

Magy. kir. Ferencz József-Tudományegyetem Általános és Szeretlen
Vegyteni Intézete Szeged.
Igazgató: Dr. Kiss ÁRPÁD egyetemi tanár.

Cobalti komplexek vizes oldatainak elnyelési színképéről.

Irta : CZEGLÉDY DOMOKOS.

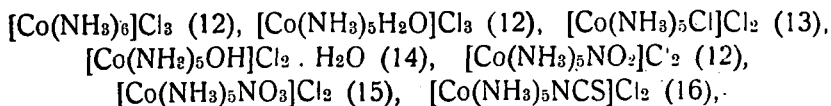
1. Bevezetés.

A cobalti komplexek vizes oldatainak elnyelési színképét Urbain (1), Shibata (2), Luther és Nikolopoulos (3), Kranig (4), Samuel (5), és munkatársai (6) vizsgálták. Kísérleti eredményeik, amint később kiderül, meglehetősen pontatlanok. Így a cobalti komplexek fényelnyelő képessége és azok kémiai szerkezete közötti összefüggés tanulmányozásának első lépéseként adódott, hogy a rendelkezésemre álló modern módszerek segítségével mennél pontosabban felvegyem a fontosabb cobalti komplexek elnyelési színképét. A legújabb időben közölt irodalmi adatokat (7, 8) pedig ki kellett egészítenem a színkép ultraibolya (220—200 $m\mu$) részében. Vizsgálataim eredményeit a következőkben szeretném ismertetni.

2. Kísérleti eljárás mód.

A cobalti komplexek vizes oldatainak elnyelési színképét 700—450 $m\mu$ között a Schmidt és Haensch cég által szállított König-Martens féle spektrálfotométerrel (9), 450—195 $m\mu$ között pedig a Zeiss féle quarspektrograph-fal vettem fel (10). A kísérleti eljárás mód részleteit illetőleg utalok Kiss és Gerendás (11) dolgozataira.

A megadott irodalmi adatok alapján a következő cobalti komplexeket állítottam elő:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (4), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]\text{Cl}$ (17),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (18), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]\text{Cl}$
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ -ből $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -tal, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ (19),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\text{SO}_4)_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (19), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]_2\text{CrO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20),
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ (21a, rövid leírása 21b), $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (13).

Az amin komplexeknek lehetőség szerint azt a származékát vettem, amelyik legjobban oldódik dest. vízben és amelyiknél az ionogen kötésben levő ionok az ultraibolya részben a legkevésbé absorbeálódnak. A tapasztalat szerint e követelményeknek legjobban a chloridok felelnek meg.

Az előállított vegyületeket quantitative elemeztem ammóniára és chloridra, míg a többi alkatrésze vonatkozólag megelégedtem kvalitatív vizsgálatokkal. A szennyezett készítményeket többször átkristályosítottam. A különböző időben előállított készítmények elnyelési színeképei 2 %-on belül egyeznek.

Kísérleteimhez felhasználtam még Leipnik (22) által ez intézetben előállított komplexek közül a következőket is:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$; $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$, $\text{Na}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$

Ezek elnyelési színeképe az általam előállítottakéval 2 %-on belül egyezett. Végül felvettem a Merk féle pro. anal. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ elnyelési színeképét is.

A felsorolt komplexekből oldékonyságuknak megfelelően 0,01—0,001 molaris oldatokat készítettem. Oldószer gyanánt lúgos KMnO_4 -ról újból destillált vizet használtam. Az oldatot keményített szűrőpapíron szűrtem át, miáltal az teljesen foszlánymentes lett.

Az elnyelési színeképeknek az ultraibolya részben történő felvételénél az összehasonlító színekép felvételekor az ionogen kötött NO_3 ionok esetében azonos töménységű KNO_3 -, SO_4 ionok esetében $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -oldattal töltöttem meg a küvetákat. Chloridoknál, mivel azok extinkciója nem zavar (23), az összehasonlító színekép felvételénél csak dest. vizet használtam.

Felvétel előtt az egyes komplexek vizes oldatait megvizsgáltam, hogy milyen fokú a komplexek bomlása a feloldástól számítva kb. 2 óra múlva, mert kb. ennyi ideig tart az oldott komplex színeképének a felvétele. Az aquotisióra vonat-

kozólag figyelembe vettem az irodalmi adatokat is (24, 25), melyek szerint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ -nak 10 %-a, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ -nak 27 %-a, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ -nak 45 %-a, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$ -nak 20 %-a, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ -nak 38 %-a, és a $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -nak 30 %-a bomlik el 2 óra múlva. Ennek megfelelően ezekből a komplexekből felvétel közben többször készítettem friss oldatot, s ezekkel végeztem a további felvételeket A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ -nál kénytelen voltam a gyors aquotisatio megakadályozására híg sósavat használni, mert a tapasztalat szerint ezáltal a complex szétesési sebessége lényegesen csökken.

Mivel Vortmann szerint (20) a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mellett $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]\text{Cl}$ is keletkezik, és mivel a két complex oldékonysága közelítőleg egyenlő, az anyalúgból a kristályok együtt válnak ki. Fölös chromsav alkalmazásával azonban sikerült teljesen tiszta $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ vegyületet nyernem, amelyből a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$ oldatát a következő módon készítettem. Az ionógen kapcsolt CrO_4 -iont BaCl_2 -al lecsaptam. A levált BaCrO_4 csapadékot leszűrtem és a szüredékhez 2 mól $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -ot adva lecsaptam a fölös bariumot. Az $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -oldattal egyuttal stabilizáltam is a complexet (26). Amint előkísérleteim igazolják, a 2 mól $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ számottevő hatást nem gyakorol a cobalti complexek elnyelési színeképre.

3. A kísérleti adatok ismertetése.

A molaris extinktio (ϵ) értékét egy adott hullámhossz (λ) mellett a Beer-Lambert féle törvény adja meg:

$$E = \log J_0/J = \epsilon cd \dots \dots \dots 1.$$

Ahol is E az oldat extinktioja, J_0 , ill. J a gyöngítetlen, ill. gyöngített fény intenzitása, c az oldott anyag molaris concentrationja, míg d az oldat rétegvastagsága centiméterekben. Rövidség kedvéért csak a $\log \epsilon$ és λ hullámhossz által definiált elnyelési görbékét tüntettem fel. Ezenkívül táblázatosan állítottam össze a sávok maximumainak helyzetét $m\mu$ -ban és a $\log \epsilon$ értékét a hullámhossz helyén (1. sz. tábl.).

A felvett elnyelési színeképeket a vegyületek chemiai szerkezete szerint oly módon csoportosítottam, hogy a mono-, di-, tri-, stb. acido complexek egy-egy csoportba kerüljenek. A ha-

sonló pontosságú irodalmi adatokat szintén bevettem a dolgozatomba.

A csak semleges molekulákat tartalmazó komplexek közül a következők elnyelés színeképét vettem fel: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (1. sz. ábra).

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ komplex elnyelési színeképében két sáv található. A láthatóban levő szélesebb sáv maximuma 472 $m\mu$ -nál, míg az ultraibolya részben levő keskenyebb sáv 340 $m\mu$ -nál

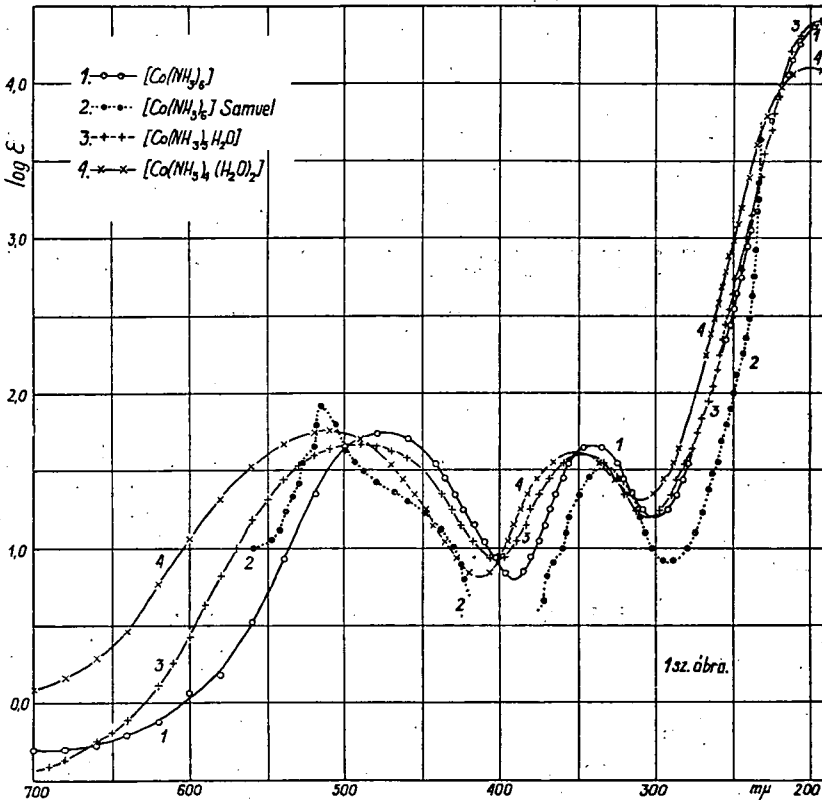
1. sz. táblázat.

Complex	λ max. $m\mu$ -ban, zárjelben $\log \epsilon$
1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	472(1,74), 340(1,66), — —
2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$	490(1,68), 345(1,65), — —
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ cis	510(1,75), 351(1,58), 209(4,09), —
4. $[\text{Co}(\text{CN})_6]$	311(2,22), 259(2,12), 200(4,27), —
5. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	480(2,45), 358(3,85), 267(4,09), 210(4,47)
6. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	600(2,20), 400(2,31), 240(4,00), —
7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$	531(1,71), 480(1,54), 363(1,64), 227(4,13)
8. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$	460(1,94), 326(3,20), 238(4,00), —
9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]$	497(2,28), 305(3,16), — —
10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$	500(1,75), 344(1,60), 229(3,94), —
11. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$	503(1,79), 370(1,82), 210(4,05), —
12. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$	507(1,91), 370(—), 292(3,30), 211(4,04)
13. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$	472(2,15), 357(—), 274(4,08), —
14. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$	508(1,97), 357(2,16), 225(4,17), —
15. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$	510(1,79), 367(2,35), 291(3,95), 223(3,75)
16. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$	520(1,50), 357(2,00), 234(4,04), —
17. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$	510(1,75), 367(2,35), — —
18. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ trans	440(2,30), 345(3,58), 253(4,09), —
19. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ trans	474(1,84), 378(2,40), 244(4,10), —
20. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ trans	650(—), 480(1,35), 300(3,20), —
21. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ trans	600(1,80), 400(1,74), 260(—), —
22. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ cis	530(1,63), 370(1,55), 220(3,95), —
23. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	433(2,52), 342(3,80), 251(4,26), —
24. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	428(2,74), 346(4,05), 253(4,38), —

fekszik. (1. sz. tábl.). Erős felszálló ág van 250 $m\mu$ -nál. Mivel a megvizsgált komplexek színeképét erre vonatkoztatva tárgyalom azért, a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ komplex színeképe minden ábrán mint alapgörbe szerepel.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ színeképét Luther és Nikolopoulos (3) a látható részben, Shibata (2), továbbá Lifschitz és Rosenbohm (27) pedig 600—230 $m\mu$ között vették fel. E szerzők adatai az ak-

kori fejletlen mérési eljárás mód (Baly-Hartley féle módszer, (28)) miatt meglehetősen pontatlanok. Luther és Nikolopoulos (3), Kranig (4), továbbá Colmar és Schwartz (29) által felvett színkép 2 %-on belül egyezik saját felvételemmel. Samuel (5) által felvett elnyelési színképben (1. sz. ábra) két fő és három mellék-maximum szerepel. A mellékmaximumok a felvétel pontatlanságának és a használt vegyületek szennyezéseinek tulajdoníthatók.



Amint dolgozatom további részeiben látni fogjuk, sok esetben lényeges eltérés van az irodalmi, különösen a Samuel féle adatok és saját felvételeim között. Meglepő, hogy Samuel, mint fizikus, figyelmen kívül hagyva azt a közismert tényt, hogy az elnyelési színképben előforduló sávok általában a Maxwell féle eloszlási függvénynek megfelelő alakot veszik fel (30), a leg-
 lehetetlenebb lefutású elnyelési görbéket közli. Döntő bizonyí-

ték Samuel és munkatársai felvételeinek póntatlansága mellett, hogy saját adataikat sem képesek reprodukálni. Így a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ színe is lényegesen különböző az egyes (5, 6, 31) dolgozataikban. Az a körülmény, hogy adataim a pontosan dolgozó szerzők adataival minden esetben egyeznek, az általam felvett elnyelési színek megbízhatóságát igazolja.

Az $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ elnyelési színe az első sáv 18 $m\mu$ -nál, a második 5 $m\mu$ -nál tolódik a vörös felé. A $\log \epsilon$ értéke alig csökken. Amíg azonban az alapszínkép első sávja meglehetősen éles, addig itt a sávok kiszélesednek. Az ultraibolyában meredeken felszálló ág teljesen egybeesik az alapszínkép felszálló ágával.

Az általam felvett színkép igen jól megegyezik Luther és Nikolopoulos (3), továbbá Colmar és Schwartz (29) adataival, eltér azonban Shibata felvételétől. Colmar (29) említi, hogy a



egyensúly vizes oldatban nem következik be olyan gyorsan, mint azt Shibata (2) feltételezi. Shibata úgy a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$, mint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ elnyelési színeinek felvételéhez valószínűleg olyan készítményt használt, amely 50—50 %-os mennyiségben tartalmazta a két complex kristályait, vagy pedig felvétel előtt állani hagyta az oldatot, amikor is a fenti egyensúly beállott. Emellett szól az is, hogy ha a két complex mol ϵ értékeit az

$$E = c_1\epsilon_1 + c_2\epsilon_2 \dots \dots \dots (2).$$

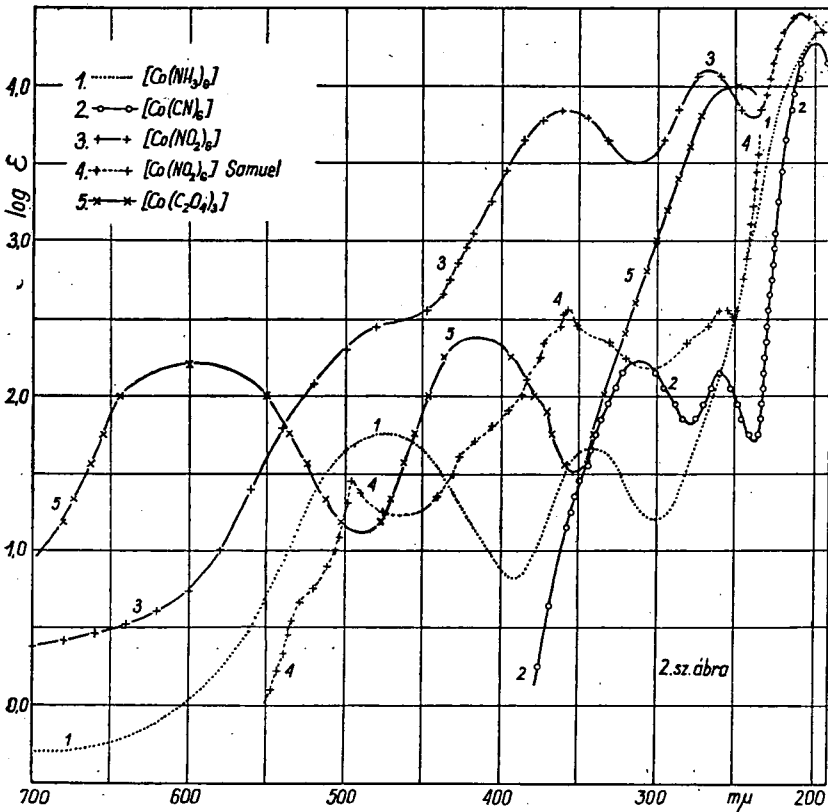
(30) egyenlet szerint összeadjuk, a Shibata által találttal azonos színeket kapunk.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ elnyelési színe két éles sávja nagyobb mértékben tolódik a vörös felé. (1. sz. tábl.). Az eltolódás következtében 290 $m\mu$ -nál fellép egy nagy extinciójú harmadik sáv is. Ez a sáv a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ színeiben még a Schumann ibolyában fekszik és így az általam használt quarc optikájú spektrograph-fal nem tudtam felvenni.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ színe a láthatóban felvették Luther és Nikolopoulos (3), majd Colmar és Schwartz (29). Adataik saját felvételeimmel elég jól egyeznek. Shibata felvételében csak a két sávnak a hullámhossza egyezik közelítőleg

adataimmal. Tsuchida (7) által felvett színekép csak az ultraibolya részben egyezik görbémmel.

A megbeszélte három cobalti complex elnyelési színeképe egymáshoz nagyon hasonló, csak az NH_3 molekulát helyettesítő H_2O molekulák számának megfelelően a sávok maximumai fokozatosan a vörös felé tolódnak el.



A 2. sz. ábrán a $[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ és $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ elnyelési színeképeit tüntettem fel.

A szintelen $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ látható részben nem ad sávot. Az ultraibolya három sávja közül a két nagyobb hullámhosszúságú sáv maximumainak ϵ értéke közelítőleg azonos, míg a harmadik sáv sokkal nagyobb. A Samuel (5) féle elnyelési színeképben három éles sáv és két mellékmaximum fordul elő. A maximumok helyzete egyáltalán nem egyezik az általam felvett

maximumokéval. Lifschitz és Rosenbohm által felvett színekép (27) azonban felvételemmel jól egyezik.

A $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ elnyelési színeképében négy éles sáv lép fel. A látható részben lévő sáv helyzete látszólag azonos az alapszíneképével, ha azonban a következő igen nagy extinciójú sáv zavaró hatását (30) figyelembe vesszük, úgy a sáv maximuma az alapszíneképhez képest $8\text{ m}\mu$ -nal a nagyobb hullámhossz felé van eltolva. Az ultraibolyában lévő második és harmadik sáv még magasabb. A maximumok helyzete fokozatosan nagyobb mértékben tolódik el a vörös felé.

A $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ színeképét Shibata (2), majd Lifschitz és Rosenbohm (27) vették fel, de adataik csak közelítőek. Samuel (5) által felvett elnyelési színekép (2. sz. ábra) teljesen valószerűtlen lefutású. Nagyon jól egyezik felvételemmel Tsuchida és Kashimoto (8) elnyelési színeképe. A negyedik sávot azonban ők sem észlelték.

Kuhn és Bein (32) által felvett, optikailag aktív $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ elnyelési színeképe az előző vegyületekétől erősen eltérő. Az első sáv $600\text{ m}\mu$ -nál a második $400\text{ m}\mu$ -nál, míg a harmadik $240\text{ m}\mu$ -nál lép fel. Kranig (4), továbbá Mead (33) adatai úgy a látható, mint az ultraibolya részben jól egyeznek Kuhn és Bein adataival. Kuhn és Bein (32) szerint az első és második széles sáv két-két sávból tevődik össze.

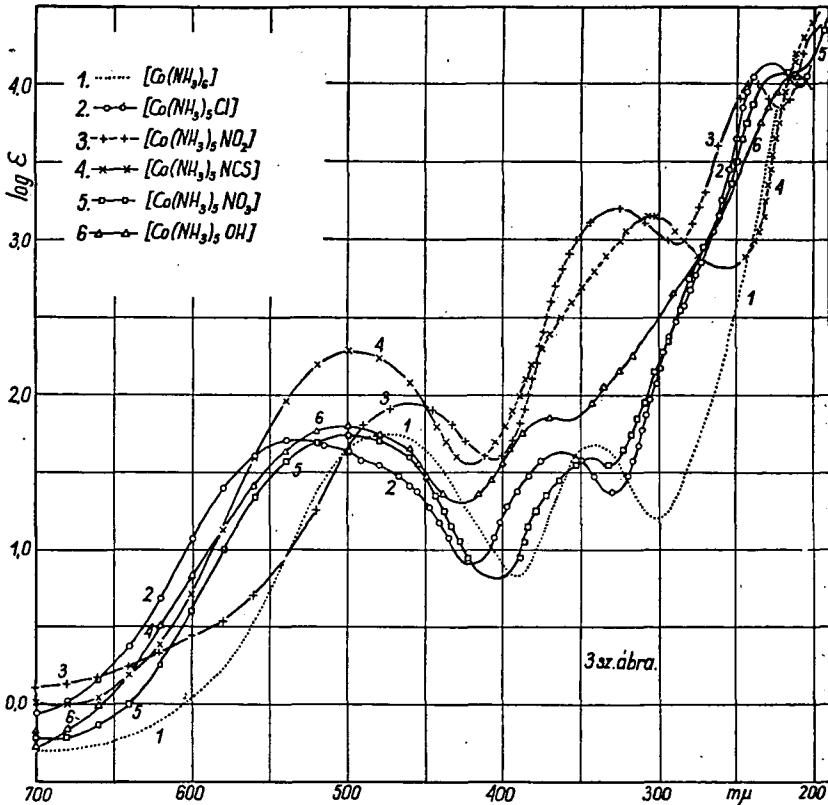
A 3. sz. ábrán a monoacidopentammin cobalti komplexek elnyelési színeképei vannak feltüntetve.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ elnyelési színeképében három éles elnyelés sáv lép fel. Az első és a második sáv extinciója azonos az alapszíneképével, de annál nagyobb a sávok vörös felé való eltolódása. (1. sz. tábl.). Ennek következtében a harmadik sáv is kiértékelhető. Az első sáv annyira kiszélesedik, hogy az azt összetevő két sáv megkülönböztethető.

Luther és Nikolopoulos (3), továbbá Colmar és Schwartz (29) felvételei adataimmal 2 %-on belül egyeznek. Samuel (5; 31) és munkatársai (6) által közölt elnyelési színeképek azonban nemcsak a felvételemmel, hanem egymás között sem egyeznek, ami ismételt bizonyítékát adja méréseik pontatlanságának.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ elnyelési színeképében három széles sávot látunk. A nitro gyök viselkedése a többi substituenshez

viszonyítva eltérő. A két első sáv az NO_2 ion hatására az ibolya felé tolódik el 12–14 $m\mu$ -nál. $\log \epsilon$ értékei a maximumok helyén 0,20 ill. 1,54 értékkel nagyobbak az alapszínképénél. A NO_2 ionnak tehát igen erős hyperchrom hatása van. A complex elnyelési színképét Shibata (2) is felvette. A két első sáv maximuma elég jól egyezik adataimmal. Samuel (5) színképe ellenben ismét használhatatlan.



A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]$ elnyelési színképében két éles sáv fordul elő, a harmadiknak csak a felszálló ágát sikerült felvenni. Az első sáv maximuma 25 $m\mu$ -nal a vörös felé tolódik el. Ezen kívül ϵ értéke erősen nő és a sáv kiszélesedik. A második sáv 35 $m\mu$ -nal az ibolya felé tolódik el a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ színképéhez hasonló erős emelkedéssel. Így az NCS ion is erősen hyperchrom hatású, amit Shibata is megállapított (2). Shiba-

tának a sávok hullámhosszára vonatkozó adatai saját adataimmal jól egyeznek.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ elnyelési színeképében egy széles sáv van a látható részben $28\text{ m}\mu$ -nál eltolva a vörös felé. A második sáv az alapszínkép maximumának megfelelő hullámhosszon van azonos ϵ értékkel. A színekép ultraibolya részének felszálló ága és a harmadik maximum nagy mértékben tolódik a vörös felé és egybeesik a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ -ével. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ színeképe $335\text{--}700\text{ m}\mu$ között nagyon hasonlít a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$, míg $300\text{--}200\text{ m}\mu$ között a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ komplexéhez.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$ első sávja a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$ -vel azonos mértékben tolódik el a vörös felé. A második sáv annyira elmosódik, hogy maximuma csak görbeanalýssal hozható ki. A harmadik sáv $210\text{ m}\mu$ -nál lép fel az eddigi komplexekével azonos értékkel. Shibata (2) színeképe csak nagy vonásokban hasonlít az általam felvetthez.

A két vegyértékű gyököket tartalmazó acidopentammin komplexek színeképei (4. sz. ábra) egymáshoz nagyon hasonlítanak, de az alapszínképétől nagy mértékben különböző szerkezetűek.

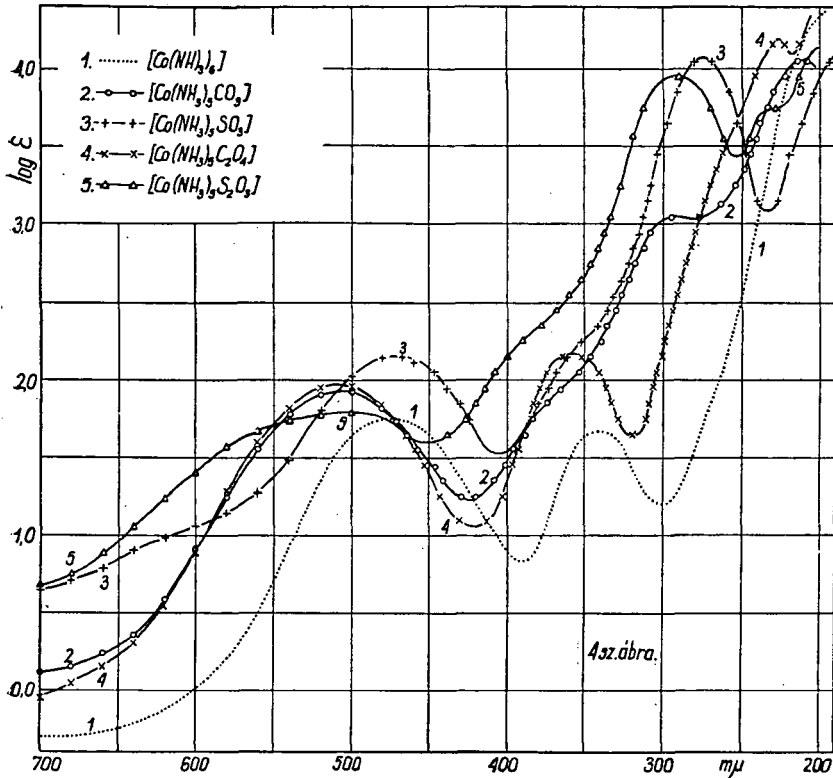
Miután csak nitrát származék állott rendelkezésemre a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ elnyelési színeképének felvételénél, az ionogen kötött nitrát ion absorptiójának kiküszöbölésére összehasonlító oldatként azonos töménységű KNO_3 oldatot vettem. Az első, a látható részben lévő éles sáv $35\text{ m}\mu$ -nál a vörös felé tolódik el, miközben extinciója is emelkedik. A második éles, jóval magasabb sáv $292\text{ m}\mu$ -nál, a harmadik éles sáv pedig $211\text{ m}\mu$ -nál van. A második sávtól elfedve $370\text{ m}\mu$ körül van egy gyengébb sáv. Ez valószínűleg az alapszínkép második sávjának felel meg. Kiértékelése csak görbeanalýssal lehetséges.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ elnyelési színeképe az előzőéhez hasonló szerkezetű. Az első sáv egyezik az alapszínkép első sávjával, csak ϵ értéke nagyobb. Az alapszínkép második sávjának megfelelőleg $357\text{ m}\mu$ körül itt is sejthető egy sáv, amelyet azonban erősen elfed a következő erős $274\text{ m}\mu$ -nál lévő sáv.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$ elnyelési színeképének felvételénél a NO_3 ion saját absorptiójának kiküszöbölése érdekében a már említett módon jártam el. Az első sáv hullámhossza és extinciója teljesen megegyezik a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ első sávjával.

A második sáv megfelel a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$ elfüzdött sávjának, a harmadik 225 $\text{m}\mu$ -nál lévő sáv pedig a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ 211 $\text{m}\mu$ -nál fekvő sávjának.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$ elnyelési színeképe nek első sávja közelítőleg azonos fekvésű és extincióju, mint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ és a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$ -é, csak azokénál sokkal szélesebb. A 367 $\text{m}\mu$ -nál lévő sávot részben szintén elfedi a harmadik magas sáv, melynek helyzete és extinciója közelítőleg egyezik a

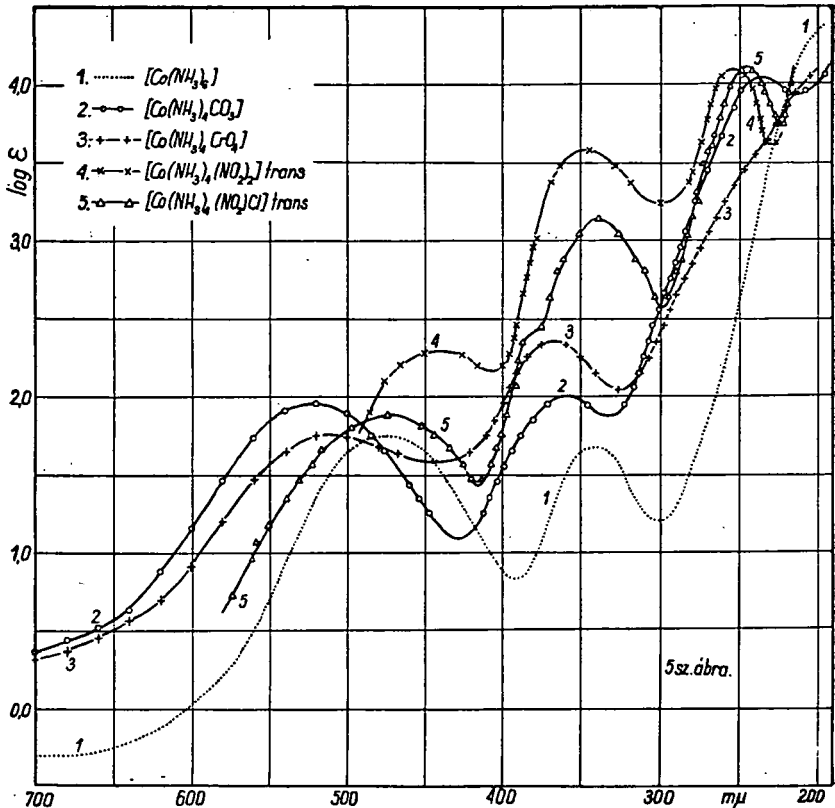


$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ -ével. A negyedik sáv megfelel a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ -ének.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ színeképeben (5. sz. ábra) mind a három sáv maximuma nagy mértékben eltolódik a vörös felé, ezen kívül $\log \varepsilon$ értéke is nagyobb. (1. sz. tábl.). 350 $\text{m}\mu$ -tól kezdve a Schumann ibolya felé a complex színeképe eltér a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ -étől, amennyiben a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$ -énél nem lép fel a negyedik

sáv. Attól függően tehát, hogy a CO_3 gyök egy vagy két koordinációs helyet foglal el, különböző hatást gyakorol a complex elnyelési színeképre.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$ elnyelési színeképében az első sáv extinciója azonos az alapszíneképével, maximuma azonban $38 \text{ m}\mu$ -nál a vörös felé tolódik el. A második sáv extinciója jóval nagyobb, eltolódása azonban kis mértékű. A $\log \epsilon$ nagy-

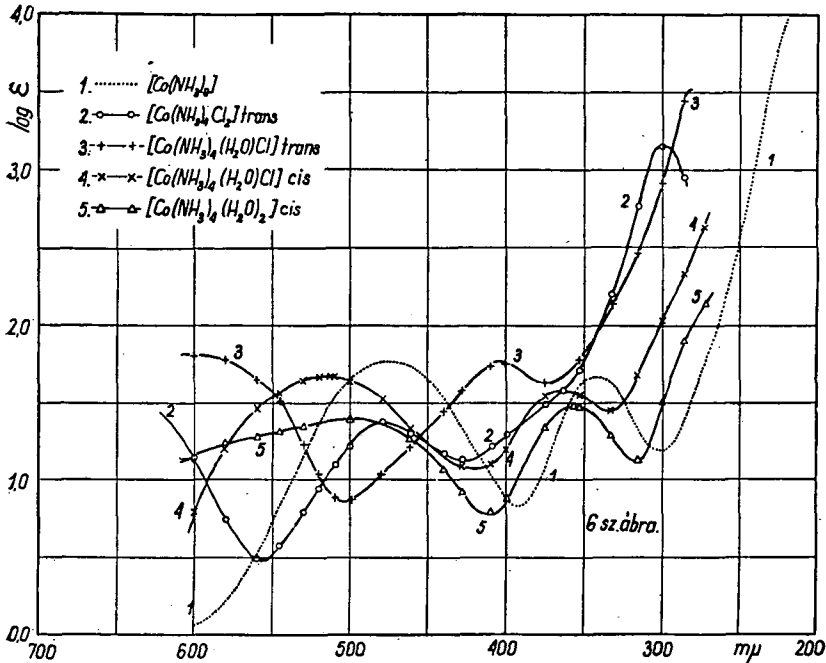


fokú emelkedését valószínűleg a chromát gyök saját absorpciója okozza.

A trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ elnyelési színeképét Tsuchida és Kashimoto (8) dolgozatából vettem át. Az első sáv maximuma a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ -éhez hasonlóan, de erősebben az ibolya felé tolódik el, $\log \epsilon$ pedig a maximum helyén 0,56 értékkel emelkedik. Arányosan emelkedik a második ill. a harmadik

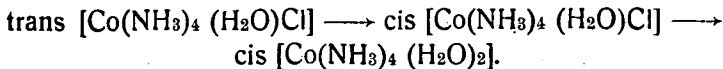
sáv $\log \varepsilon$ értéke is. Ennek oka a két NO_2 csoport erős hyperchrom hatása. A második sáv helyzete változatlan, a harmadik pedig a vörös felé tolódik el.

A trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ elnyelési színeképében (8) három éles, a vöröstől az ibolya felé fokozatosan emelkedő sávot látunk. Ezen kívül Tsuchida és Kashimoto szerint fellép egy mellék maximum is. Az első és a második sáv helyzete



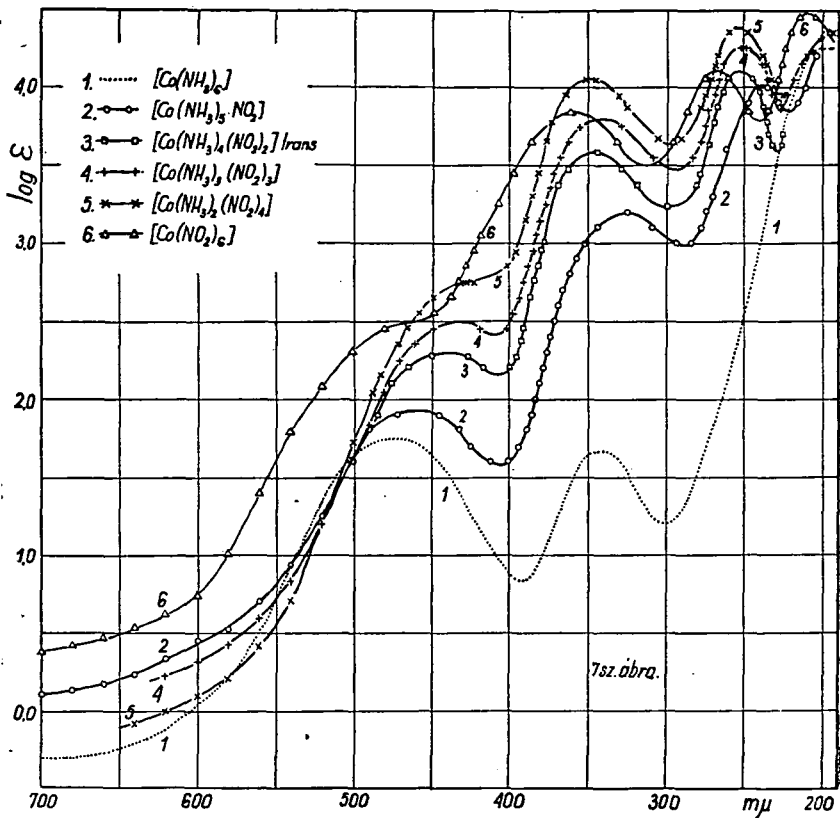
azonos az alapszíneképével, amiből az következik, hogy a trans helyzetű Cl és NO_2 ionok egymás hatását közömbösítik.

A 6. sz. ábrán a Tsuchida (7) által felvett trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ elnyelési színeképe látható. Tsuchida szerint az aquotisation következtében ez a complex a következő sorrendben alakul át:



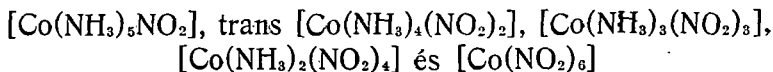
Az elnyelési színeképek nagyon szépen szemléltetik azt a folyamatot amikor a Cl ionok fokozatosan H_2O molekulákkal cserélődnek ki.

A trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ színképében az első sáv maximumát $650 \text{ m}\mu$ -nál Tsuchida nem tudta felvenni. Ez a sáv az átalakulási termékeknel 600 -, 530 -, $510 \text{ m}\mu$ maximumokkal fokozatosan az ibolya felé tolódik el. A cis $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ színképe $500 \text{ m}\mu$ -tól az ultraibolya felé elég jól egyezik a saját felvételemmel (1. sz. ábra). Az elmondottak alapján, ha a



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -ben a H_2O molekulákat fokozatosan Cl ionokkal helyettesítjük, az elnyelési színképnek mind a három sávja fokozatosan eltolódik a vörös felé. Így a trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ -nél a második sáv annyira eltolódott, hogy a maximuma az alapszínkép első sávjáéval esik egybe.

A nitroamin sorozat:



elnyelési színeképeit a 7. sz. ábrán rajzoltam fel. Az NO_2 -ionnak erős hyperchrom hatása jól látható a sorozat tagjainál. ϵ értéke a maximumok helyén a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ első sávjától számítva átlag $\log \epsilon = 0,25$ értékkel emelkedik. A sorozat első három tagjánál az első sáv a megelőző tagéhoz képest átlag $15 \text{ m}\mu$ -nal az ultraibolya felé van eltolva. A következő tagoknál az eltolódás fokozatosan csökken, illetve az utolsó tagnál ellenkező irányúvá válik.

A második sáv maximumának helyzete csak $5\text{--}10 \text{ m}\mu$ ingadozást mutat. A $\log \epsilon$ értéke a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ színeképétől számítva minden következő tagnál átlag $0,285$ értékkel emelkedik. A sorozat tagjainál $250 \text{ m}\mu$ körül éles sáv lép fel. A $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ komplexnél $210 \text{ m}\mu$ -nál egy negyedik sáv is képződik.

A nitro sorozat elnyelési színeképeit Shibata (2) és Samuel (5) is felvették. Eredményeik azonban a mérési módszer pontatlansága miatt nem vehetők figyelembe.

4. A cobalti komplexek szerkezete.

Az elnyelési színeképek sávjainak keletkezésére vonatkozólag eltérő az egyes szerzők véleménye. Lessheim és munkatársai (35) szerint a cobalti ionnak a $3d$ gyűrűn levő 6 elektronja hozza létre a koordinatív kapcsolódást. Ezen elektronok ugrása okozná az első és a második sávot. Mead (33), továbbá Kuhn és Bein (32) szerint a $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ -complex színeképében a két első sáv a koordinatív elektronok különböző átmeneteli folytán jelenik meg. A harmadik sávot Kuhn és Bein a C_2O_4 -ion saját rezgésének tulajdonítja. Ez a magyarázat csak úgy lenne elfogadható, ha a semleges molekulákat tartalmazó $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ színeképében a harmadik sávot nem találtuk volna meg.

A cobalt atom elektronjainak elhelyeződése a következő:

1s,	2s,	2p,	3s,	3p,	3d,	4s
2	2	6	2	6	7	2

hol a $3d$ és $4s$ gyűrűn van a három vegyérték elektron. Ezeket elvéve a kiépített elektrongyűrűkön 24 elektron kering. Így

a cobalti ionnak még 12 elektronra van szüksége, hogy a krypton konfigurációt elérje.

Sidgvick után (34) felvételezve, hogy homeopoláris, vagy coordinatív kapcsolódás esetén minden semleges molekula (H_2O , NH_3) és minden kétvegyértékű ion (CO_3 , SO_3 , C_2O_4 , S_2O_3)

2. sz. táblázat.

Complex	3d	4s	4p	4d
1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	6(NH ₃)	
2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 2(H ₂ O)	
3. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ cis	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	2(NH ₃) + 4(H ₂ O)	
4. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 1(Cl)	
5. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 1(NO ₂)	
6. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 1(NCS)	
7. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 1(NO ₃)	
8. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 1(OH)	
9. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 2(CO ₃)	
10. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 2(SO ₃)	
11. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 2(C ₂ O ₄)	
12. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 2(S ₂ O ₃)	
13. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	2(NH ₃) + 2(CO ₃)	
14. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	2(NH ₃) + 2(CrO ₄)	
15. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ tr.	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	2(NH ₃) + 2(NO ₂)	
16. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ tr.	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	2(NH ₃) + 1(NO ₂) + 1(Cl)	
17a. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ tr.	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	2(NH ₃) + 2(Cl)	
17b. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ tr.	6 + —	2(NH ₃)	6(NH ₃) + —	2(Cl)
18a. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ tr.	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	2(NH ₃) + 1(H ₂ O) + 1(Cl)	
18b. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ tr.	6 + 2(NH ₃)	2(NH ₃)	4(NH ₃) + 2(H ₂ O)	1(Cl)
19. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ cis	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	2(NH ₃) + 2(H ₂ O) + 1(Cl)	
20. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$	6 + 4(NH ₃)	2(NH ₃)	3(NO ₂)	
21. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$	6 + 4(NH ₃)	2(NO ₂)	2(NO ₂)	
22a. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	6 + 4(NO ₂)	2(NO ₂)	—	
22b. $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	6 + 2(NO ₂)	2(NO ₂)	2(NO ₂)	
23. $[\text{Co}(\text{CN})_6]$	6 + 4(CN)	2(CN)	—	
24a. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	6 + 4(C ₂ O ₄)	2(C ₂ O ₄)	—	
24b. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	6 + —	2(C ₂ O ₄)	2(C ₂ O ₄)	2(C ₂ O ₄)

két, és minden egyvegyértékű ion (Cl, NO₂, NCS, NO₃, OH) egy elektronnal kötődik meg, úgy a megvizsgált cobalti komplexeknél a 2. sz. táblázat adná meg a coordinative kötő elektronok elhelyeződését. A coordinatív kötést létrehozó elektronok mellett zárjelben az általuk kapcsolt gyökök képleteit tüntettem fel. Hangsúlyozni kívánom, hogy az elektronoknak az egyes gyűrűkben való elhelyezése egyelőre feltételezett s an-

nak helyes, vagy helytelen voltát az illető vegyületek elnyelési színeképével való összehasonlítás után dönthetjük el. Ez alapon korrigált elektron elhelyezést a 2. sz. táblázatban b. sz. alatt tüntettem fel.

Az elgondolás értelmében minden egyes pályán coordinative megkötött elektronok magasabb quantumpályára való ugrása, tehát a coordinativ kötés lazítása, esetleg annak teljes megszüntetése egy-egy sávot adna. Így azon complexeknél, amelyeknél a 2. sz. táblázat szerint három gyűrűben van coordinative kötő elektron, az elnyelési színeképben három sáv fordulna elő. Az első sávot a 4p, a másodikat a 4s, a harmadikat a 3d gyűrű elektronjai adnák. A Schumann ibolya határán a cobalti ion saját 3d elektronjainak átmeneteként léphet fel a negyedik sáv, esetleg, mint elektronaffinitási sáv.

Ha az elgondolás helyes, úgy a hasonló elektronelrendeződést mutató complexek elnyelési színeképe azonos szerkezetű kell, hogy legyen, csak a sávok tolódnak el a kötés erősségének megfelelően kisebb, vagy nagyobb mértékben a vörös, vagy az ibolya felé. Azoknál a complexeknél, amelyeknél a 4p gyűrűn nincsen elektron (2. sz. tábl.), az első sáv hiányozni fog. Azoknál a complexeknél pedig, amelyeknél a 4p gyűrűn kétféle, coordinative kötött, gyöktől származó elektron is előfordul, az első sáv összetett kell, hogy legyen. Ez vagy a sáv szélességében, vagy mellék-maximum felléptében fog mutatkozni. Mivel egy, vagy két NH_3 molekulának más gyökkel való kicserélődése csak a 4p gyűrű elektronelrendeződését befolyásolja, míg a 4s és 3d gyűrű változatlan marad, következik, hogy csak az első sáv lesz érzékeny ilyen természetű helyettesítésekkel szemben, míg a második és harmadik csak kis mértékben fog eltolódni.

Mélyreható változást csak azoknál a complexeknél várhatunk, amelyeknél mind a három, de legalább is két elektron-gyűrű elrendeződése változik meg.

Ha a 2. sz. táblázat szerint az első sávot nem váránánk és az mégis megjelenik, arra kell következtetnünk, hogy a coordinativ elektron külsőbb pályán kötődik meg.

Ha a coordinative kötött gyököknek 200 $m\mu$ -ig saját absorptiojuk is van, (pl. NO_2 , NO_3 , S_2O_3 , CrO_4 , C_2O_4), ez is szerepet játszik a fényelnyelés folyamatában és egyelőre ismer-

retlen módon befolyásolja az illető komplexek elnyelési színképét.

Az egyes gyűrűkben elhelyezett elektronok száma és az általuk létrehozott sávok magassága között nem lesz egyszerű az összefüggés, mivel azok magassága elsősorban az elektronátmenetek valószínűségétől függ. Ez viszont nagy mértékben a complex szerkezetének a függvénye.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ -nél mind a három elektrongyűrű azonos szerkezetű (2. sz. tábl. 1., 2., 3. sz.), így elnyelési színképük is azonos felépítésű (1. sz. ábra), csak a sávok vannak az aquotisatio fokának megfelelően, amint azt már Colmar és Schwartz is megállapította (29), a vörös felé eltolva. Ennek az a valószínű magyarázata, hogy a H_2O molekulák az NH_3 molekuláknál valamivel gyengébben kötődnek meg. Ezt bizonyítja, hogy az aquotisatioval a complex stabilitása is csökken (29).

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ komplexeknél, mivel a 4p gyűrűn kétféle (NH_3 , ill. H_2O molekulákhoz tartozó) elektronok vannak (2. sz. tábl. 2., 3. sz.), ezek ugrásainak megfelelő rövidebb, ill. hosszabb hullámhosszú sávok egybeolvadása okozza a sáv kiszélesedését. A 4s gyűrű $2(\text{NH}_3)$ elektronjainak ugrása mindhárom komplexnél az azonos extinkcióju, kissé vörös felé tolódó második sávot adja. A 3d gyűrű $4(\text{NH}_3)$ elektronugrásnak megfelelő harmadik sávnak csak a felszálló ágát sikerült kiértékelnem a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ és a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$ complex elnyelési színképében.

A monoacidopentammin komplexeknél (2. sz. tábl. 4–8. sz.) is változatlan a 3d és 4s gyűrű, csak a 4p változik. Tehát ezeknél is az első sáv kell, hogy a legérzékenyebb legyen a helyettesítéssel szemben, amit a 3. sz. ábrán feltüntetett extinció görbék is igazolnak. A sávoknak a vörös felé való eltolódása a szubsztituált gyökök negatív jellemével arányos. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$ színképére vonatkozólag Samuel (6), továbbá Colmar és Schwartz (29) is megállapítják, hogy a Cl ionok eltolják a sávokat, de ennek bővebb magyarázatát nem adják.

A 4p gyűrűn megkötött negatív gyök a 3d és 4s gyűrű elektron kapcsolódásait is fellazítja, ezért tolódik el az összes sáv a vörös felé. Elektronaffinitási sávot e komplexnél nem tudtam felvenni. Az első sáv kiszélesedését itt is a 4p gyűrű

substituált különböző gyökök elektronugrásainak megfelelő sávok összegeződése okozza.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$ első sávja valószínűleg azért tolódik el az ibolya felé, mivel az NO_2 ion az NH_3 -nál erősebben kötődik a cobalti ionhoz.

A chromophor NO_2 és NCS gyökök a complex extincióját saját absorpciójukkal is emelik.

A 4. sz. ábrán felrajzolt színeképek szerkezete szintén összeegyeztethető a 2. sz. táblázatban 9—12. sz. alatt feltüntetett elektron elhelyeződéssel. A sávok maximumai a SO_3 , CO_3 , C_2O_4 , S_2O_3 sorrend szerint tolódnak el a vörös felé. Mivel ezek a gyökök a 4p gyűrűn vannak megkötve, a színekép első sávját kiszélesítik és a vörös felé tolják. A 3d és 4s gyűrűn e gyökök hatására annyira fellazulnak az elektronok, hogy a nagy extinciójú harmadik sáv és az általa elfedett második sávon kívül a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$ és a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$ -nél a 3d gyűrű hat elektronjának ugrásakor fellépő elektron affinitási sáv is kiértékelhető.

Az 5. sz. ábrán felrajzolt monoacido-, ill. diacido-tetramin komplexek színeképe is megmagyarázható a 2. sz. táblázatban 13—16. sz. alatt feltüntetett elektron elhelyezkedéssel. E színeképeknél a CO_3 , CrO_4 , $(\text{NO}_2)_2$ és $\text{NO}_2 + \text{Cl}$ gyökök hatására az előző komplexekhez viszonyítva a sávok kevésbé tolódnak el a vörös felé. Az első sáv kiszélesedését itt a 4p gyűrű kétféle elektronjainak ugrása következtében fellépő különböző hullámhosszúságú sávok összegeződése okozza. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ első sávja az ibolya felé tolódik, valószínűleg az NH_3 -nál erősebben megkötődő NO_2 gyök hatására. A második, ill. harmadik sávot létrehozó 4s, ill. 3d elektrongyűrű szerkezete itt is változatlan. Az elektronaffinitási sáv ezeknél a komplexeknél is a Schumann ibolyában van. A kisebb mértékű eltolódás azzal magyarázható, hogy itt a 4p elektrongyűrű nem épült ki teljesen, tehát valószínű, hogy a substituált gyökök nem gyakorolhatnak oly nagyfokú lazító hatást a 3d és 4s gyűrűk elektronszámaira.

Shibata (2) és Samuel (6) szerint a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ színeképében fellépő harmadik sáv az NO_2 gyököknek tulajdonítható, sőt Shibata szerint létrejöttét az NO_2 ion trans helyzeté idézi elő. Mivel mindegyik complex színeképében előfordul a

harmadik sáv, azt az NO_2 substitúciója nem okozhatja. Az NO_2 gyökök saját extinciójuk révén csak emelik a complex extincióját.

Az eddig tárgyalt esetek alapján azt várnánk, hogy a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ és származékainál is a 3d, 4s, és 4p gyűrűkön helyezkednek el az elektronok, mint azt a 2. sz. táblázatban 17a, 18a. és 19. sz. alatt feltüntettem. Ezzel szemben a trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$ és trans $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ nagymértékű instabilitása folytán valószínű, hogy a Cl ionokat coordinative kötő elektronok a cobalti iontól távolabb, a 4d gyűrűn helyezkednek el. A 2. sz. táblázatban 17b., 18b. sz. alatt feltüntetett korrigált elektronelrendeződések már érthetőbbé teszik a sávoknak nagymértékű vörös felé való eltolódását. A cis $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$ sávjainak eltolódása kisebb mértékű, ami a complex stabilabb voltára vall.

A 7. sz. ábrán felrajzolt nitro-sorozat tagjainál fokozatosan megváltozik mind a három gyűrű felépítése. Így e sorozat tagjainál várhatjuk a színekép szerkezetének legerősebb megváltozását. A sorozat három első tagjánál az első sáv az ibolya felé tolódik el. A következő tagoknál a megkötött negatív NO_2 gyökök egymásra gyakorolt taszító hatása következtében fokozatosan lazábban kötődnek a cobalti ionhoz. A lazább coordinatív kapcsolódás következtében az első sáv fokozatosan a vörös felé tolódik el. A második és a harmadik sávot az NO_2 gyökök száma kevésbé befolyásolja.

A sorozat színeképeiben fellépő három, illetve négy sáv helyzete a 2. sz. táblázatban 5., 15., 20., 21. sz. alatt feltüntetett elektronelhelyeződésnek megfelel. Csak a $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -nél kellett az elektron elrendeződést korrigálni. (2. sz. tábl. 22b.).

Az első sávot a sorozat színeképeiben a 4p gyűrűn megkötött gyökök elektronjainak ugrása hozza létre. A második sáv a 4s gyűrű elektronugrásainak felel meg. A harmadik sávot a 3d gyűrű $4(\text{NH}_3)$, ill. $2(\text{NO}_2)$ elektronugrása hozza létre. A negyedik az elektronaffinitási sáv, amelyet a cobalti ion 3d gyűrűn levő saját elektronjainak ugrása hoz létre. A nitro sorozat színeképeiben az első, ill. második sáv log ϵ értékeinek 0,250, ill. 0,285 értékkel való növekedése szemléletesen mutatja, hogy a NO_2 gyök extinciót növelő hatása additív.

A 2. sz. ábrán feltüntetett elnyelési színeképek közül a

$[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ színképét csak akkor értelmezhetjük, ha a 2. sz. táblázatban 24b. sz. alatt feltüntetett elektronelrendeződést fogadjuk el. Mivel a $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (2. sz. tábl. 23. sz.) $4p$ gyűrűjén nincsen elektron megkötve, úgy az első sáv hiányzik. Ez azt a látszatot kelti, mintha az egész színkép összerorítva el lenne tolva az ibolya felé. Feltételezve, hogy annál stabilisabb egy complex, mennél alacsonyabb indexű pályán helyezkednek el a coordinative kötő elektronok, a 2. sz. táblázatban 1., 22b., 23., 24b. sz. alatt megadott elektronelrendeződés helyessége mellett szól a complexek stabilitása is. Legstabilisabb a $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ és a stabilitás a $[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ sorrend szerint csökken, amint azt az irodalmi adatok és saját kísérleteim is igazolják. Mead (33) szerint a $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ fény hatására elbomlik. A $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ -ből vizes oldatban 2 óra alatt kb. 30 % bomlik el. A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ csak 12 óra múlva kezd bomlani, míg a $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NC})_6]$ közönséges hőmérsékleten észrevehetően nem változik.

*

Dolgozatomat a m. kir. Ferencz József Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem.

Ezúton is hálás köszönetet mondok az intézet igazgatójának Dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak, hogy figyelmemet a kérdésre felhívta és hogy állandó szíves útbaigazításával és tanácsával munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Über die Absorptionsspektren der wässerigen Lösungen der Cobaltikomplexe.

VON DOMOKOS CZEGLÉDY

Es wurden die Extinktionskurven der folgenden Kobaltikomplexe:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]$, $\text{cis } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]$,
 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{SO}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{C}_2\text{O}_4]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]$,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]$, $\text{trans } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$, $\text{trans } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)\text{Cl}]$,
 $\text{trans } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, $\text{trans } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$,
 $\text{cis } [\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$

zwischen 200 und 700 $m\mu$, in wässrigen Lösungen, bei Zimmertemperatur aufgenommen.

In den Absorptionsspektren der Kobaltkomplexe findet man zwischen 200 und 700 $m\mu$ allgemein drei, ausnahmsweise ($[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3]$) vier Banden.

Die Substitution der Ammoniakmoleküle mit Wassermolekülen, bzw. mit verschiedenen ein- und zweiwertigen Ionen verursacht Bandenverschiebungen, allgemein nach Rot, ausnahmsweise ($[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$) nach Violett.

Die Banden im Sichtbaren sind viel empfindlicher gegen Konstitutionseinflüsse als die zwei Banden im Ultraviolett.

Die Eigenabsorptionen der, in der Koordinationszone gebundenen Ionen erhöhen angenähert additiv die Gesamtextinktion der Komplexe.

Anleitend an die Theorie von Sidgwick (34) wurde eine wahrscheinliche Anordnung der koordinativen Bindungselektronen bei den untersuchten Komplexen gegeben. Mit Hilfe dieser Elektronenkonfigurationsmodellen wurde der Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Konstitution besprochen.

Die erwähnten drei Banden verdanken ihre Entstehung wahrscheinlich der Übergänge der in den drei (3d, 4s, 4p) Schalen gebundenen koordinativen Bindungselektronen. Die vierte, allgemein im Schumann-Ultraviolett liegende Bande entspricht dem Elektronenaffinitätsspektrum der 3d Elektronen von Kobaltionen.

Komplexe, bei denen in allen drei Schalen koordinative Bindungselektronen Platz nehmen, haben ein gleich strukturiertes (aus drei Banden bestehendes) Absorptionsspektrum. Die Banden wurden aber nach der Stärke der Bindung der Liganden nach Rot, bzw. nach Violett verschoben. Bei $[\text{Co}(\text{CN})_6]$, bei welchem nach der Modellanordnung an der 4p Schale keine koordinative Bindungselektronen Platz nehmen, fehlt die erste Bande im Sichtbaren.

Bei Komplexen, bei welchen an der 4p Schale verschiedene Bindungselektronen anwesend sind, sollte die Bande zusammengesetzt sein. Dies zeigt sich in der Breite, bzw. in dem Nebenmaximum der Banden der betreffenden Komplexe.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Irodalom.

1. G. Urbain és J. Shibata: Compt. rend. 157 (1913) 594.
2. J. Shibata: Journ. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, 37 (1915) 1.
3. R. Luther és A. Nikolopoulos: Z. phys. Chem. 82 (1913) 366.
4. J. Kranig: Ann. Chim. 11 (1929) 93.
5. R. Samuel: Z. Phys. 70 (1931) 43.
6. R. Samuel és munkatársai: Z. phys. Chem. (B) 22 (1933) 431.
7. R. Tsuchida: Bull. chem. Soc. Japan, 11 (1936) 732.
8. R. Tsuchida és S. Kashimoto: Bull. chem. Soc. Japan, 11 (1936) 785.
9. F. F. Martens és F. Grünbaum: Ann. Phys. 12 (1903) 939.
10. A készülék leírását lásd Zeiss jénei cégnek Mess 270. sz. ismeretkönyvében.
11. Á. v. Kiss és M. Gerendás: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Seged. 4 (1934—35) 272, 5 (1936—37) 153.
12. S. M. Jörgensen: Z. anorg. allg. Chem. 17 (1898) 455.
13. L. Vanino: Preparative Chemie, 2. kiadás, 1, kötet, Stuttgart (1921) 642.
14. A. Werner: Ber. dtsch. Chem. Ges. 40, (1907) 4106.
15. S. M. Jörgensen: Journ. Prakt. Chem. 23 (1881) 237.
16. A. Werner és H. Müller: Z. anorg. allg. Chem. 22 (1900) 107.
17. A. Werner: Z. anorg. allg. Chem. 16 (1896) 406.
18. Gmelin-Kraut: Handbuch anorg. Chem. 8. kiadás. Syst. No. 58 (1930) 200.
19. S. M. Jörgensen: Z. anorg. allg. Chem. 2 (1892) 283.
20. G. Vortmann: Ber. dtsch. Chem. Ges. 15 (1882) 1894.
21. a) R. P. Ray: Quart. Journ. Indian Chem. Soc. 4 (1927) 330.
- b) Gmelin-Kraut Handbuch anorg. Chem. 8. kiadás, Syst. No. 58.
22. Leipnik L.: Bölcsészeti doktori értekezés, Szeged, 1931.
23. E. Doehlemann és H. Fromhertz: Z. phys. Chem. (A) 172 (1934) 368.
24. A. B. Lamb és J. W. Marden: Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 1875.
25. R. Schwarz és K. Tede: Ber. dtsch. Chem. Ges. 60 (1927) 63.
26. H. Brintzinger és H. Osswald: Z. anorg. allg. Chem. 221 (1934) 21.
27. J. Lifschitz és E. Rosenbohm: Z. wiss. Phot. 19 (1920) 200.
28. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie Leipzig, Akad. Verlagsges. (1927) 205.
29. R. J. Colmar és F. W. Schwartz: Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 3204.

30. *Á. v. Kiss*: Acta Chem. Min. Pyhs. Univ. Seged, 6 (1937) sajtó alatt.
31. *R. Samuel*: Trans. Farady Soc. 31 (1935) 423.
32. *W. Kuhn és K. Bein*: Z. phys. Chem. (B) 24 (1934) 360.
33. *A. Mead*: Trans. Farady Soc. 30 (1934) 1057.
34. *N. V. Sidgvick*: Jcurn. Chem. Soc. London 123 (1923) 416.
35. *H. Lessheim, J. Meyer és R. Samuel*: Z. anorg. allg. Chem. 165 (1927) 253.
-