

UNTERSUCHUNG DER Fe(III)-KOMPLEXE AROMATISCHER SCHIFF-BASEN II

Von J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 15. März. 1962.)

Es wurden die Fe(III)-Komplexe der aus Salizylaldehyd, Resorzyaldehyd und Resazetophenon mit aromatischen Aminen gebildeten Schiff-Basen untersucht. Zehn verschiedene Fe(III)-Kelatkomplexe werden mit ihren analytischen Daten und Schmelzpunkt-Werten besprochen. Die Struktur der in Alkohol-, Pyridin- und Dimethylsulfoxydlösung zwischen 200–1200 $m\mu$ ausgemessenen Spektren läßt darauf schließen, daß es sich um Komplexe mit kovalenter Bindung handelt. Die Banden der für Übergangsmetallione charakteristischen $d-d$ Übergänge sind nicht mit vollkommener Bestimmtheit nachzuweisen.

Die Komplexe sind säureempfindlich, mit Ausnahme der Verbindungen Salizylaldehyd-*o*-phenylendiimin-Fe(III)Cl, Salizylaldehyd-*p*-phenylendiimin-Fe(III)Cl, Salizylaldehyd- α -naphthylamin-Fe(III)Cl und Resorzyaldehyd-*p*-phenylendiimin-Fe(III)Cl, welche in 0,1*n* HCl keine Veränderung aufweisen. Sie zeigen eine erhöhte Basenempfindlichkeit, da außer der Salizylaldehyd- α -naphthylamin-Verbindung, in 0,1*n* NaOH alle in ihre Komponenten zerfallen. Die in solchen Lösungen ausgemessenen Spektren zeigen dann für die freie Aldehydkomponente charakteristische Struktur.

In unserer vorhergehenden Arbeit [I] befaßten wir uns mit dem Problem der Lichtabsorption der Fe(III)-Komplexe von aromatischen Schiff-Basen. Da die Deutung der Struktur der Spektren auf Grund der Ligandfeldtheorie schwierig ist, sind zur Klärung der Frage noch ausgedehnte Versuche notwendig. Um der Lösung der Frage näherzukommen, wurden in der gegenwärtigen Arbeit die Daten von zehn weiteren Komplexen behandelt.

1. Versuchsteil

Die untersuchten Komplexe wurden in der bereits beschriebenen Weise [I] hergestellt. Ein Teil der Verbindungen wurde durch dreimaliges Umkristallisieren gereinigt. Die analytischen Daten (C%, H%, N% und Fe%) der Verbindungen sowie ihre Schmelzpunktwerte sind in Tabelle I zusammengefaßt.

Die Absorptionsspektren wurden mittels Beckman DU-Spektrophotometers bei Zimmertemperatur, mit 10, 1,0 und 0,1 cm Quarzküvetten ausgemessen. Das als Lösung bzw. als Vergleichsmittel benutzte Äthanol und Pyridin wurde in der üblichen Weise, das Dimethylsulfoxyd (DMSO) mittels Vakuumdestillation gereinigt. Die Absorptionskurven, bzw. deren charakteristische $m\mu$ und $\log \epsilon$ -Werte sind in Fig. 1 bis 10, bzw. in Tabelle II und III zusammengefaßt.

2. Diskussion der Versuchsergebnisse

Vor der Diskussion der Absorptionsspektren der Komplexe erscheint es notwendig, die Lichtabsorption der Liganden näher zu untersuchen.

Die Elektronenspektren der organischen Moleküle sind auf drei Strukturgruppen zurückzuführen [2]: die Gruppen mit einfacher Bindung, mit mehrfacher Bindung und die sogenannten basischen Gruppen. Die einfache σ -Bindungen enthaltenden Moleküle absorbieren unter $160\text{ m}\mu$, die eine Äthylenbindung enthaltenden unter $200\text{ m}\mu$, die basischen, d. h. ungebundene Elektronen enthaltenden unter $240\text{ m}\mu$, die Doppelbindung und basische Gruppen enthaltenden über $240\text{ m}\mu$.

Äthylen absorbiert bei $200\text{ m}\mu$ schwach, unter $165\text{ m}\mu$ dagegen stark. Die Absorption der σ -Bindung liegt unter $165\text{ m}\mu$, demnach ist die längerwellige Absorption bei $200\text{ m}\mu$ senkrecht zur Bindungsrichtung und zu der Ebene des Moleküls orientierten p -Elektronen zuzuschreiben. Die Konfiguration des Grundzustandes mit Doppelbindung ist $\sigma^2\pi^2$, bei welcher zwei $N \rightarrow V$ Elektronenübergänge möglich sind: $\sigma^2\pi^2 \rightarrow \sigma^2\pi\pi^x$ und $\sigma^2\pi^2 \rightarrow \sigma^2\pi_x^2$. Die kurzweilige Absorption ist dem Übergang $N \rightarrow R$ zuzuordnen, welche zu einem Übergang in den Ionenzustand gehört.

Tabelle I.

No	Komplex	C %		H %		N %		Fe %		Schmelzpunkt.
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
1.	Salicylaldehyd-äthylen-diimin-Fe(III)Cl	53,73	53,80 53,78	3,92	3,92 3,86	7,84	7,92 7,88	15,63	15,67 15,55	240° C
2.	Salicylaldehyd-m-aminophenol-Fe(III)Cl	60,54	60,20 60,32	3,88	3,80 3,86	5,41	5,43 5,40	10,79	10,83 10,80	> 350° C
3.	Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-Fe(III)Cl	59,21	59,15 59,10	3,45	3,52 3,50	6,92	6,86 6,87	13,80	13,65 13,80	> 350° C
4.	Salicylaldehyd-p-phenylendiimin-Fe(III)Cl	59,21	59,25 59,30	3,45	3,56 3,52	6,92	7,20 7,16	13,80	13,42 13,60	213° C
5.	Salicylaldehyd-m-phenylendiimin-Fe(III)Cl	59,21	59,18 59,29	3,45	3,53 3,48	6,92	6,69 6,70	13,80	13,84 14,01	> 350° C
6.	Salicylaldehyd- α -naphthylamin-Fe(III)Cl	69,49	69,56 69,52	4,13	4,25 4,30	4,80	4,80 4,71	9,56	9,58 9,60	180° C
7.	Resorcyaldehyd-p-phenylendiimin-Fe(III)Cl	54,88	54,80 54,76	3,21	3,15 3,18	6,37	6,40 6,39	12,77	12,70 12,80	> 350° C
8.	Resorcyaldehyd-o-phenylendiimin-Fe(III)Cl	54,88	54,90 54,84	3,21	3,20 3,24	6,37	6,46 6,44	12,77	12,98 12,90	> 350° C
9.	Resacetophenon-äthylen-diimin-Fe(III)Cl	51,76	51,84 51,80	4,21	4,30 4,32	6,71	6,70 6,71	12,37	13,42 13,31	> 350° C
10.	Resacetophenon-p-phenylendiimin-Fe(III)Cl	56,13	56,20 56,24	3,82	3,86 3,80	6,01	6,03 6,09	11,99	12,02 11,96	> 350° C

Tabelle II.

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
1. Ligand		Alk.	—	410 (2,84)	315 (3,75)	—	260 (4,18)	—	220 (4,45)
	Fe[III]-Komplex	Alk.	500 (3,44)	[400 (3,34)]	[320 (3,90)]	[295 (3,84)]	263 (4,18)	230 (4,46)	—
		Pyridin	490 (3,39)	[440 (3,30)]	[320 (3,93)]	—	—	—	—
		DMSO	478 (3,36)	[400 (3,34)]	[320 (3,89)]	—	[263 (4,08)]	—	—
2. Ligand		Alk.	—	435 (2,25)	342 (4,10)	—	268 (4,05)	[235 (4,12)]	210 (4,48)
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[500 (2,84)]	—	330 (3,88)	[280 (4,04)]	255 (4,22)	—	[218 (4,82)]
		Pyridin	[550 (2,82)]	—	345 (4,04)	300 (4,04)	—	—	—
		DMSO	[485 (2,78)]	—	345 (4,20)	[300 (4,13)]	265 (4,36)	—	—
3. Ligand		Alk.	—	—	335 (4,35)	—	273 (4,46)	[232 (4,58)]	[210 (4,63)]
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[530 (3,16)]	—	326 (3,99)	—	253 (4,36)	—	[219 (4,48)]
		Pyridin	[620 (2,92)]	385 (4,10)	[325 (3,99)]	—	—	—	—
		DMSO	[510 (2,86)]	372 (4,46)	—	[277 (4,20)]	—	—	—
4. Ligand		Alk.	[480 (2,68)]	372 (2,84)	—	[275 (4,24)]	—	[235 (4,44)]	210 (4,66)
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[600 (2,86)]	[380 (3,94)]	327 (4,31)	—	253 (4,70)	—	[220 (4,82)]
		Pyridin	[560 (2,52)]	376 (4,38)	—	—	—	—	—
		DMSO	[580 (3,00)]	375 (4,81)	—	[275 (4,50)]	—	—	—
5. Ligand		Alk.	—	[450 (2,54)]	344 (4,32)	275 (4,36)	—	[230 (4,42)]	—
	Fe[III]-Komplex	Alk.	[600 (3,18)]	460 (3,33)	[380 (3,60)]	326 (4,13)	250 (4,56)	—	219 (4,83)
		Pyridin	[620 (2,64)]	520 (3,04)	375 (4,80)	—	—	—	—
		DMSO	[500 (2,82)]	375 (4,80)	—	[275 (4,28)]	—	—	—

Tabelle II.

No	Verbindung	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
6. Ligand	Fe[III]-Komplex	Alk.	[480] (2,28)	—	358 (4,22)	—	265 (4,30)	228 (4,74)	208 (4,81)
		Alk.	550 (3,50)	—	[325] (4,28)	—	250 (4,67)	—	220 (4,94)
		Pyridin	555 (3,52)	—	[357] (4,30)	[322] (4,36)	—	—	—
		DMSO	570 (3,56)	—	[356] (4,33)	—	252 (4,66)	—	—
7. Ligand	Fe[III]-Komplex	Alk.	—	—	378 (4,50)	290 (3,89)	—	234 (3,82)	—
		Alk.	[580] (2,82)	440 (3,34)	[380] (3,26)	310 (4,32)	282 (4,60)	237 (4,66)	—
		Pyridin	[540] (2,84)	—	378 (4,80)	—	—	—	—
		DMSO	—	[450] (3,84)	380 (4,36)	315 (4,43)	283 (4,52)	—	—
8. Ligand	Fe[III]-Komplex	Alk.	—	[450] (3,64)	355 (4,26)	330 (4,38)	[287] (4,25)	[244] (4,33)	—
		Alk.	[600] (3,00)	—	[390] (4,22)	325 (4,32)	—	255 (4,17)	225 (4,36)
		Pyridin	[565] (3,12)	420 (4,14)	—	—	—	—	—
		DMSO	[560] (3,00)	[430] (4,00)	360 (4,31)	317 (4,41)	—	256 (4,20)	—
9. Ligand	Fe[III]-Komplex	Alk.	515 (2,68)	—	[385] (2,30)	327 (4,02)	275 (4,04)	232 (3,84)	[215] (4,20)
		Alk.	[500] (3,10)	—	[375] (3,50)	—	276 (4,04)	[244] (3,98)	[226] (4,05)
		Pyridin	[600] (2,84)	—	380 (4,10)	323 (4,09)	—	—	—
		DMSO	[480] (3,28)	—	[380] (3,57)	[310] (4,02)	278 (4,22)	—	—
10. Ligand	Fe[III]-Komplex	Alk.	[580] (2,40)	—	382 (3,50)	313 (4,32)	276 (4,53)	235 (4,26)	[218] (4,60)
		Alk.	[600] (3,00)	490 (3,32)	418 (3,28)	[320] (3,78)	[300] (3,82)	242 (4,38)	[232] (4,33)
		Pyridin	—	[450] (3,50)	—	315 (4,44)	—	—	—
		DMSO	—	[450] (2,84)	—	312 (3,48)	277 (3,68)	—	—

Die die basischen Gruppen $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$ usw. enthaltenden Moleküle besitzen eine niedrigere Ionisationsenergie als die gesättigten Verbindungen und werden dementsprechend im längerwelligen Gebiet absorbieren. So werden bei diesen Typen vor allem die auf nicht bindenden Bahnen befindlichen Elektronen erregt. Diese längerwellige Absorption ist dem Übergange $\text{N} \rightarrow \text{Q}$ zuzuordnen: $\sigma^2 y_B^2 \rightarrow \sigma^2 y_B \sigma^x$. Die Absorption unter $200 \text{ m}\mu$, die in der Regel eine Bandenserie ergibt, gehört zu den Übergängen $\text{N} \rightarrow \text{R}$, es kann aber auch ein $\text{N} \rightarrow \text{V}$ Übergang auftreten. Die Anknüpfung von basischen Gruppen an mehrfache Bindungen vermehrt die Möglichkeit von Elektronübergängen, die zum Typus $\text{N} \rightarrow \text{Q}$ gehören.

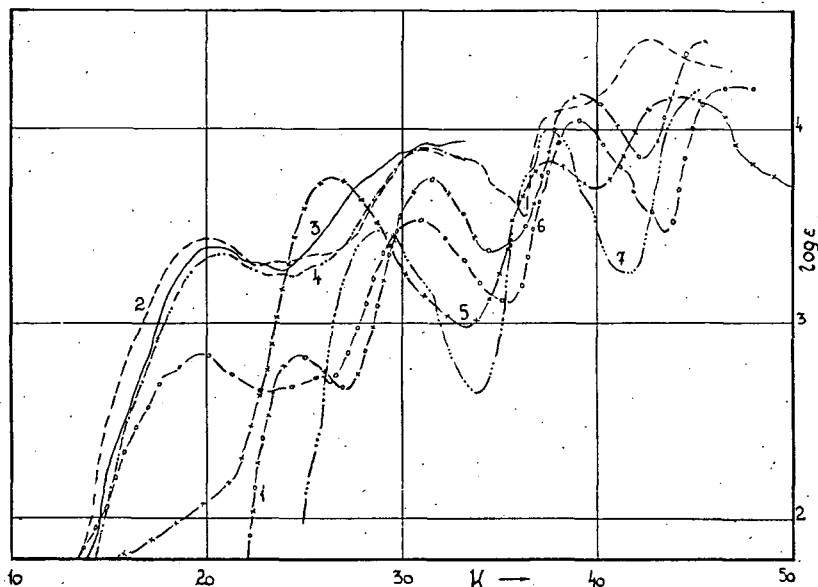


Fig. 1. Kurve 1: Salicylaldehyd-äthylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 2: in Äthanol; Kurve 3: in Pyridin; Kurve 4: in DMSO; Kurve 5: in 0,1*n* NaOH; Kurve 6: in 0,1*n* HCl (cc = 0,0001119); Kurve 7: Salicylaldehyd in Äthanol. [1]

Dann erfolgt der Übergang von der nicht bindenden p -Bahn des basischen Atoms zu einer lockernden π -Bahn der mehrfachen Bindung: $\sigma^2 \pi_x^2 y_B^2 \rightarrow \sigma^2 \pi_x^2 y_B \pi_x^x$. Diese Übergänge sind verboten, deshalb ist ihre Intensität gering. Bei einer solchen Erregung treten den π -Elektronen der mehrfachen Bindung entsprechend auch Übergänge der Typen $\text{N} \rightarrow \text{V}$ und $\text{N} \rightarrow \text{Q}$ auf, die bei den Chromophoren $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{S}$, NO_2 , $\text{N}=\text{N}$, $\text{CH}=\text{N}$, usw. zu finden sind.

Die untersuchten Liganden enthalten das Phenylradikal; deshalb wollen wir uns kurz auch mit der die Lichtabsorption des Benzols betreffenden Auffassungen befassen. Der aromatische Charakter des Benzols wird durch die Konjugation des regelmäßigen sechsgliedrigen Ringes und die eine hohe Symmetrie aufweisende planare Anordnung des D_{6h} bestimmt. Sein Absorptionsspektren enthält um $260 \text{ m}\mu$ und bei $200 \text{ m}\mu$ Banden von schwacher, bei $185 \text{ m}\mu$ von starker Intensität. Die Banden um 260 , bei 200 und $185 \text{ m}\mu$ gehören zu den Übergängen $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$.

Tabelle III.

No	Lösungs- mittel	Banden ($m\mu$ und $\log \epsilon$)						
1.	B	—	378 (3,76)	—	—	266 (3,84)	225 (4,17)	—
	S	510 (2,84)	[385] (2,73)	325 (3,53)	—	256 (4,04)	—	216 (4,20)
2.	B	[490] (2,80)	380 (3,86)	—	[295] (4,02)	—	—	218 (4,73)
	S	[470] (2,80)	[390] (3,22)	326 (3,71)	[280] (3,88)	257 (4,20)	—	[218] (4,53)
3.	B	[580] (2,28)	380 (3,97)	[320] (3,61)	—	264 (4,08)	230 (4,46)	—
	S	—	—	—	—	—	—	—
4.	B	[580] (2,36)	380 (4,00)	[325] (3,70)	[278] (3,98)	265 (4,10)	228 (4,40)	—
	S	—	—	—	—	—	—	—
5.	B	580 (2,64)	380 (4,03)	310 (3,67)	—	[267] (4,18)	234 (4,77)	[219] (4,46)
	S	480 (2,82)	—	325 (3,80)	295 (3,64)	255 (4,48)	—	218 (4,56)
7.	B	475 (2,83)	—	333 (4,72)	—	—	235 (4,68)	—
	S	—	—	—	—	—	—	—
8.	B	[580] (3,06)	420 (4,28)	360 (4,55)	—	[265] (4,20)	—	219 (4,53)
	S	[640] (2,80)	410 (4,04)	362 (4,19)	317 (4,32)	257 (3,98)	—	[208] (4,28)
9.	B	840 (1,72)	535 (2,98)	340 (4,43)	—	[255] (4,08)	230 (4,34)	[218] (4,30)
	S	[750] (1,49)	505 (2,70)	328 (3,94)	300 (4,02)	[275] (3,98)	232 (4,01)	212 (4,18)
10.	B	[580] (3,00)	—	325 (4,74)	—	[250] (4,56)	[232] (4,63)	[219] (4,61)
	S	[500] (2,78)	—	325 (3,83)	312 (3,96)	276 (4,16)	228 (4,04)	210 (4,28)

B = 0,1n NaOH

S = 0,1n HCl

$A_{1g} \rightarrow B_{1u}$, bzw. $A_{1g} \rightarrow E_u^-$. A_{1g} ist das Symmetriesymbol der Eigenfunktion des normalen Grundzustandes, B_{2u} , B_{1u} und E_u^- diejenigen der entsprechenden erregten Zustände. Nach den quantenmechanischen Auswahlbedingungen sind die Übergänge $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ und $A_{1g} \rightarrow B_{1u}$ verboten, den Übergang $A_{1g} \rightarrow B_{2u}$ macht aber eine Schwingung von solcher Symmetrie (E_g^+) zulässig, welche die hexagonale Symmetrie aufhebt und mit einer Änderung der elektrischen Momente verbunden ist.

Die Untersuchung der Struktur der Absorptionskurven dieser Komplexe zeigt, daß die zu den Erregungsvorgängen des gebundenen Radikals gehörigen hohen Banden auch in dem in Alkohol ausgemessenen Spektrum des Komplexes auffind-

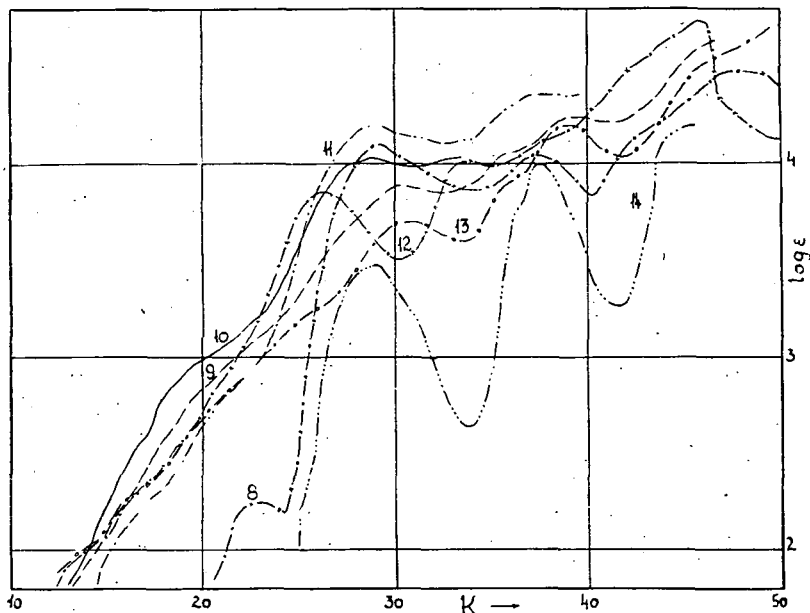


Fig. 2. Kurve 8: Salicylaldehyd-m-aminophenol in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 9: in Äthanol; Kurve 10: in Pyridin; Kurve 11: in DMSO; Kurve 12: in 0,1n NaOH; Kurve 13: in 0,1n HCl (cc=0,00007728); Kurve 14: Salicylaldehyd in Äthanol.

bar sind. Die Banden verschieben sich im allgemeinen in Richtung der längeren Wellen (Fig. 1, 2, 3, 4, 6, 9 und 10), bei drei Verbindungen erfolgt die Verschiebung nach den kürzeren Wellen (Fig. 5, 7 und 8). Die Spektren der Komplexe sind im Vergleich mit denjenigen der Liganden ziemlich verwaschen und es ist eine verhältnismäßig große Anzahl von Inflexionen und Nebenmaxima zu beobachten. Aus den Angaben der Tabelle II erhellt, daß im langwelligen Gebiet, auch über 500 m μ verwaschene Banden mittlerer Intensität auftreten.

Als interessant ist zu erwähnen, daß die Kurve der Pyridinlösung, im Gegensatz zu den Spektren der übrigen Übergangsmetalle, nur in drei Fällen eine Extinktionssteigerung zeigt (Fig. 5, 7 und 9); in den anderen Fällen ist keine wesentliche Extinktionsänderung zu beobachten. Die Spektren der Pyridinlösungen weisen mit denjenigen der Alkohollösungen verglichen keine wesentlichen Änderungen auf,

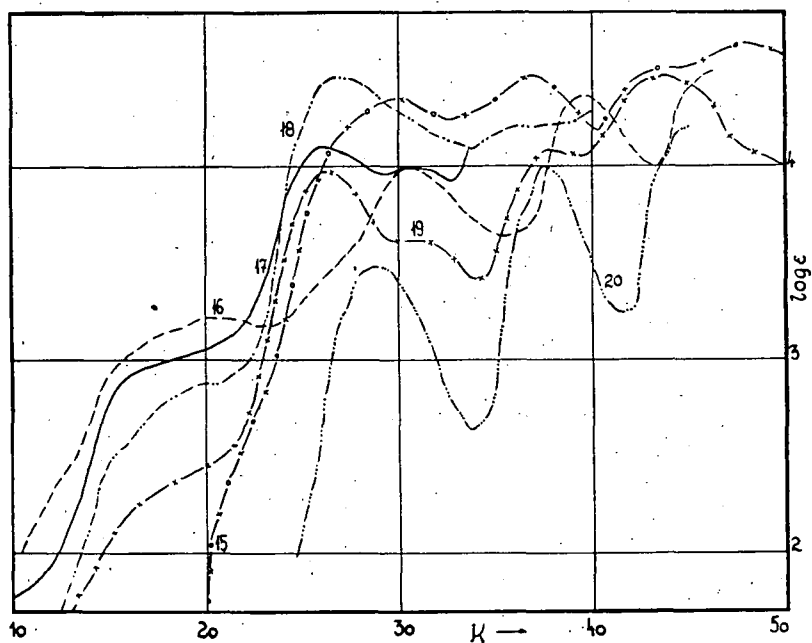


Fig. 3. Kurve 15: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 16: in Äthanol; Kurve 17: in Pyridin; Kurve 18: in DMSO; Kurve 19: 0,1n NaOH (cc = 0,00009864); Kurve 20: Salicylaldehyd in Äthanol.

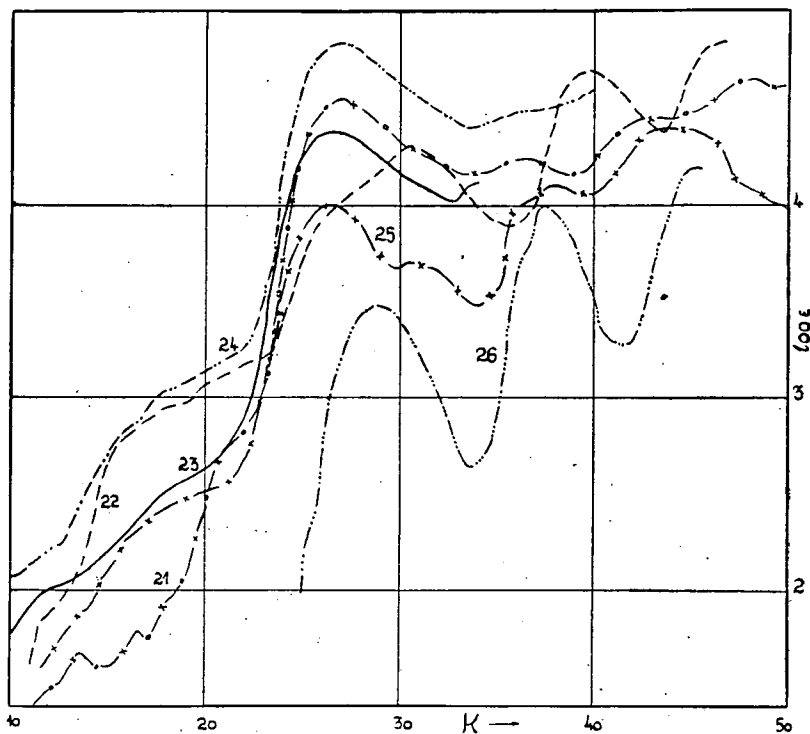


Fig. 4. Kurve 21: Salicylaldehyd-p-phenilendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 22: in Äthanol; Kurve 23: in Pyridin; Kurve 24: in DMSO; Kurve 25: in 0,1n NaOH ($\epsilon = 0,00004932$); Kurve 26: Salicylaldehyd in Äthanol.

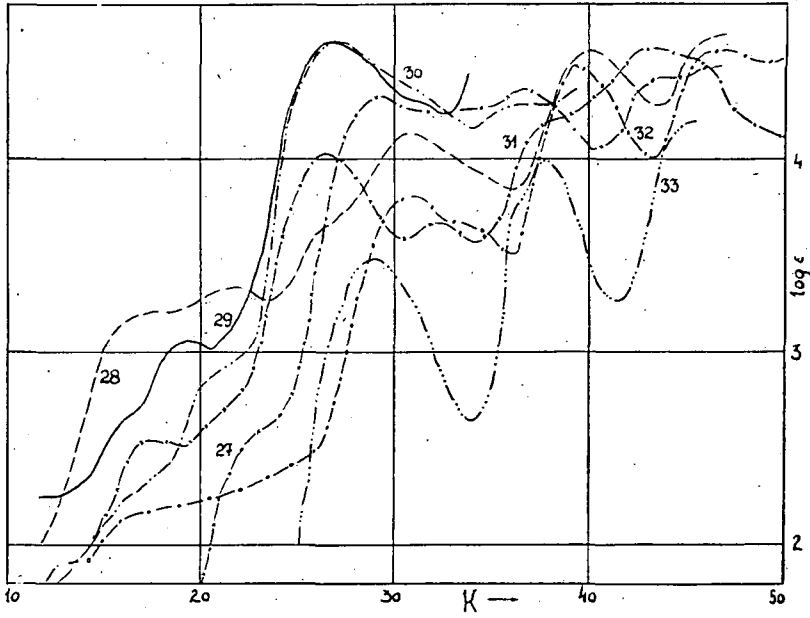


Fig. 5. Kurve 27: Salicylaldehyd-m-phenylendiimin; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 28: in Äthanol; Kurve 29: in Pyridin; Kurve 30: in DMSO; Kurve 31: in 0,1n NaOH; Kurve 32: in 0,1n HCl ($c = 0,00004933$); Kurve 33: Salicylaldehyd in Äthanol.

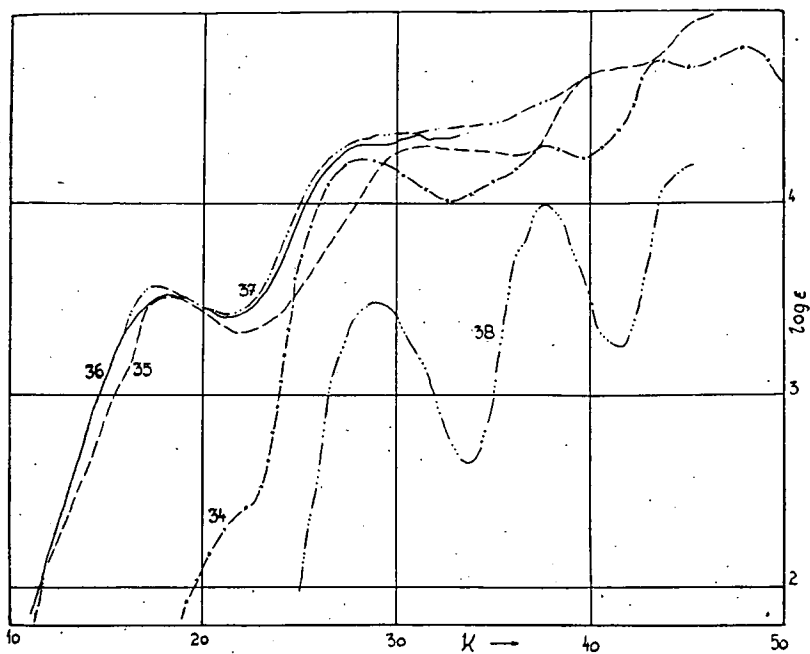


Fig. 6. Kurve 34: Salicylaldehyd- α -naphtylamin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 35: in Äthanol; Kurve 36: in Pyridin; Kurve 37: in DMSO (cc = 0,00006854); Kurve 38: Salicylaldehyd in Äthanol.

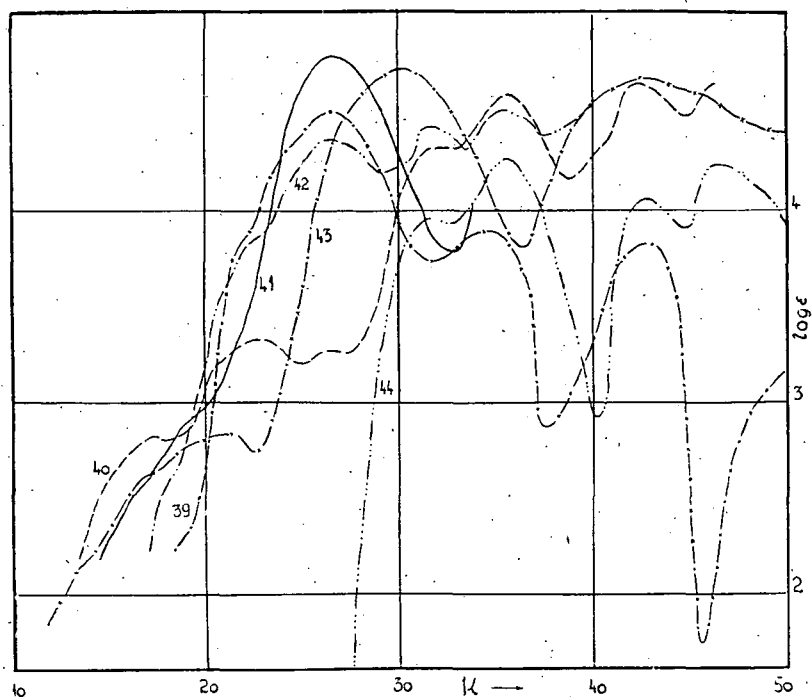


Fig. 7. Kurve 39: Resorcyaldehyd-p-phenylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 40: in Äthanol; Kurve 41: in Pyridin; Kurve 42: in DMSO; Kurve 43: in 0,1n NaOH (cc = 0,00004550); Kurve 44: Resorcyaldehyd in Äthanol.

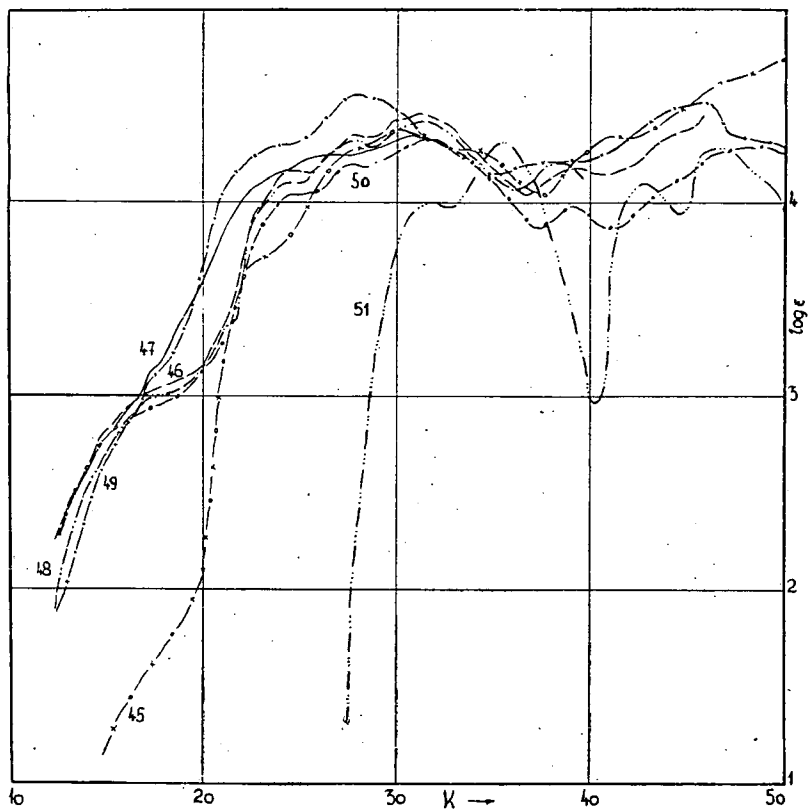


Fig. 8. Kurve 45: Resorylaldehyd-o-phenilendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 46: in Äthanol; Kurve 47: in Pyridin; Kurve 48: in DMSO; Kurve 49: in 0,1n NaOH; Kurve 50: in 0,1n HCl ($c = 0,00009147$); Kurve 51: Resoreylaldehyd in Äthanol.

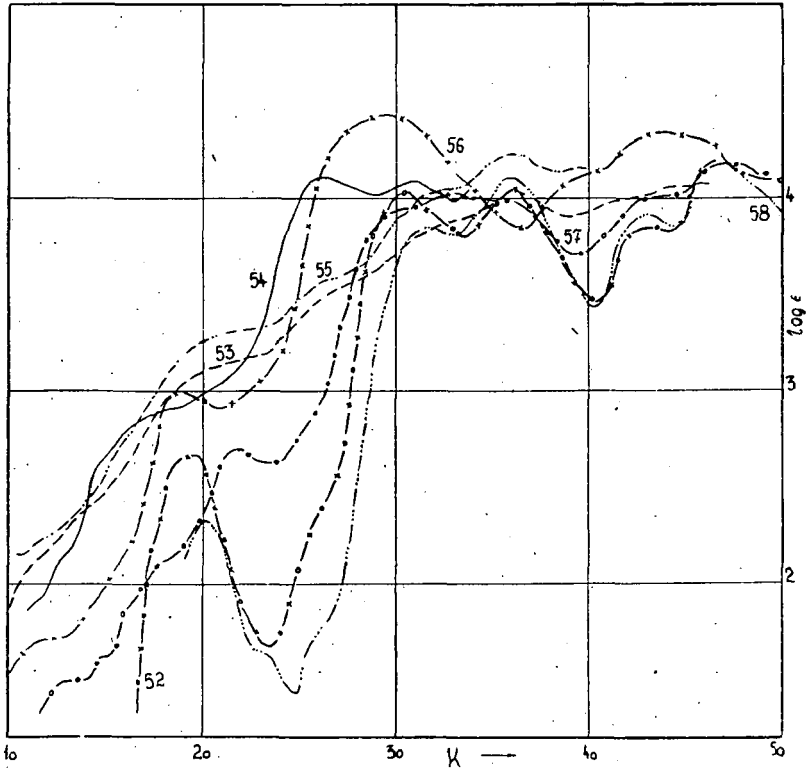


Fig. 9. Kurve 52: Resacetophenon-äthylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 53: in Äthanol; Kurve 54: in Pyridin; Kurve 55: in DMSO; Kurve 56: in 0,1n NaOH; Kurve 57: in 0,1n HCl (cc = 0,00009581); Kurve 58: Resacetophenon in Äthanol.

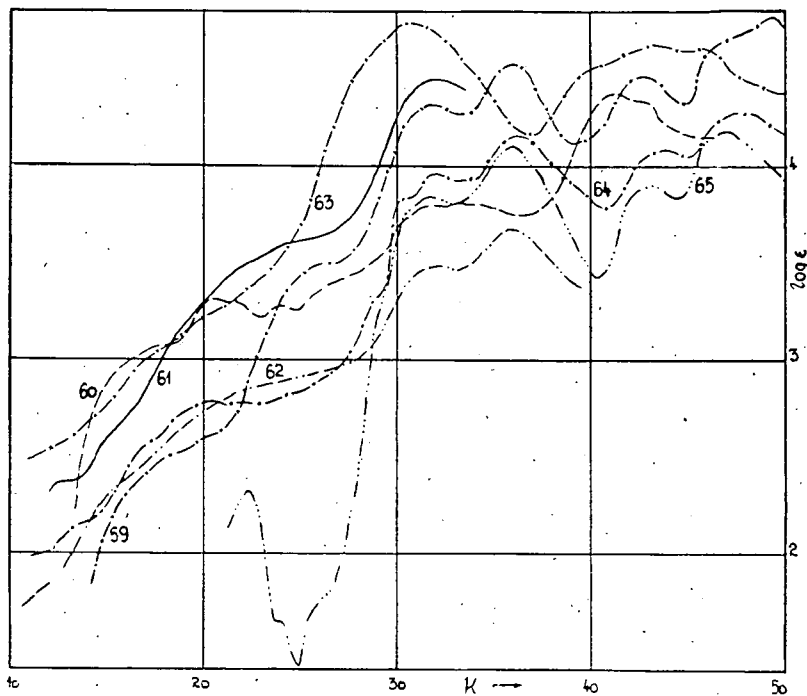


Fig. 10. Kurve 59: Resacetophenon-p-phenylendiimin in Äthanol; Fe(III)Cl-Komplex Kurve 60: in Äthanol; Kurve 61: in Pyridin; Kurve 62: in DMSO; Kurve 63: in 0,1n NaOH; Kurve 64: in 0,1n HCl (cc=0,00004296); Kurve 65: Resacetophenon in Äthanol.

doch sind in den Pyridinlösungen zwischen 490 und 560 $m\mu$ wohldefinierte und verhältnismäßig breite Banden zu beobachten (Fig. 1, 2, 4, 5, 6 und 7).

Die Absorptionsspektren der Komplexe wurden auch in Dimethylsulfoxyd ausgemessen. Die Struktur der Spektren der Pyridin- und DMSO-Lösungen ist in hohem Grade ähnlich (Fig. 1, 5, 6, 8), doch sind die Intensitäten in letzterem Lösungsmittel erheblich größer (Fig. 2, 3, 4), während bei der Verbindung Nr. 10 eine Verringerung der Extinktion eintrat (Fig. 10). Im Falle der Verbindungen Nr. 7 und 9 war eine Verschiebung der Banden zu beobachten (Fig. 7 und 9).

Die Verbindungen Nr. 3, 4, 6 und 7 sind in 0,1*n* HCl unlöslich (siehe Tabelle III). In den Spektren der übrigen Komplexe erscheinen in saurer Lösung scharfe Banden.

In basischem Medium (0,1*n* NaOH) sind die Komplexe mit Ausnahme der Verbindung Nr. 6 löslich (siehe Tabelle III).

In den Spektren der untersuchten Fe(III)-Komplexe sind sowohl in sauren als auch in basischen Lösungen erhebliche Änderungen zu beobachten. Die Struktur der aufgenommenen Spektren ist derjenigen der freien Aldehydkomponente ähnlich.

Literatur

- [1] Balog, J., J. Császár, E. Skribanek: Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 93 (1961).
- [2] Hires, J.: Dissertation Szeged (1959).

ИЗУЧЕНИЕ Fe(III)-КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧЕСКИХ БАЗ ШИФФА II.

И. Балог

Был изучен Fe(III)-комплекс базы Шиффа, образованный ароматическими аминами салицилальдегида, ресорцилальдегида и ресоцетифенона. Публикуются десять разных Fe(III)-келат комплексов с данными анализа и значениями *t. пл.* По строению спектра, измерённого между 200—1200 $m\mu$ в спиртовых, пиридиновых и диметилсульфо-окисных растворах, можно заключить на то, что комплексы имеют ковалентные связи. Полосы *d-d* переходов, характерных для переходных ионов металла не могут быть обнаружены полной определённостью.

Комплексы чувствительны на кислоту. Представляют исключения растворы: салицилальдегид-*o*-фенилендиимин-Fe(III)Cl, салицилальдегид-*p*-фенилендиимин-Fe(III)Cl, салицилальдегид- α -нафтиламин-Fe(III)Cl и ресорцилальдегид-*p*-фенилендиимин-Fe(III)Cl, которые в 0,1 *N* HCl изменения не проявляют. Их чувствительность против щелочи более усилена, потому что за исключением раствора салицилальдегид- α -нафтиламина, все распадаются на компоненты в 0,1 *N* NaOH. В таком растворе измерённый спектр даёт строение, характерное для компонента свободного альдегида.