

Cobalt- és nickelrhodanid oldatok elnyelési szinképéről.

Irta: CSOKÁN PÁL.

1. Bevezetés.

A rhodan-gyök szerkezetét és a különböző vegyületekhez való kapcsolódás módját úgy oldott, mint szilárd halmazállapotban többen vizsgálták (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7). A különböző módszerekkel végzett vizsgálatok szerint a különböző vegyületekben vagy a rhodan (normalrhodan) -SCN, vagy isorhodan -NCS formában szerepel. A szilárd rhodan-vegyületeknél a Raman és Röntgen spektrum vizsgálatok adatai alapján a kapcsolódás módja biztosan ismeretes, míg az oldott állapotban ma is vitás.

A munkám célja az oldott rhodanidok kevésbé ismert szerkezetének elnyelési szinképük alapján való felderítése. Dolgozatom a cobalt- és nickelrhodanid oldatok elnyelési szinképében mutatkozó törvényszerűségek leírását adja.

2. Kísérleti eljárás mód.

Az elnyelési görbéket a szinkép látható és ultraibolya területén a Zeiss-féle „Spektrograph für Chemiker“ jelzésű készülékkel, a látható részben a kiegészítő méréseket a Schmidt és Haensch-féle König-Martens spektralphotometerrel végeztem. A kísérleti eljárás mód részleteit illetőleg korábbi dolgozatokra utalok (8, 9).

A molaris extinctio (ϵ) értékét egy adott (λ) hullámhossz mellett a Beer-Lambert törvénnyel adhatjuk meg:

$$E = \log J_0/J = \epsilon cd; \quad \epsilon = \log J_0/J \cdot l/cd \dots 1)$$

ahol (E) az oldat extinctioja, (J_0), illetve (J) a gyengítetlen, illetve gyengített fény intenzitása, (c) a fényt elnyelő oldott anyag molaris concentrációja, (d) az átvilágított oldat rétegvastagsága cm.-ben megadva.

A vizsgálatokhoz Merck-féle pro anal. készítményeket használtam, amelyeket többszöri átkristályosítással tisztítottam. Az oldatok concentratioját analysissel ellenőriztem.

3. Kísérleti eredmények.

A rhodanionnak KSCN oldatban Feselfeldt szerint (10) egyetlen nagy absorptios sávja van 183 $m\mu$ -nál. Ennek a sávnak a felszálló ágát 300 és 195 $m\mu$ között én is mértem, azonban a Schumann ibolyába eső maximum helyét és a görbe másik szárát a rendelkezésemre álló készülékkel nem tudtam felvenni. A felszálló ágának 215 $m\mu$ körül határozott inflexioja van, amely a $\text{Co}(\text{SCN})_2$ és $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ elnyelési színekében is megjelenik (1. sz. ábra 1. sz. görbe).

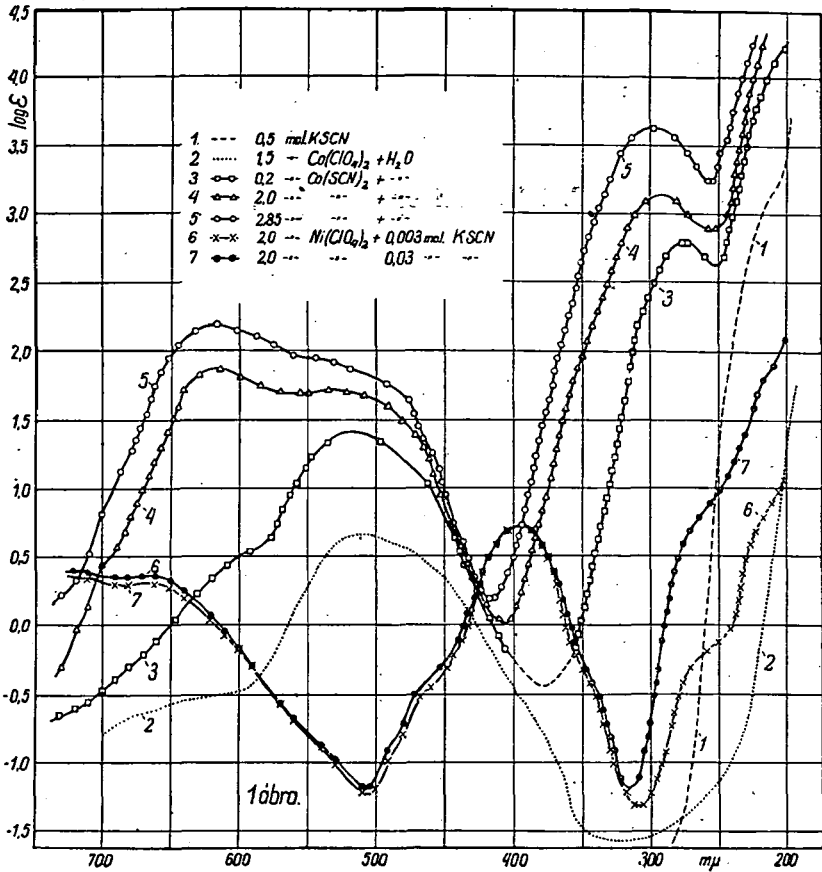
A cobalt ionnak saját absorptioját híg $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ oldatban határoztam meg. Ezt mint alapszíneképet az ábrán pontozott vonással tüntettem fel (1. sz. ábra 2. sz. görbe). A cobaltrhodamid vizes oldatának elnyelési színeképet először Hantzsch és Shibata (11), majd Wolff (12) vizsgálta. Méréseik azonban pontatlanok, így ismertetésüktől el is tekintek.

$\text{Co}(\text{SCN})_2$ 0,2 mol. vizes oldatának elnyelési színekében (1. sz. ábra 3. sz. görbe) 513 $m\mu$ -nál meg van a Co^{++} széles sávja, ϵ -értéke azonban magasabb, mint az alapszíneképe. Ezenkívül 610 $m\mu$ körül még egy elmosódó maximum jelenik meg. 275 $m\mu$ -nál egy magas sáv emelkedik ki.

A 2,0 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2$ oldatban a 610 $m\mu$ -nál lévő sáv jól kiemelkedik (1. sz. ábra 4. sz. görbe), ϵ -értéke már nagyobb, mint az 513 $m\mu$ -nál fekvő sáv, amely szintén felfelé, azonkívül a vörös felé tér el. Ugyancsak felfelé és a vörös irányában tolódik el az ultraibolya sáv is. A minimumtól 460 $m\mu$ -ig a felszálló ág együtt fut a 0,2 moloséval.

A telített (2,85 mol.) $\text{Co}(\text{SCN})_2$ oldat színeképében (1. sz. ábra 5. sz. görbe) a látható területen új sávok lépnek fel (1. és 2. sz. táblázat). Az ultraibolyában lévő sáv még jobban elmozdul az előbb is említett irányban.

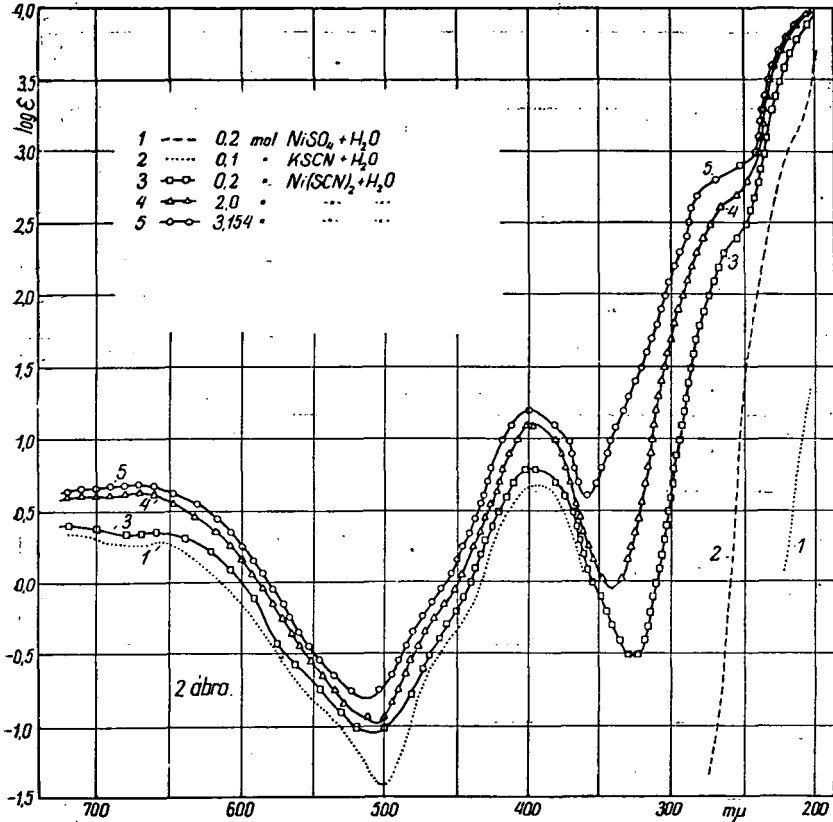
A Ni-ion saját elnyelési görbáját NiSO_4 híg vizes oldatában vettem fel. Az irodalmi adatok szerint (13, 14) az elnyelési



görbe a minimum helyén hiányosan ismeretes (2. sz. ábra 1. sz. görbe). A 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ oldat extinció görbájénél a láthatóban lényeges változás nincs. A görbe az eredeti alak megtartása mellett felfelé tolódik el, 260 μm -nál egy maximum kezd kialakulni (2. sz. ábra 3. sz. görbe). A 2,0 mol. és a telített (3,154 mol.) oldat színeképében a görbék jellegzetes változás nél-

kül tovább tolnának el függőleges irányban (1. és 2. sz. táblázat, 2. sz. ábra 4, 5. sz. görbe).

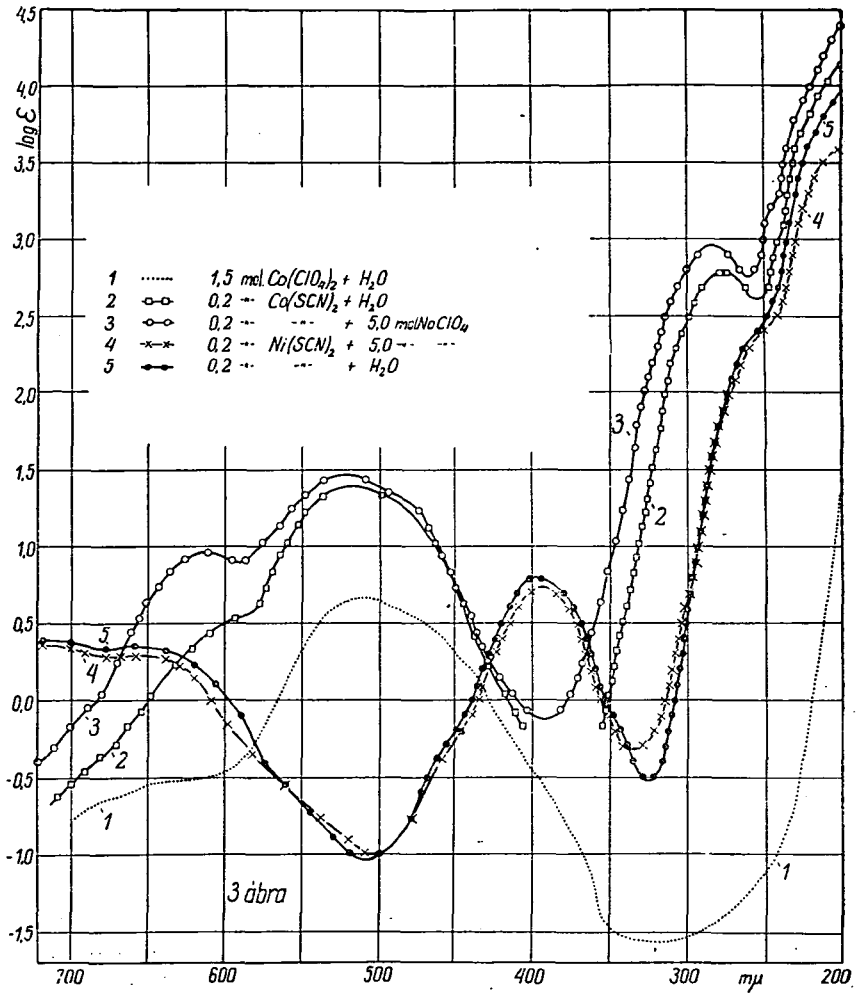
0,2 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -nak 5,0 mol. NaClO_4 oldatban felvett elnyelési színeképe ultrabolya része a hosszabb hullámok felé tolódott el és ugyanakkor $\log \epsilon$ értéke is emelkedik. Láthatóan is erős változás észlelhető (3. sz. ábra 3. sz. görbe).



0,2 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ -nak 5,0 mol. NaClO_4 oldatban mért görbéje az alapszínképnek vett görbét 342 és 360 $m\mu$ -nál metszi, 280 és 300 $m\mu$, illetve 460 és 500 $m\mu$ között pedig együtt fut vele (3. sz. ábra 4. sz. görbe). Az eredeti maximum helyén az extinció csökken, a minimumnál pedig nő. Mindkét esetben a sávok a vörös felé mozdulnak el.

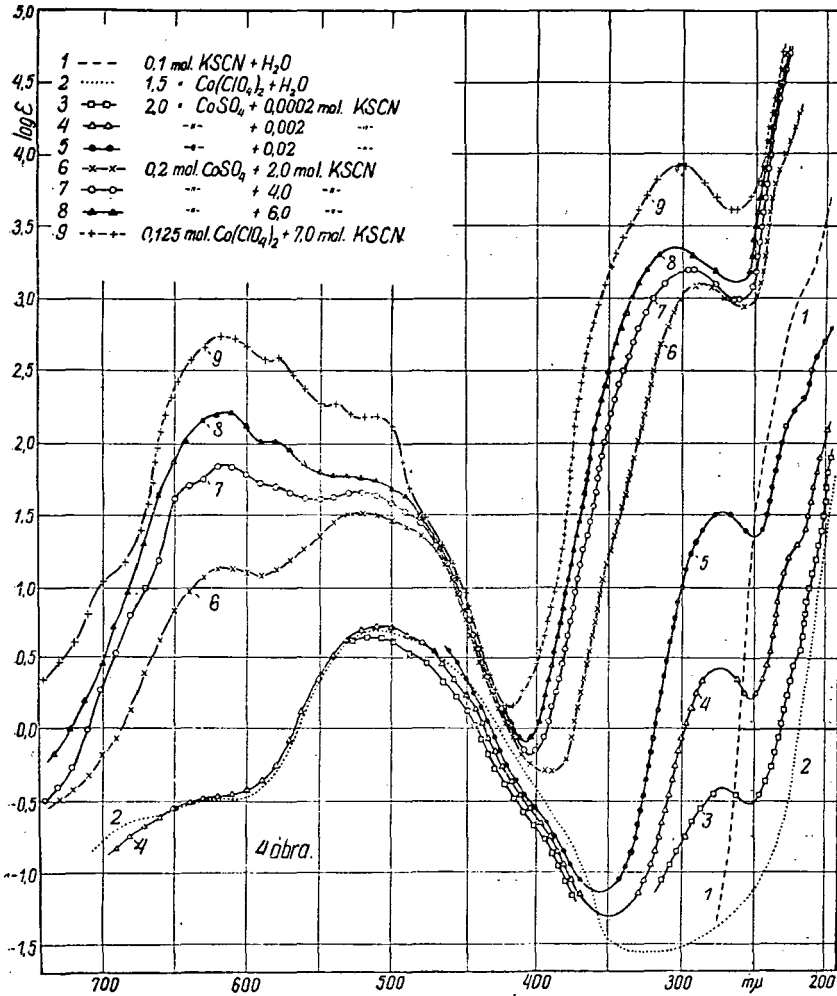
2,0 mol. CoSO_4 színeképében 0,0002 mol. rhodanion jelenlétében 270 $m\mu$ -nál egy új sáv van (4. sz. ábra 3. sz. görbe).

A felszálló ágnak 215 $m\mu$ körül inflexioja van. Először perchloratot használtam, de a ClO_4 -ion nagy feleslege oxidálja az SCN -iont (15, 16) s az oxydatios termékek minimális mennyisége is zavarólag hatott az elnyelési színeképre. 0,002 mol. és



0,02 mol. SCN -ion concentratio mellett az új sáv és inflexio határozottabban kialakul és az extinctios görbe erősen felfelé tolódik. Az alapszínkép 320 $m\mu$ -nál lévő széles minimuma magasabbra és a vörös felé mozdul el, ezenkívül fokozatosan elkeskenyedik (4. sz. ábra 4, 5. sz. görbe). Mindhárom rhodanion

concentratio mellett a látható rész szerkezeti változás nélkül a hosszabb hullámok felé tolódik el. Ennek következtében az alapszínképet mindegyik extinció görbe három helyen metszi. Áttekinthetőség kedvéért a párhuzamosan futó görbék közül



csak egyet rajzoltam fel teljes egészében. 650 μ körül mind a három görbe metszi az alapszínképet a $\log \epsilon$ értéke fokozatosan csökken.

A 0,2 mol. CoSO_4 -nak a 2,0 —, 4,0 —, 6,0 mol., valamint a 0,125 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -nak a 7,0 mol. rhodanion jelenlétében

mért ibolyántúli elnyelési színeke meglehetősen hasonlít a kis rhodan concentratio mellett kapott görbékhez. Változás csupán a vörös felé és a függőleges irányban való erős eltolódásban mutatkozik. A 200 és 225 $m\mu$ közötti részt a magas extincio

1. sz. táblázat.

Rendszer	λ max. $m\mu$ -ban					
	a	b	c	d	e	f
1. 0,2 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	—	600	—	—	515	275
2. 2,0 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	702	615	—	—	530	294
3. 2,85 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	703	615	—	—	536	298
4. 2,0 mol. $\text{CoSO}_4 + 0,0002$ mol. KSCN	—	628	—	—	520	270
5. 2,0 mol. $\text{CoSO}_4 + 0,002$ mol. KSCN	—	627	—	—	523	270
6. 2,0 mol. $\text{CoSO}_4 + 0,02$ mol. KSCN	—	625	—	—	525	270
7. 0,2 mol. $\text{CoSO}_4 + 2,0$ mol. KSCN	700	614	—	—	518	235
8. 0,2 mol. $\text{CoSO}_4 + 4,0$ mol. KSCN	700	616	570	—	525	294
9. 0,2 mol. $\text{CoSO}_4 + 6,0$ mol. KSCN	700	616	580	574	523	305
10. 0,125 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 7,0$ mol. KSCN	700	620	581	539	514	306
11. 0,2 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 5,0$ mol. NaClO_4	638	615	—	—	522	288
12. 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	—	—	398	260	—	—
13. 2,0 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	713	672	398	266	—	—
14. 3,154 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	713	672	398	274	—	—
15. 2,0 mol. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 0,003$ mol. KSCN	713	666	395	—	—	—
16. 2,0 mol. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 0,03$ mol. KSCN	713	666	395	—	—	—
17. 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + 5,0$ mol. NaClO_4	710	652	393	260	—	—

2. sz. táblázat.

Rendszer	$\log \epsilon$ max.					
	a	b	c	d	e	f
1. 0,2 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	—	0,513	—	—	1,435	2,798
2. 2,0 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,435	1,380	—	—	1,518	3,142
3. 2,85 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,821	2,168	—	—	1,938	3,645
4. 2,0 mol. $\text{CoSO}_4 + 0,0002$ mol. KSCN	—	0,516-1	—	—	0,649	0,591-1
5. 2,0 mol. $\text{CoSO}_4 + 0,002$ mol. KSCN	—	0,516-1	—	—	0,678	0,425
6. 2,0 mol. $\text{CoSO}_4 + 0,02$ mol. KSCN	—	0,517-1	—	—	0,699	1,502
7. 0,2 mol. $\text{CoSO}_4 + 2,0$ mol. KSCN	0,823-1	1,124	—	—	1,510	3,105
8. 0,2 mol. $\text{CoSO}_4 + 4,0$ mol. KSCN	0,280	1,840	—	—	1,662	3,105
9. 0,2 mol. $\text{CoSO}_4 + 6,0$ mol. KSCN	0,451	2,214	2,080	1,772	1,758	3,361
10. 0,125 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 7,0$ mol. KSCN	1,000	2,600	2,550	2,242	2,150	3,899
11. 0,2 mol. $\text{Co}(\text{SCN})_2 + 5,0$ mol. NaClO_4	0,963-1	0,960	—	—	1,500	2,960
12. 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	—	—	0,798	2,342	—	—
13. 2,0 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,610	0,632	1,098	2,625	—	—
14. 3,154 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,655	0,692	1,198	2,785	—	—
15. 2,0 mol. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 0,003$ mol. KSCN	0,371	0,322	0,741	—	—	—
16. 2,0 mol. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 0,03$ mol. KSCN	0,395	0,360	0,741	—	—	—
17. 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2 + 5,0$ mol. NaClO_4	0,346	0,239	1,720	2,302	—	—

miatt a 0,001 mm rétegvastagságú mikroöveftával sem lehet felvenni. A látható részben mindinkább kiépül egy sávban gazdag színekép. A sávok az ultraibolya felől a vörös felé haladva jelennek meg (4. sz. ábra 6, 7, 8, 9. sz. görbe).

A 2,0 mol. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ és 0,003-, illetve 0,03 mol. alkali-rhodanid elegy színképe a láthatóban jellemző módon nem tér el a nickelion alapszínképétől (1. sz. ábra 6, 7. sz. görbe). Az ultraibolya területén elmosódó mellékmaximum van. A kapott kísérleti adatokat az 1. és 2. sz. táblázatokban is feltüntettem.

4. Az alapszínkép megváltozásának okairól.

Erősen híg oldatoknál ϵ -értéke független a koncentraciótól. Ilyenkor a Beer-Lambert törvény szigorúan érvényes (17, 18) s az oldat extinciója additive tevődik össze a kation (ϵ_1), illetve anion (ϵ_2) extinció coefficienséből (19, 20).

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

ahol az n_1 , illetve n_2 a molekula disszociációjából származó kationok, illetve anionok számát jelenti. Az ϵ_1 és ϵ_2 kísérleti meghatározására a komplexképző kation perchloratját, ill. a komplexképző anion alkalicím vegyületét használjuk, mert a perchlorat-, ill. alkalicímionnak saját absorpciója elhanyagolhatóan kicsi (21). Az extinció értéket ilyenkor az

$$\epsilon_1 = E/cn_1, \quad \epsilon_2 = E/cn_2 \quad \dots \quad 3)$$

egyenlet adja meg. Töményebb oldatokban az elnyelési görbe változása lehet folytonos, vagy ugrásszerű. Folytonos változás a sávok eltolódása, kiszélesedése és alakváltozása, ugrásszerű változás régi sávok eltűnése és újaknak a megjelenése. A folytonos változások oka a Stark hatás, iondeformatio, polarisatio és a physicali hidratatio, vagy solvatio fokának a megváltozása (19, 22, 23, 24, 25). Egészen híg oldatokban az ionok teljesen hidratálódnak, ill. solvatálódnak, vagyis az ionokat az oldószer molekulák egészen körülveszik. A hidrat. ill. solvat burkon kívül az elektrostatikus erők hatására ellentétesen töltött ionokból egy ionburok jön létre. A külső ionburoknak csak magasabb koncentració mellett van észrevehető hatása a színképre, amennyiben a megnövekedett térerősség (Stark hatás) következtében egyes sávok kiszélesednek. Emellett jelentős szerepe van az iondeformatio is, a külső ionburok ugyanis a hidratóvet erősen összenyomja s ezáltal a központi ionra is polarisálólág és deformatólág hat. Az iondeformatio is a sávok

kiszélesedésében és eltolódásában nyilvánul meg. Az elnyelési színekép folytonos változásában nagy szerepet tulajdonítanak a physicali hydratationak, illetve dehydratationak is (24), amikor a coordinatio övön kívül elektrosztatikus erőkkel megkötött hidrat burokokban játszódik le a változás.

Amikor a coordinatio zónán belüli hidrat, ill. solvat burok összetétele változik meg azért, hogy egy vagy több oldószer molekulát más molekulával, vagy ionnal helyettesítsünk (mint a chemiai dehydratio, ill. desolvatio és complexképződés esetén) akkor az elnyelési színeképben ugrásszerű változások lépnek fel (26).

5. A complexek szerkezete és elnyelési színeképe közti összefüggés.

Tiszta elektrolytek tömény oldatában egyidejűleg többféle complex képződhet, amelyek összetételét és concentratioját nem ismerjük. Egyszerűbbek a viszonyok az olyan elegy oldatoknál, ahol a complexképző kation, illetve anion concentratiojának kellő megválasztásával el tudjuk érni, hogy egyeséges összetételű complex képződjék.

1. Ha a nagy feleslegben jelenlévő kation mellett egész kis mennyiségű anion van jelen, úgy monocomplex keletkezik.

2. Ha a kation kis concentratioja mellett túlnyomó az anion mennyisége, akkor coordinative telített complex jön létre (19, 27, 28).

Úgy a cobaltnál, mint a nickelnél a hatos coordinatio szám szerint hidratált $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^-$, illetve $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ ion fényelnyelése adja az alapszíneképet. A híg vizes $\text{Co}(\text{SCN})_2$ oldat, éppen úgy mint a többi cobaltsó oldata, rózsaszínű. Az ultraibolya rész azonban erős higitásnál is eltér az alapszíneképtől. Valószínű, hogy már ekkor kialakul a monocomplex. Hantzsch szerint (11) a dissociatio részleges



Ezt kryoskopos méréssel be is bizonyította. Werner szerint (29) a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SCN})]$ -ion keletkezik. A pentaquoion kiképződését a látható területen a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^-$ ion színeképéhez nagyon hasonló lefutású görbe látszik bizonyítani. A concentratio növelésével

az oldat színe a sötétkékbe megy át. A cobaltosóknak ezt a színváltozását dehydratatioval (30, 31), illetve a négyes coordinatio szám szerint felépített komplexek képződésével magyarázzák (5, 11, 32, 33, 34, 35, 36). Hantzsch szerint (11) a sötétkék színű oldatban coordinative telített autocomplex képződik: $\text{Co}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Újabban (37) valószínűbbnek tartják többmagvú komplexek fellépését. Cobalttetraarhodanato-complex képződik a rhodanion nagy feleslege esetén (36). A $\text{Co}(\text{SCN})_4^-$ ion nagy stabilitását az is igazolja, hogy az $\text{Me}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ vegyület szilárd állapotban is könnyen előállítható (33, 34, 38).

A Ni-ionnak nem olyan erős a komplexképző hajlandósága mint a cobaltionnak. Sem a tiszta vizes, sem az elegyoldatok elnyelési színekéből nem lehet kimutatni egységes mono- vagy coordinative telített complex keletkezését. A NiCl_2 sósavas oldatainak színeké változása analógiájaként feltehető (13, 14), hogy egymás után különböző összetételű, laza complexek alakulnak ki és ezek okozzák a görbék assymmetricus eltolódását. Az egyidejűleg jelenlévő laza complexek egyensúlyban vannak egymással. Az 5,0 mol. ClO_4^- ion a 0,2 mol. $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ oldatban elsősorban nem szorosán vett iondeformatiót, hanem a két chromophor közti egyensúly eltolódását idézi elő. Az eddigi mérések alapján tehát nem állapítható meg, hogy a $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ oldatokban melyik concentratio szakaszban milyen összetételű complex képződik.

Ha az elegyoldatokban nincs komplexképződés, akkor az extinctio értékét

$$E = \sum \varepsilon_i c_i \dots \dots \dots (4)$$

míg complex keletkezés esetén az:

$$E = \sum \varepsilon_x c_x + \sum \varepsilon_i c_i \dots \dots \dots (4a)$$

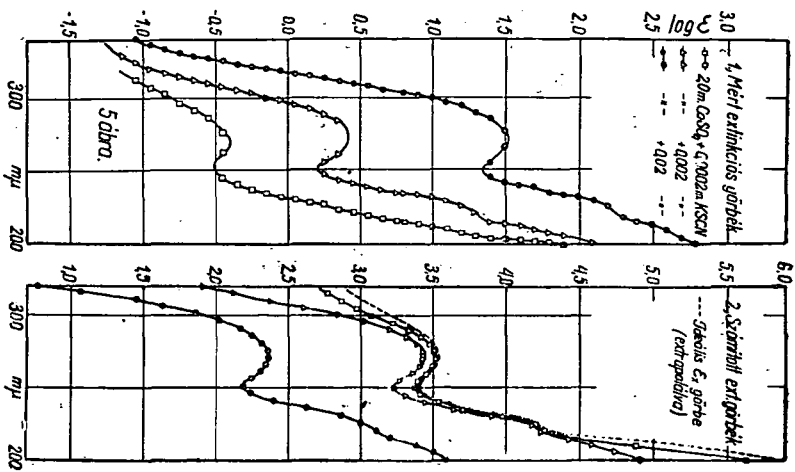
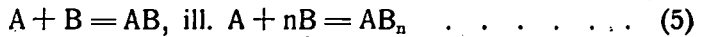
képlet adja meg, ahol ε_x , illetve c_x a complex extinctioját, illetve concentratioját jelenti.

A komplexképződés qualitative az (1) és (2) egyenlettel számított elnyelési görbék összehasonlításával mutatható ki. Ha egységes complex állt elő, akkor az (1) egyenlettel számított görbék a concentratio növelésekor egy határértékhez közelednek. Ha nem jutunk el a határgörbéhez, hanem a színek folytonosan változik, úgy valószínű, hogy többmagvú complex

keletkezett. Ebben az esetben a görbeanalízis eredményesen nem alkalmazható.

Az elegyoldatokban képződő complexionok, vagy molekulák összetételét tisztán spektroszkopiai úton nem állapíthatjuk meg biztosan (19, 39). Ehhez másféle physicochemiai mérések is szükségesek (35).

Ha (A) a komplexképző kationt, (B) a komplexképző aniont jelenti, akkor a mono-, illetve a coordinative telített complex keletkezését a következő egyenlettel fejezhetjük ki:



Az extinció értékek:

$$E = \epsilon_1(A-X) + \epsilon_2(B-X) + X\epsilon_x \dots \dots \dots (6)$$

$$E = \epsilon_1(A-X) + \epsilon_2(B-nX) + X\epsilon_x \dots \dots \dots (7)$$

ahol (X) a keletkezett complex koncentratioja. Mindkét egyenlet kétismeretlenü lévén definiálatlan s így (ϵ_x) közvetlen kiszámítására nem alkalmas. Feltéve, hogy a bevitt complexképző anion, ill. kation egész mennyisége átalakult mono-, ill. coordinative telített complexé, akkor a (6) és (7) egyenletet így is írhatjuk:

$$E = \epsilon_1(A-B) + B\epsilon_x; \quad \epsilon_x = [E - \epsilon_1(A-B)]/B \dots \dots (8)$$

$$E = \epsilon_2(B-nA) + A\epsilon_x; \quad \epsilon_x = [E - \epsilon_2(B-nA)]/A \dots \dots (9)$$

Az így kapott ϵ_x -görbék a concentratio variálása esetén egy határértékhez közelednek. A határgörbét (ideális ϵ_x -görbe) néhány már meghatározott ϵ_x -görbe grafikus extrapolálásával ki is számíthatjuk.

Eredményes görbeanalysishez feltétlenül szükséges a vizsgálandó területen az alapszínképek pontos ismerete, valamint az, hogy a concentratio megfelelő megválasztásával egységes complex alakuljon ki s. végül, hogy magas concentrationál ne képződjék többmagvú complex. Ezen feltételeknek csak a cobaltmonorhodanato-complex felel meg, így csak ezen complex görbéit analysálhattam. Helykimelés céljából a számítási részleteket mellőzve csak a végeredményeket adom meg a 5. sz. ábrában. A kapott görbék határértékhez közelednek, azonban a határgörbe csak grafikus extrapolálással határozható meg.

6. A fényelnyelés mechanizmusa.

A semleges Co és Ni atomnak, illetőleg ionnak Smith—Stoner-féle elektron elrendeződése (40, 41) a 3. sz. táblázatban látható. Ha minden coordinatio helyen egy iont, illetve semleges molekulát 2—2 ellentétes spinű elektron köt meg (42), akkor a négyes, ill. hatos coordinatio szám esetén 8, ill. 12 elektron szükséges a complex képzéséhez (43, 44, 45), (3. sz. táblázat).

3. sz. táblázat.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d
Co	2	2	6	2	6	7	2	—	—
Co ⁺⁺	2	2	6	2	6	5	2	—	—
Co ⁺⁺ -complex coord. sz.: 4	2	2	6	2	6	5	2	(4)	(4)
Co ⁺⁺ -complex coord. sz.: 6	2	2	6	2	6	5	2	(6)	(6)
Ni	2	2	6	2	6	8	2	—	—
Ni ⁺⁺	2	2	6	2	6	6	2	—	—
Ni ⁺⁺ -complex coord. sz.: 4	2	2	6	2	6	6	2	(4)	(4)
Ni ⁺⁺ -complex coord. sz.: 6	2	2	6	2	6	6	2	(6)	(6)

A coordinative kötő elektronok zárjelben vannak.

Ha a coordinative kötő elektronok egy része belső pályákra kerül, igen állandó (valódi) complex keletkezik (43, 46) (pl.

cobalticomplexek). Ha a coordinative kötő elektronok csak külső pályákon helyezkednek el, úgy a kevésbé állandó (nem valódi) komplexek állanak elő. Idesorozhatók a vizsgált cobalto- és nickelocomplexek (43).

Az elnyelési színeképet a chromophor egyes elektronjai pályae energiájának, továbbá az egész chromophor, vagy egyes részei rezgőmozgási- és forgási energiájának quantumos változása okozza. Az általam vizsgált komplexek fényelnyelésében a cobalt- és nickelionnak 3d és 4s elektronjai, továbbá a coordinative kötő 4p és 4d elektronok vesznek részt. Ehhez járul a megkötött gyökök selectiv absorptioja az esetben, ha azoknak chromophor elektronjait a coordinativ kötés nem veszi igénybe (47). A rhodanion selectiv absorptiojában a chromophor elektronon kívül szerepet játszhat a nitrogent a szénhez kötő-, az isorhodan fényelnyelésében pedig a ként a szénhez kötő elektronok ugrása is. Az $\text{—S—C}\equiv\text{N}$, illetőleg az $\text{—N}=\text{C}=\text{S}$ módosulat esetében a hármas kötés, illetőleg a két vicinalis kettőskötés is befolyással lehet az elnyelési színek kialakulására. A kettős, vagy hármas kötéseknel az egyes kötések különböző erősségűek lehetnek, ennek megfelelően több elektronugrás lehetséges.

A különböző cobalticomplexek elnyelési színeképeinek hasonló felépítése az elektron elrendeződés azonosságára vall (47). A négyes, illetőleg hatos coordinatio szám szerint felépülő cobaltocomplexek $[\text{CoCl}_4, \text{CoBr}_4, \text{Co}(\text{SCN})_4, \text{ill. Co}(\text{H}_2\text{O})_6, \text{Co}(\text{SO}_4)_3]$ elnyelési színeképeinek szerkezete azonban látszólag annyira különböző, hogy behatóbb vizsgálatok nélkül az elektron elrendeződés azonos, vagy különböző volta nem dönthető el. A fentebb említett körülmények annyira bonyolulttá teszik a rhodanatocomplexek fényelnyelési mechanizmusának kérdését, hogy a színeképek egyes sávjait egyelőre nem tudjuk kétséget kizáróan bizonyos elektron átmenetekhez hozzárendelni.

A cobaltrhodanid elnyelési színeképében 270 $m\mu$ -nál lévő sáv mely a concentratio növekedésekor a vörös felé tolódik, egybeesik a thiosulfatocomplex hasonló sávjával; ami mindkét komplexnél a sávok azonos eredetére látszik vallani. Valószínűleg mindkét esetben a kéntől származó coordinative kötő elektron pályae energiájának változása hozza létre a sávot. A rhodanatocomplexeknél a magas log ϵ értéket a rhodanion

erős hyperchrom hatása magyarázza (47). A sávnak minden rhodanion concentratio melletti azonos szerkezete azt jelenti, hogy a kezdetben kialakult coordinatív kötés módja mindvégig egyforma marad.

A rhodanion alapszínképében 215 $m\mu$ -nál inflexio által jelzett elmosódó sáv van. Ez egybeesik az $S_2O_3^{2-}$ ion sávjával, amelynél a chromophor elektront valószínűleg a kén adja (48). Eszerint a rhodanion selectiv sávját is a kénnek a szén atomot kötő, chromophor elektronjának az ugrása okozza. Az említett inflexio megtalálható a $Co(SCN)_2$ és a $Ni(SCN)_2$ elnyelési görbéjében is (1. sz. ábra 3, 4, 5. sz. görbe és 2. sz. ábra 3, 4, 5. sz. görbe), amiből az következik, hogy míg a 275 $m\mu$ -nál lévő sáv a coordinatív kötés megszűnésekor jön létre, addig 215 $m\mu$ -nál a ledissociált rhodanion selectiv sávja van. A láthatóan nagy SCN-ion concentratio esetén kapott sávrendszert a coordinative telített complex 4d elektronjának átmenete okozhatja. A határ görbe kialakulása a complex egységes összetételére vall. A rhodanato- és chlorocomplexek színképének hasonló szerkezete arra utal, hogy mindkét complexnél a 4d elektron átmenet energiájához rezgési energia is járul (37).

A 2,85 mol. $Co(SCN)_2$ vizes oldatának színképe nem egyezik a 0,2 mol. $Co(SCN)_2 + 7,0$ mol. KSCN oldat elnyelési színképével. Ez arra mutat, hogy a $Co(SCN)_2$ vizes oldatában más chromophor alakult ki, mint a rhodanion feleslege esetén. Hasonlóan viselkedik a $CoCl_2$ vizes és sósavas oldata is (37).

A $Ni(SCN)_2$ oldatok színképében is 275 $m\mu$ -nál megjelenik kissé elmosódva egy sáv, amelyet valószínűleg ugyancsak a kéntől származó coordinative kötő elektronok átmenete okoz. A 215 $m\mu$ -nál lévő beolvadó maximum szintén a rhodanion selectiv absorptiójából ered. Az ibolyántúli színképnek a cobaltrhodanidéval analog változása alapján feltehető, hogy a fényelnyelés mechanizmusa is hasonló. Az elnyelési görbéknek a concentratio növelésekor bekövetkező néhol erős (320 $m\mu$ -nál lévő sáv) felfelé való tolódását szintén a rhodanion hyperchrom hatása okozza. A színkép látható része nem változik oly jellegzetesen mint a cobaltrhodanidnál, tehát a 4d elektronnak itt nincsenek oly határozott átmenetei. Valószínű, hogy a $Ni(SCN)_2$ oldatok fényelnyelésében a rezgési energia változásának megfelelő sávok eddig még ki nem derített okokból elmosódnak.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von wässrigen KSCN, Co(SCN)_2 und Ni(SCN)_2 -Lösungen im Wellenbereich 200—730 μ , weiterhin die Extinktionskurven von Co(SCN)_2 und Ni(SCN)_2 in konzentrierten KSCN-Lösungen, bzw. von konzentrierten CoSO_4 und $\text{Ni(ClO}_4)_2$ -Lösungen, die mit KSCN verunreinigt wurden, bei Zimmertemperatur aufgenommen.

Im grossen Überschusse von Kobalt- und Nickelionen entstehen Monokomplexe (CoSCN^+ und NiSCN^+). Im grossen Überschusse von Rhodanionen bilden sich die koordinativ gesättigten Co(SCN)_4 - und Ni(SCN)_4 -Komplexe. Nach der Analyse der Extinktionskurven konnte einstweilen nur die Grenzkurve des CoSCN -Komplexes festgestellt werden.

Anleitend an die Theorie von Smith—Stoner wurde eine wahrscheinliche Anordnung der koordinativen Bindungselektronen bei den untersuchten Kobalt- und Nickelkomplexen gegeben. Mit Hilfe dieser Elektronenanordnungsmodellen wurden die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution besprochen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

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

A legmélyebb tisztelettel és őszinte szívvel köszönöm az Intézet igazgatójának, dr. Kiss Árpád egyetemi tanár urnak, hogy állandó szíves tanácsaival és jóindulatú támogatásával munkám elkészítését lehetővé tette.

Szeged, 1938 április hó.

Irodalom.

1. A. Langseth, R. Nielsen és M. Sørensen: *Z. phys. Chem. (B)* 27 (1934) 100.
2. W. Büssem, P. Günther és R. Tubin: *Z. phys. Chem. (B)* 24 (1933) 1.
3. M. Strada: *Gazz. chim. ital.* 64 (1934) 400.
4. A. Dadiou: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 64 (1931) 358.
5. A. Werner: *Z. anorg. allg. Chem.* 22 (1899) 97.
6. R. Mecke: *Hand- u. Jahrbuch d. chem. Phys. Leipzig, Akad. Verlag* (1934) 9. Bd. 356.
7. O. Stelling: *Z. phys. Chem.* 117 (1925) 175.
8. Kiss Á. és Gerendás M.: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4 (1934) 272.
9. Kiss Á. és Gerendás M.: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 5 (1936) 153.
10. H. Fesefeldt: *Nachr. Wiss. Ges. Göttingen* (1932) 353.
11. A. Hantzsch és Y. Shibata: *Z. anorg. allg. Chem.* 73 (1912) 322.
12. E. Wolff: *Z. anal. Chem.* 18 (1917) 38.
13. Kiss Á., Boer P. és Gerendás M.: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4 (1935) 259.
14. Gyulai L.: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 5 (1937) 210.
15. F. Schuster: *Z. anorg. allg. Chem.* 186 (1929) 253.
16. B. Ormont: *Z. anorg. allg. Chem.* 161 (1927) 337.
17. H. v. Halban: *Z. Elektrochem.* 34 (1928) 489.
18. G. Kortüm: *Z. phys. Chem. (B)* 33 (1936) 243.
19. Kiss Á.: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 6 (1937) 101.
20. H. Ley: *Handbuch d. Phys.* 31. (1929) I. Springer Leipzig.
21. H. Ley: *Z. anorg. allg. Chem.* 173 (1928) 287.
22. Kiss Á.: *Magy. Chem. Foly.* 42 (1936) 185.
23. E. Lederle: *Z. phys. Chem. (B)* 10 (1930) 121.
24. H. v. Halban és J. Eisenbrand: *Z. phys. Chem. (A)* 132 (1925) 401.
25. G. Kortüm: *Z. phys. Chem. (B)* 30 (1935) 317.
26. Kiss Á.: *Z. anorg. allg. Chem.* 226 (1936) 141.
27. H. Fromherz és W. Menschik: *Z. phys. Chem. (B)* 3 (1929) 31.
28. H. Fromherz és Kun Hou Lih: *Z. phys. Chem. (A)* 153 (1931) 321.
29. A. Werner: *Z. anorg. allg. Chem.* 3 (1893) 294.
30. F. Hartley: *Journ. Chem. Soc.* 83. (1903) 402.
31. H. C. Jones: *Am. Chem. Journ.* 37 (1907) 129.
32. H. Schiff: *Lieb. Ann.* 110 (1859) 206.

33. P. Treadwell: *Z. anorg. allg. Chem.* 26 (1901) 108.
 34. A. Rosenheim és R. Cohn: *Z. anorg. allg. Chem.* 27 (1901) 288.
 35. A. Rosenheim és R. Cohn: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 33 (1901) 1111.
 36. H. Brintzinger és Ch. Ratanarat: *Z. anorg. allg. Chem.* 223 (1935) 106.
 37. Kiss Á. és Gerendás M.: *Z. phys. Chem. (A)* 180 (1937) 117.
 38. L. Walden: *Z. anorg. allg. Chem.* 23 (1901) 373.
 39. H. Fromherz és H. J. Walls: *Z. phys. Chem. (A)* 178 (1936) 1.
 40. J. D. Smith: *Chemistry and atomic structure*, London (1924).
 41. E. C. Stoner: *Philos. Mag. J. S.* (6) 48 (1924) 719.
 42. E. Rabinovitsch: *Z. Elektrochem.* 39 (1933) 702.
 43. P. Ray: *Z. anorg. allg. Chem.* 174 (1928) 189.
 44. L. Pauling: *Journ. Amer. chem. Soc.* 54 (1932) 988.
 45. K. Jellinek: *Lehrbuch d. phys. Chem.* F. Encke Stuttgart, 5. (1935) 440.
 46. W. Klemm, H. Jakobi és H. Tilk: *Z. anorg. allg. Chem.* 201 (1931) 1.
 47. Kiss Á. és Czeglédy D.: *Z. anorg. allg. Chem.* 235 (1938) 407.
 48. Hegedüs I.: *Thiosulfatkomplexek*, Egyetemi pályamunka, Szeged (1937).
-