20° C.

Komplexfeld noch zusätzlich das Madelung'sche Gitterfeld hinzukommt.

Abb. 3 gibt die gemessenen Absorptionsspektren beider Alaune an. Der Gesamttypus der Spektren, die sich untereinander nur unwesentlich unterscheiden,

	$\Delta\nu_{I II}$ in cm ⁻¹
[V(H ₂ O) ₆] ³⁺	7760
[V(CH ₃ OH) ₆] ³⁺	7650
[V(C ₂ H ₅ OH) ₆] ³⁺	7500
[V(iso-C ₄ H ₉ OH) ₆] ³⁺	7440
NH ₄ V(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	7910
CsV(SO ₄) ₂ · 12 H ₂ O	7910

Der Gang der Differenzen ist in Übereinstimmung mit dem, was man nach der Theorie zu erwarten hat, derselbe wie der Gang der Dipolmomente der Liganden.

¹² C. H. Rehberg u. K. Schloßmacher, Neues Jb. Mineral. Geol. Paläont. Abt. A 1944, 81.