



Magyar Kir. Horthy Miklós Tudományegyetem Általános
és Szervetlen Vegytani Intézete Szeged.
Igazgató: *Dr. Kiss Árpád*, egyetemi tanár.

Kobalti rhodanato komplexek elnyelési színekéről.

Irta: *Auer György.*

Bevezetés.

A kobalti komplexek elnyelési színekét vizes oldatban már több kutató felvette. Kísérleti eredményeik alapján különböző módon magyarázták a komplex szerkezete és fényelnyelése közötti összefüggést. Az eddigi szerzők különböző típusú kobalti komplex fényelnyeléséből vontak le általános következtetéseket. A kérdések további megvilágításához szükségesnek mutatkozott (1), hogy a kobalti komplexek egy bizonyos csoportját vizsgáljam meg behatóan.

Annak a megállapítása céljából, hogy a különböző koordinatív kötött gyökök miként befolyásolják a komplex fényelnyelését néhány kobalti rhodanato komplex vizes oldatának az elnyelési színekét felvettem 700 és 200 $m\mu$ között.

Kísérleti eljárás mód.

Az elnyelési görbéket 700 és 480 $m\mu$ között a König-Martens-féle spektrálfotométerrel, 480 és 350 $m\mu$ között a Zeiss-féle „Gitterspektroskop mint Kamera“ jelzésű készülék Rutherford prizmájával, míg 350 és 200 $m\mu$ között a Zeiss „Spektrograf für Chemiker“ nevű készülék Cornu prizmájával vettem fel. A kísérleti eljárás mód részleteit illetően utalok Kiss és Gerendás (2) dolgozataira. A felvett komplexeket irodalmi adatok (3, 4, 5, 6, 7) alapján állítottam elő.

A komplexeknek lehetőség szerint a chloridját, illetőleg perchlorátját készítettem el, mivel ezek a gyökök a színekép ultraibolya részében a legkevésbé absorbeálóak. Ahol ezt nem tudtam elérni, ott az ionogén zónában kötött ion színekét a kapott görbéből kivontam.

Az előállított vegyületek tisztaságát előbb mikroszkopos vizsgálattal állapítottam meg. Ezután tértem át analitikai vizsgálatokra. A kobalt tartalmat elektroanalízissel úgy határoztam meg, hogy a komplexeket tömény kénsavval elroncsoltam és a CoSO_4 -ot elektroanalizáltam (8). Szükséges esetben még nitrogén meghatározást is végeztem. A többi alkotórészre vonatkozóan megelégedtem kvalitatív vizsgálatokkal.

Az elkészített vegyületekből a várható extinkciónak megfelelően 0.01—0.0001 molos oldatot készítettem. Oldószerül és az anyagok átkristályosítására lúgos KMnO_4 -ról újból ledesztillált vizet használtam. A felvétel előtt az oldatokat Jénai 1G4 jelzésű szűrőn kétszer megszűrtem. Így az oldat tökéletesen foszlány mentes és így a felvételre alkalmas lett.

Méréseimnél figyelembe kellett vennem a komplexek bomlékonyságát is (9). A cis sók általában bomlékonyabbak, könnyebben aquotizálódhatnak, mint a trans vegyületek. A cis $[\text{Co en}_2 \text{NCS Cl}] \text{Cl}$, $[\text{Co en}_2 \text{NCS Br}] \text{ClO}_4$ és $[\text{Co en}_2 (\text{NCS})_2] \text{Cl}$ felvétele közben friss oldatot készítettem és az utolsó felvételt ellenőriztem (9). A többi komplexeknél a felvétel alatt bomlás nem volt észlelhető.

Kísérleti adatok ismertetése.

A moláris extinkció (ϵ) értékét egy adott hullámhossz (λ) esetén a Beer-Lambert-féle törvény adja meg.

$$E = \log I_0 / I = \epsilon cd$$

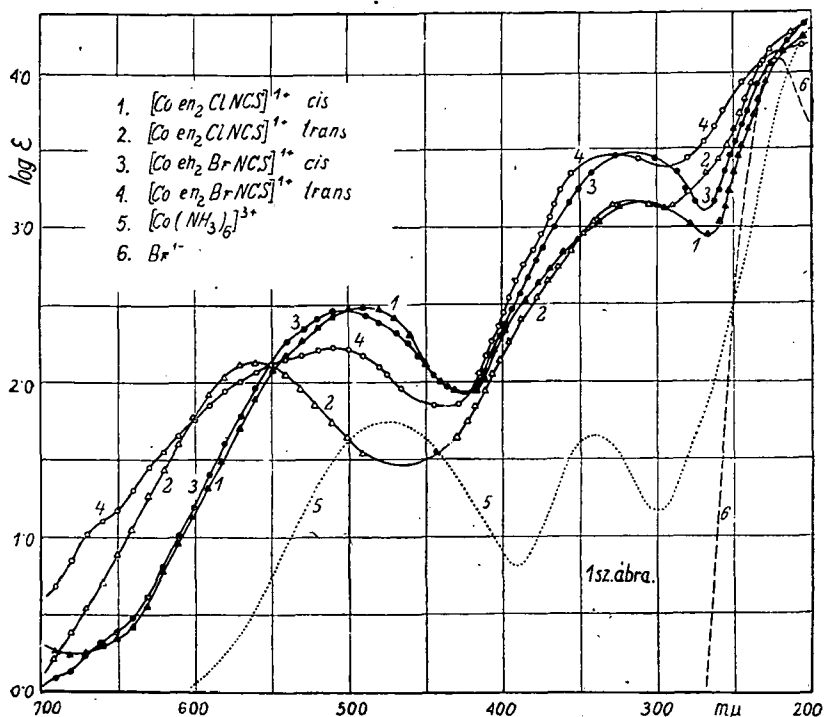
Ahol E az oldat extinkciója, I_0 illetve I a gyengítetlen, illetve a gyengített fény intenzitása, c az oldott anyag moláris koncentrációja, míg d az oldat rétegvastagsága cm-ben. A megvizsgált komplexek színeképét a $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ görbéjére vonatkoztatva tárgyalom. Ezért ezt a görbét minden ábrán pontozva feltüntettem. Az ábrákon λ és $\log \epsilon$ által meghatározott görbékét ábrázoltam.

A $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ komplex (I) elnyelési színeképében két sáv található (9). A láthatóban levő szélesebb sáv maximuma 472 $m\mu$ -nál, míg az ultrabolya részben levő keskenyebb sáv 340 $m\mu$ -nál fekszik. Erős felszálló ág van 240 $m\mu$ -nál.

Cis $[\text{Co en}_2 \text{NCS Cl}]$ (II) ($\text{en} = \text{aethylendiamin}$) színeképében 704 $m\mu$ -nál egy mellék maximum alakul ki (1. sz. ábra,

1 sz. görbe). Az első éles sáv 488, a második 309 $m\mu$ -nál van. 266 $m\mu$ körül kezdődik egy felszálló ág. Adataim Gordienko (10) adataival, aki a pontatlanabb Hartley-Baly-féle módszert használta, elég jól egyeznek.

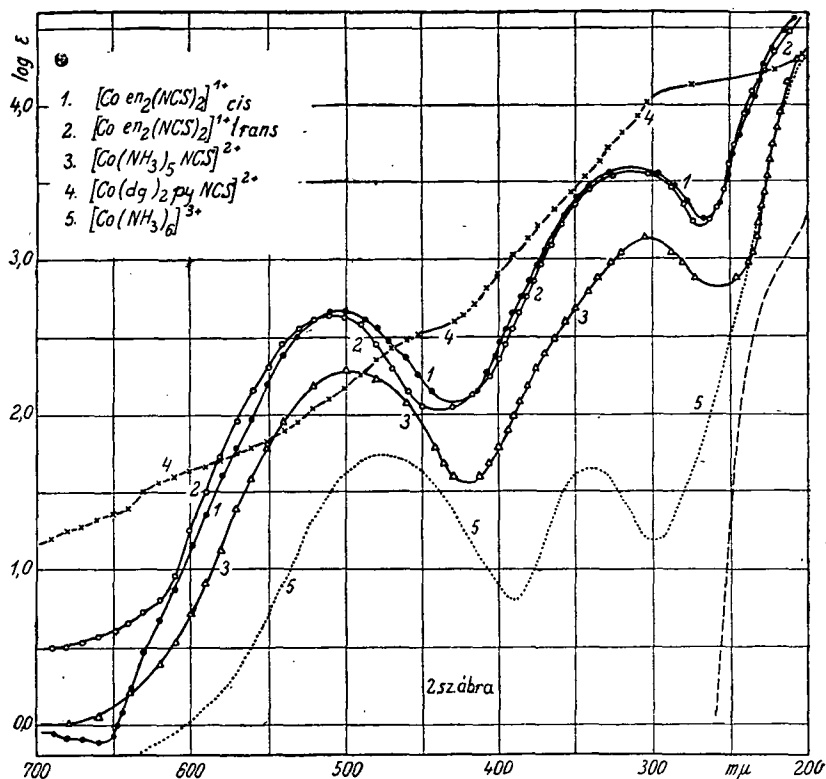
Trans $[\text{Co en}_2 \text{NCS Cl}]$ (III) első sávja 560, a második 417 $m\mu$ -nál van (1. sz. ábra, 2. sz. görbe). A felszálló ág 290



$m\mu$ -nál kezdődik. A Gordienko (10) által felvett görbe már csak alakra hasonlít. Az említett két komplex görbéinél a második sáv mellett 395 $m\mu$ körül egy mellékmaximum is kialakul, amelynek a pontos helyzete csak görbeanalízissel állapítható meg.

Cis $[\text{Co en}_2 \text{NCS Br}]$ (IV.) első sávja 503, míg a második 313 $m\mu$ -nál van (1. sz. ábra, 3. sz. görbe). A felszálló ág 279 $m\mu$ -nál kezdődik. Gordienko (10) méréseivel adataim nem egyeznek. Az elnyelési görbéket Tsuchida (11) is felvette, adatai jól egyeznek az enyémmel.

Trans $[\text{Co en}_2 \text{NCS Br}]$ (V) első élcs sávja $510 \text{ m}\mu$ -nál lép fel, a második pedig $323 \text{ m}\mu$ -nál van, $670 \text{ m}\mu$ -nál egy melléksáv jelenik meg (1. sz. ábra, 4. sz. görbe). A felszálló ág $295 \text{ m}\mu$ -nál kezdődik. Az első sáv nagymértékben lapult. Tsuchida (11) a komplex bromidjának színképét vette fel és egyel több sávot talált.



Cis $[\text{Co en}_2 (\text{NCS})_2]$ (VI) első élcs sávja 503 , a második $311 \text{ m}\mu$ -nál van (2. sz. ábra, 1. sz. görbe). $700 \text{ m}\mu$ -nál pedig megjelenik egy mellékmaximum. $260 \text{ m}\mu$ -nál egy felszálló ág kezdődik.

Trans $[\text{Co en}_2 (\text{NCS})_2]$ (VII) az első sávja 509 , a második $309 \text{ m}\mu$ -nál van (2. sz. ábra, 2. sz. görbe). A felszálló ág $260 \text{ m}\mu$ -nál kezdődik. Az előbb említett két komplexet Werner (3) először diisorhodatonak, illetve dirhodatonak tartotta, később (5) jött rá, hogy cis-trans módosulatról van szó. Mind-

két vegyületben a nitrogén atom kapcsolódik a kobalti ionhoz és így mindkettő isörhodanto.

[Co (NH₃)₅ NCS] (VIII) első sávja 497 m μ -nál van, míg a második 305 m μ -nál (2. sz. ábra, 3. sz. görbe). A felszálló ág 240 m μ -nál kezdődik. 360 m μ körül egy mellékmaximum észlelhető. Ezt a görbét Kiss és Czeglédy (9) dogozatából vettem át.

[Co dg₂ py NCS] (IX) (dg = dimethylglyoxim, py = pyridin) elmosódott sávjai közül az első 360, a második 456, a harmadik pedig 290 m μ -nál van (2. sz. ábra, 4. sz. görbe). A felszálló ág 210 m μ -nál kezdődik.

Cis [Co en₂ NCS NO₂] (X) első sávja 469, a második 321, a harmadik 249 m μ -nál van (3. sz. ábra, 1. sz. görbe).

I. sz. táblázat.

Komplex				
I.		472 (1.746)	340 (1.662)	
II.	704 (0.524)	488 (2.492)	309 (3.186)	
III.		560 (2.139)	417 (3.203)	
IV.		503 (2.478)	313 (3.491)	
V.	670 (1.027)	510 (2.226)	323 (3.487)	
VI.	700 (—0.056)	503 (2.674)	311 (3.605)	
VII.		509 (2.645)	309 (3.564)	
VIII.		497 (2.285)	305 (3.162)	
IX.	630 (1.504)	456 (2.495)	290 (4.101)	
X.		469 (2.278)	321 (3.001)	249 (3.637)
XI.		466 (2.253)	316 (3.325)	
XII.		509 (2.438)	311 (3.452)	
XIII.	657 (0.309)	511 (2.467)	307 (3.158)	
XIV.	690 (—0.043)	505 (2.312)	312 (3.257)	
XV.		508 (2.024)	375 (3.273)	300 (3.374)
XVI.	685 (0.385)	510 (2.327)	309 (3.185)	

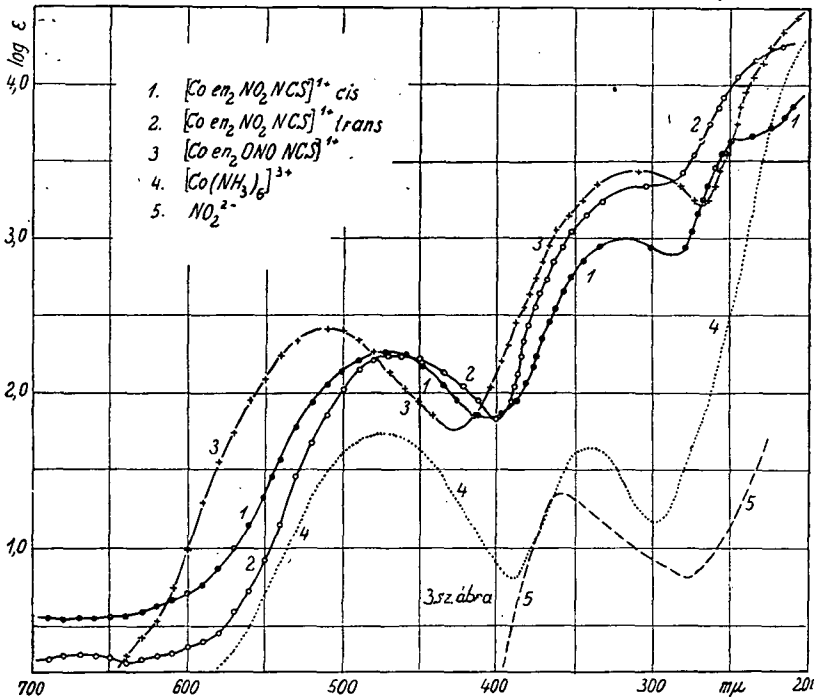
Trans [Co en₂ NCS NO₂] (XI) első sávja 466, a második pedig 316 m μ -nál, a mellékmaximum pedig 387 m μ -nál alakul ki (3. sz. ábra, 2. sz. görbe). A görbét Schleicher (12) és Tshida (11) is felvette, adataink elég jól egyeznek.

[Co en₂ NCS ONO] (XII) első sávja 509, második 311 m μ -nál van (3. sz. ábra, 3. sz. görbe). Egy felszálló ág 283 m μ -nál kezdődik.

Cis [Co en₂ NH₃ NCS] (XIII) első erős sávja 511, a második 307 m μ -nál van (4. sz. ábra, 1. sz. görbe). Ezenkívül az első

sávnak 647 $m\mu$ -nál egy melléksávja van. A felszálló ág 249 $m\mu$ körül kezdődik.

Trans $[\text{Co en}_2 \text{NH}_3 \text{NCS}]$ (XIV) első magas sávja 505, a második 312 $m\mu$ -nál van (4. sz. ábra, 2. sz. görbe). 690 $m\mu$ -nál pedig fellép egy alacsony sáv. A felszálló ág 271 $m\mu$ -nál kezdődik. Ezenkívül minden görbénél van egy elmosódott mellék-



maximum 384 $m\mu$ körül. Mindkét körbét Hartley módszerével Angerstein (13) is felvette. A görbe lefutása egyezik enyémmel.

$[\text{Co en}_2 \text{H}_2\text{O OH}]$ (XV) elmosódott sávjai közül az első 508, a második és harmadik 375, illetőleg 300 $m\mu$ -nál van (4. sz. ábra, 3. sz. görbe). A felszálló ág 265 $m\mu$ -nál kezdődik.

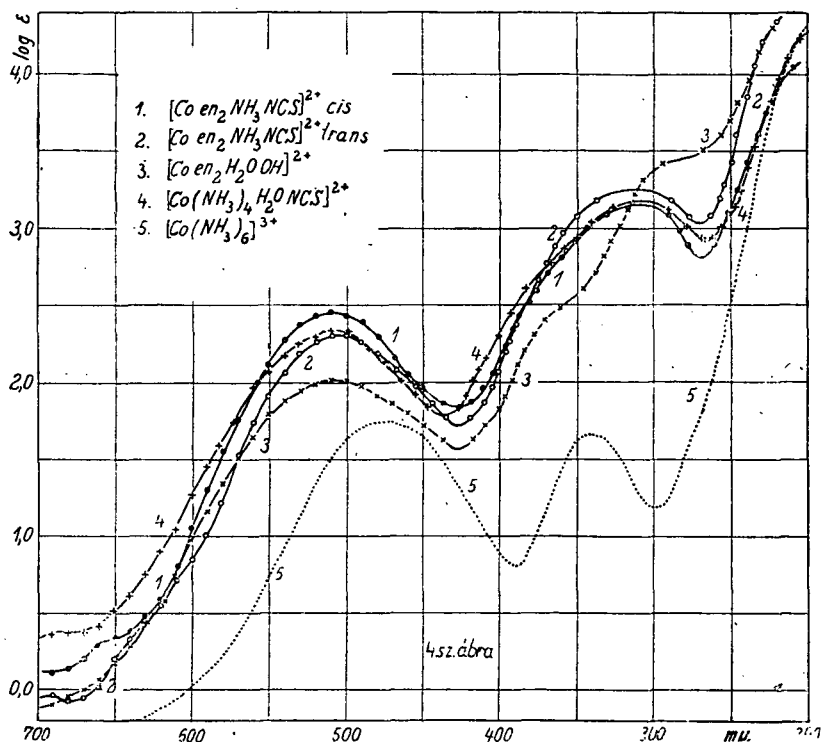
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4 \text{H}_2\text{O NCS}]$ (XVI) Az első sávnak 686 $m\mu$ -nál melléksávja van (4. sz. ábra, 4. sz. görbe). Az első magas sáv 510, a második pedig 309 $m\mu$ -nál van. A felszálló ág 271 $m\mu$ -nál kezdődik. Ennél a görbénél is találunk 380 $m\mu$ körül egy elmosódott mellékmaximumot.

Az 1. sz. táblázatban összefoglaltam a sávok maxi-

műmainak helyét $m\mu$ -ban és melléje írtam zárójelben a $\log \epsilon$ értékét a megfelelő hullámhossz λ helyén.

Eddigi eredmények.

Először Luther és Nikolopoulos (14) foglalkoztak a kobalti komplexek fényelnyelésével. Szerintük az első sáv a központi



fématom és a gyökök közötti koordinatív kötéshez tartozik. Schibata (15) fémkomplexeknél általában két absorptios sávot talált. A trans nitro vegyületeknél az ultrabolya határán fellép még egy harmadik sáv is. Szerinte ez a trans nitro csoport következménye. Az első sáv valószínűleg a központi atom elektronjainak tulajdonítható, míg a második a koordinációs kötés sávja.

Samuel (16) szerint a sávokat azon elektronok ugrása okozza, amelyek nem külön a fémionhoz, illetőleg a koordinatív kötéssel kötött csoportokhoz tartoznak, hanem mindkettőhöz egy-

szerre. Az első sáv több esetben összetett. Ezt a megállapítást Kuhn és Bein (17) a $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ komplexnél a cirkulárdichroizmus mérésével alátámasztotta. Lessheim és munktársai (18) szerint a kobalti ionnak a $3d^6$ elektronja hozná létre a koordinatív kapcsolódást. Ezen elektronok ugrása okozná az első és második sávot.

Lifschitz és Rosenbohm (19) az első sávot a központi ion elektronátmeneteinek tulajdonítja, a második pedig a koordinációs kötésnek felel meg. Colmar és Schwartz (20) szerint az első sáv megfelel a központi ion elektronátmeneteinek. Ehhez járulnak a megkötött atomok, illetve ionok rezgései. Ez a rezgő részek tömegével fordítva és a kötés erősségével pedig egyenesen arányos.

Mead (21) Pauling elmélete alapján az első és második sávot egyaránt a koordinatív köté elektronoknak tulajdonítja. Mathien (22) véleménye egyezik Meadéval. Tsuchida (23) szerint az első sávot a központi ion $3d$ elektronjának a gerjesztése okozná. A második sáv a megkötött gyök tökéletlen disszociációjából ered és így a komplex erősségének volna az ismeretője. A harmadik sáv akkor lép fel, ha a negatív alkotórészek egymáshoz viszonyítva trans helyzetben vannak. Ez a felfogás kísérleti adataimmal nem egyezik. Az általam felvett cis-trans pároknál ugyanis nem mindig van a sávok számában különbség.

Kiss és munkatársai (9) szerint az első sávot a koordinációs kötést létrehozó elektronok gerjesztése idézi elő. A második pedig a központi ion $3d$ elektronjai átmenetének felel meg. Ezt a feltevést azokra a törvényszerűségekre alapozzák, amelyek észlelhetők akkor, ha a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ -nál az NH_3 -at rendszeresen más gyökökkel helyettesítik. Újabb vizsgálatok (1) alapján ezt a felfogást, amint arról még szó lesz módosítják.

Komplexek elektroneloszlása.

Az általam vizsgált komplexek az erős, vagy behatolási komplexek csoportjába tartoznak. Ezeknél a molekulák, illetve ionok, koordinatív kötődnek meg. A koordinatív kötéshez két ellentétes spinű elektron szükséges, ezt mindig a megkötött gyök adja. Az erős komplexnek nagy állandóságát Ray szerint az okozná, hogy a kötő elektronok egy része a központi ion

mélyebben fekvő elektrongyűrűjébe is behatol. A normális komplexeknél a kötés ion-ion, vagy ion-dipol kötés, azaz elektrostatikus természetű. Az állandóbb normális komplexeknél ennek és a koordinatív kötésnek átmeneti alakjaival találkozunk.

Ray (24) szerint a központi ionnak megvan az a törekvése, hogy a legközelebbi nemesgáz konfigurációt elérje. Ha a Co^{+++} ion 12 elektront felvesz, eléri a kripton konfigurációját. Az elektronok a Ray, illetőleg a Pauling szerinti elrendeződése a 2. sz. táblázatban található. A koordinatív köté elektronok zárójelben vannak.

2. sz. táblázat.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p
Kobalti ion	2	2	6	2	6	6		
Komplex (Ray)	2	2	6	2	6	4+(6)	2	(6)
Komplex (Pauling)	2	2	6	2	6	6+(4)	(2)	(6)

Pauling (25) szerint, a $3d^4$, $4s^2$ és $4p^0$ elektron a pályák hibridizációja folytán hat egyenlő erős kötést ad oktaéderez elrendeződéssel. Mivel az ellentétes spinű elektronok egymást lekötik, következik, hogy a komplexek diamágnesesek. A $[\text{Co}(\text{HN}_3)_6]$ -nál a hat NH_3 molekula egyenlő erős kötése úgy is elképzelhető, hogy minden NH_3 molekulát váltakozva egy $3d$ és egy $4p$ ellentétes spinű elektronpár köt meg (9). Különböző megkötött gyök estében a kötés különböző erős lehet, ezenkívül a koordinatív köté elektronok eloszlása is eltérő lehet az ilyen komplexeknél.

Az en, NCS, NH_3 , NO_2 , dg, py esetén a nitrogén, míg a H_2O , OH, ONO esetén az oxigénatom adja a köté elektronpárt. Az en és dg gyökök a komplexekben két koordinációs helyet foglalnak el.

A fényelnyelés mechanizmusa.

A Ray (24), illetőleg a Pauling (25) féle elektronelrendeződést elfogadva, a kobalti komplexek fényelnyelésében szerepet játszanak a központi ionnak a $3d^4$ és $4s^2$, illetőleg $3d^0$ saját elektronjai, továbbá a koordinatív köté $3d^0$ és $4p^0$, illetőleg $3d^1$, $4s^2$ és $4p^0$ elektronok.

Ha az oldószer zavaró hatása miatt, csak az első átmenet-



tek lehetségesek, úgy a koordinatív köté elektronok, illetőleg a központi ion saját elektronjai első átmeneteihez egy-egy sáv tartozik. Ezeknek a részletsávoknak a számát az említett elektronok által elfoglalt nívók száma adja meg. Ha koordinatív köté elektronok első átmenetei csak a kötés lazítását okozzák, de nem azok felszakadását, úgy még számolni kell a disszociációs sávokkal is. Ezek száma attól függ, ahányféle különböző erősségű kötés fordul elő a kérdéses komplexekben. Ehhez járul még a kobalti ion ionizációs sávja és a megkötött gyökök saját absorpciója (26).

Ha mind a hat megkötött gyök ugyanaz, a kobalti komplexeknél egyenlő elektroneloszlást, és így az előbb mondottak értelmében, hasonló szerkezetű színeképet is kell kapni (9). A sávok hullámhossza a kötés erősségétől, magasságuk pedig az átmenetek valószínűségétől függ. A táblázatban megadott elektroneloszlás csak egyfajta megkötött gyököket tartalmazó komplexeknél valószínű. Ha a megkötött gyökök különbözőek, előfordulhat, hogy a köté elektronok nem csak a 3d, 4s és 4p, hanem más nívókon is elhelyezkedhetnek.

Az említett részletsávok olvadnak össze egyelőre még felderítetlen módon a komplexek színeképeiben észlelhető sávokká. A lehetséges esetek, hogy az első sáv a koordinatív köté elektronokhoz, míg a második a kobalti ion saját elektronjainak első átmeneteihez tartozik. Lehetséges azonban az is, hogy az első sáv előidézésében mind a két fajta elektronok szerepet játszanak. Ha Paulingnak elfogadjuk azon feltevését, hogy a koordinatív köté elektronok kötéserőssége azonos, úgy a kobalti ion saját elektronjainak, illetőleg a koordinatív köté elektronoknak egy-egy sáv, az első, esetleg a második sáv fog megfelelni.

A különböző gyökökkel való helyettesítés megváltoztatja a koordinatív köté elektronok kötéserősségét, így a koordinációs kötésnek megfelelő sáv érzékenyebb a helyettesítésekkel szemben, mint a kobalti ion saját elektronjainak megfelelő sáv. Tehát az a sáv, amely a legjobban eltolódik a különböző összetételű komplexeknél, lesz a koordinációs kötés sávja.

Vizsgálataim alapján az első sáv érzékenyebb a helyettesítésekkel szemben, így ez alapon ez felel meg a koordiná-

ciós kötésnek. Ez a kísérleti tény ellene szól Tsuchida (23) azon feltevésének, hogy az első sáv a központi ion elektronjainak átmeneteiből adódik. Szerinte az első sáv hiányzik, a tipikus elemeknél, amelyek ionjainak nemesgáz típusú elektron eloszlása van. Ez természetes is, mivel az ilyen elemeknél üres elektrongyűrűk hiánya folytán koordinatív kötés révén komplex nem keletkezik. Ezeknél csak az elektrosztatikus kötésű normális, vagy gyenge komplexek lehetségesek.

A rendellenes rotációs diszperzió alapján a $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ komplex első sávja összetett (17), azaz különböző típusú elektronok gerjesztése révén áll elő. Ezt a sáv felbontásra vonatkozó vizsgálataim is igazolják. Így vagy a három oxalát gyök kötéserőssége különböző, vagy pedig a sáv előidézésében két-féle (saját és koordinatív kötésű) elektronok szerepelnek.

Az előbb felsorolt eshetőségekre nézve végleges magyarázatot csak akkor tudunk adni, ha a quantummechanikai megfontolások megbízható elektronmodellekkel szolgálnak. A sáv felbontás sem vezet egyértelmű eredményre, így egymagában szintén nem szolgálja a kérdés felderítését. Ha az elektroneloszlási modellek, mint a sáv felbontás egyező eredményeket adnak, úgy a fényelnyelés mechanizmusát, továbbá a fényelnyelés és a komplexek szerkezete közötti összefüggést meg lehet világítani.

A görbeanalízist egy korábbi dolgozatban (26) leírt módon végeztem. Mivel a részletsávok szélességét és magasságát nem ismerjük, egyelőre a görbeanalízis sem ad egyértelmű megoldást. Egy erősen ellapult sávnál ugyanis több vagy kevesebb részletsávot kapunk azok tetszőlegesen választott szélességétől függően. A részletsávok magasságának ismerete nélkül pedig nem tudjuk megállapítani, hogy nem fedik-e egymást egyes részletsávok. A felbontási bizonytalanságok elkerülése céljából az eddigi felbontásnál arra törekedtem, hogy minél kevesebb részletsávot kapjak. A sáv felbontásnak említett határozatlanságai ellenére is igazolható, hogy ha különböző gyökök kötődnek meg koordinatív, úgy a részletsávok száma emelkedik. A kérdés további vizsgálata egy későbbi dolgozat feladata.

A megkötött gyökök saját fényelnyelése.

Amint fentebb említettem a kobalti komplex fényelnyelésében a megkötött gyök saját absorpciója is szerepet játszik. A nitrition színeképében $366 \text{ m}\mu$ -nál előforduló sávot, valószínűleg a nitrogén és oxigén atomok közötti kötőelektronok gerjesztése hozza létre. A komplexeknél a koordinatív kötések elektronokat a nitrogén atom adja, így a NO_2 ionok megtartják saját fényelnyelésüket, csak a sávok deformálódnak, illetőleg eltolódnak. Ennek megfelelően a nitro komplexeknél a második sávnak összetettnek kellene lennie. A $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ és a NO_2 ion színeképét összeadva (9), a komplex színeképéhez hasonló lefutású görbét kapunk. A számított görbében azonban a sávok alacsonyabbak a kísérletileg talátnál, ami a kobalti és nitrition erős kölcsönhatására vall.

A rhodanato gyök erős hiperchrom hatása mellett szól, hogy a rhodanato komplexek görbéinek második sávja meglehetősen magas, Tsuchida (27) szerint valószínű, hogy a harmadik sáv az NCS csoport saját absorpciójából ered. Megállapította, hogy a különböző fémek rhodanato komplexeinél a harmadik sáv helyben marad, míg a többi a helyettesítésnek megfelelően elmozdul. Tsuchida szerint a rhodanato gyök sávja 3800 cm^{-1} -nél van.

A kérdés megvilágítása céljából több rhodanato komplex elnyelési görbéjét analisáltam. A 5500 cm^{-1} -nél szélesebb sávokat két részletsávra bontottam. Az eredményeket a 3. sz. táblázatban foglaltam össze, itt a sávok helyzetét hullámszámban ($\nu = 1/\lambda$), a magasságokat pedig ϵ -ban adtam meg.

Amint a 3. sz. táblázatból látható, a 40000 cm^{-1} körüli sáv minden NCS gyököt tartalmazó komplexben előfordul, míg a többieknek hiányzik. Ez a tény igazolja Tsuchida azon feltevését, hogy a NCS gyök saját absorpciója a komplex színeképében megjelenik.

A KSCN színeképében 44000 cm^{-1} körül $\epsilon = 708$ értékkel van egy maximum. A koordinatív kötött NCS sávjának maximuma azonban a kölcsönhatás folytán a vörös felé tolódik el. Így a rhodanato komplexek színeképeiben előforduló sáv maximuma 40000 cm^{-1} körül van $\epsilon = 1000$ értékkel. Ha két NCS csoport kötődik (VI és VII), akkor $\epsilon = 2000$ körül van, tehát

közelítőleg kétszeresére nőtt a sáv magassága. A IV, V és IX vegyületeknél a sáv lényegesen magasabb, valószínűleg a NO₂ és Er ionok erős kölcsönhatása folytán.

Ha a sávokat a vöröstől kezdődőleg számozzuk, úgy a rhodanation saját absorptiójának megfelelő sáv sorszáma nem

3. sz. táblázat.

Komplex	ν_{\max}	ϵ	Komplex	ν_{\max}	ϵ
I.	21 470	51.652	VII.	39 480	1318.8
	24 180	9.572		48 860	32509.1
	29 120	42.771	VIII.	20 230	192.760
	31 890	14.725		22 810	43.452
	43 720	9750.0		30 610	601.17
IV.	19 980	300.62	33 810	1000.0	
	29 320	1633.1	38 470	619.46	
	33 220	1633.1	44 820	2461.2	
	35 410	877.00	X.	21 070	189.68
	40 520	2085.2		24 080	63.095
	46 280	14029.0		29 430	559.77
		32 320		559.77	
V.	16 580	32.211	34 910	693.42	
	19 780	168.28	39 420	3006.1	
	28 180	155.26	42 510	3060.0	
	31 380	155.26	VIII.	19 850	293.09
	35 490	2349.9		22 850	63.095
	39 510	2805.9		28 960	693.42
	43 560	10740.0		31 940	693.42
		34 070		790.70	
VI.	20 080	471.41	39 330	833.69	
	26 790	325.89	44 570	5482.9	
	32 430	4027.9	XIV.	19 732	205.13
	40 530	2042.1		22 510	57.280
	46 020	15139.0		29 470	1875.0
VII.	20 110	441.6	33 340	1875.0	
	24 520	134.28	37 120	746.45	
	30 470	1682.9	40 810	5296.6	
	33 870	1927.6	47 310	25703.0	

mindig ugyanaz, amit már Tsuchida is megemlít. A sávok sorrendje a különböző komplexeknél felcserélődhet (26), vagy azok úgy olvadnak össze, hogy görbeanalizissal nem lehet feltalálni.

A IX vegyület elnyelési görbéje csaknem szerkezetnélküli. A sávok ilyen nagymértékű elmosódása, vagy polimerizációra vezethető vissza, vagy a részletsávok összeolvadásának a következménye.

Az elnyelési színekép és a kémiai szerkezet közötti összefüggés.

Az elnyelési színekép a komplexek kémiai szerkezetének csak olyan különbségeit tünteti fel, amelyek kapcsolatosak az elektroneloszlás és a kötések erősségének különbségeivel. A különböző összetételű valódi komplexeknél, amennyiben azok elektronelrendeződése azonos, elnyelési színeképük hasonló szerkezetű lehet, csak a sávok helyzete változik meg a kötés erősségének megfelelően.

Az elektroneloszlást és a kötés erősségét a koordinációs szám mellett a gyökök térbeli helyzete is befolyásolja. Így a hatos koordinációs szám esetén a cis és trans módosulatok színeképe eltérő lehet, a kötés erősségének különbözősége folytán. Egyes trans módosulatoknál a vörösben (9) egy új sáv lép fel. A VI és VII komplexnél a kétféle módosulat görbéje majdnem egybe esik, míg a II és III vegyületeknél lényeges különbségek vannak. Az első esetben a sávok helyzetében $6\text{ m}\mu$, míg a másodikonál $72\text{ m}\mu$ különbség van. A XI vegyületnél egy új sáv lép fel az ultraibolya határán, ami Tsuchida felfogását támasztaná alá. A többi megvizsgált cis és trans vegyületeknél azonban a sávok számában nincsen különbség. A cis és trans módosulatok színeképének ezt a változatos viselkedését egyelőre nem tudjuk kielégítően megmagyarázni.

Amint azt Tsuchida (11) megállapította, az első sáv helyzetét nagymértékben befolyásolja a megkötött gyökök negatív jellege. A negatív jellem növekedése alapján a gyököket az u . n. spektrokémiai-sorba rendezte. A negatív jellemet vagy számítással, vagy az első sáv eltolódásából határozta meg.

A nitrito komplexnél (XII) az oxigén atom adja a kötő elektronokat és így a kötés erőssége is más, mint a nitro vegyületeknél, amit az első sáv $40\text{ m}\mu$ -nal a vörös felé való eltolódásából is láthatunk.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von 14 Rhodanato-Kobaltkomplexen bei Zimmertemperatur zwischen 700 und 200 $m\mu$ genau ausgemessen. Bei der Besprechung der Versuchsergebnisse diente die Extinktionskurve des $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$ Ions als Bezugskurve.

Es wurde die Anordnung der in der Lichtabsorption beteiligten Elektronen besprochen und an Hand eines anschaulichen Modelles der Mechanismus der Lichtabsorption erörtert. Die angeführten Gesetzmässigkeiten wurden durch die Daten der Kurvenanalyse bekräftigt. Es wurde gezeigt, dass die Kobaltion die selektive Absorption der Liganden stark beeinflusst.

Es wurden auf bestehende Gesetzmässigkeiten zwischen Lichtabsorption und Konstitution der Komplexe hingewiesen ferner die Ursachen der Bandenverschiebungen, ihrer Verbreiterung und die Strukturänderung der Extinktionskurven beim Einführen von verschiedenen Liganden in die Koordinationszone des Komplexes erörtert. Die Wirkungen der cis-trans Konfiguration auf die Extinktionskurven wurden besprochen und ihre wahrscheinlichen Ursachen angegeben.

*

Dolgozatomat a M. Kir. Horhty Miklós Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem.

A tanítvány legmélyebb hálájával köszönöm az Intézet igazgatójának, *dr. Kiss Árpád* egyetemi tanár úrnak, hogy figyelmemet e tárgykörre felhívta, doktori dolgozatom elkészítésénél munkájába belekapcsolódhattam és állandó irányításával dolgozatom elkészítését lehetővé tette.

Szeged, 1942 május hó.

Irodalom.

1. Kiss Á.: Z. anorg. allg. Chem. 246. (1941) 28.
2. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Mineral Physic. Univ. Segediensis. 4. (1934—35) 272; 5. (1936—37) 153.
3. A. Werner és F. Braunlich: Z. anorg. allg. Chem. 22. (1900) 125.
4. G. Tschugaeff: Ber. deutsch. chem. Ges. 40. (1907) 3503.

5. A. *Werner* és munkatársai: *Liebigs Ann. Chem.* 386. (1912) 136.
 6. S. M. *Jörgensen*: *Z. anorg. allg. Chem.* 2. (1892) 136.
 7. *Gmelin-Kraut Handb. anorg. Chem.* Berlin Verlag Chem. VIII. Aufl. No. 58. (1930) 271.
 8. A. *Rüdisüle*: *Nachw. Bestimm. u. Trenn. Chem. Elemente.* P. Haupt Akad. Buchhandlung vorm. M. Drechsel, Berlin. 5. (1918) 316.
 9. *Kiss Á. és Czeglédy D.*: *Z. anorg. allg. Chem.* 235. (1938) 407.
 10. A. *Gordienko*: *Dissert.* Zürich (1912).
 11. R. *Tsuchida* és R. *Kuroya*: *Bull. Chem. Soc. Japan.* 15. (1940) 427.
 12. C. *Schleicher*: *Dissert.* Zürich (1912).
 13. J. *Angerstein*: *Dissert.* Zürich (1912).
 14. R. *Luther* és A. *Nikolopoulos*: *Z. physik. Chem.* 82. (1913) 366.
 15. J. *Shibata*: *J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo.* 37. (1915). 1.
 16. R. *Samuel* és munkatársai: *Z. physik. Chem.* 22. (1933) 431.
 17. W. *Kuhn* és K. *Bein*: *Z. anorg. allg. Chem.* 216. (1934) 321.
 18. H. *Lessheim* és munkatársai: *Z. anorg. allg. Chem.* 165. (1927) 253.
 19. J. *Lifschitz* és E. *Rosenbohm*: *Z. wiss. Photogr.* 19. (1920) 198.
 20. J. R. *Colmar* és F. W. *Schwartz*: *J. Amer. chem. Soc.* 31. (1935) 423.
 21. A. *Mead*: *Trans. Faraday Soc.* 30. (1934) 1052.
 22. J. P. *Mathien*: *Bull. Soc. Chim.* 5. (1936) 463.
 23. R. *Tsuchida*: *Bull. Chem. Soc. Japan.* 13. (1938) 388.
 24. R. P. *Ray*: *Z. anorg. allg. Chem.* 174. (1928) 189.
 25. H. J. *Emeleus* és J. S. *Anderson*: *Ergebnisse u. Probleme d. modernen anorg. Chemie.* I. Springer Berlin. (1940) 160.
 26. *Kiss Á. és Auer Gy.*: *Z. physik. Chem.* 189 (1941) 344.
 27. R. *Tsuchida*: *Bull. Chem. Soc. Japan.* 13. (1938) 443.