

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

A nickel sók elnyelési színekéről.

Irta: *Major Eleonóra*.

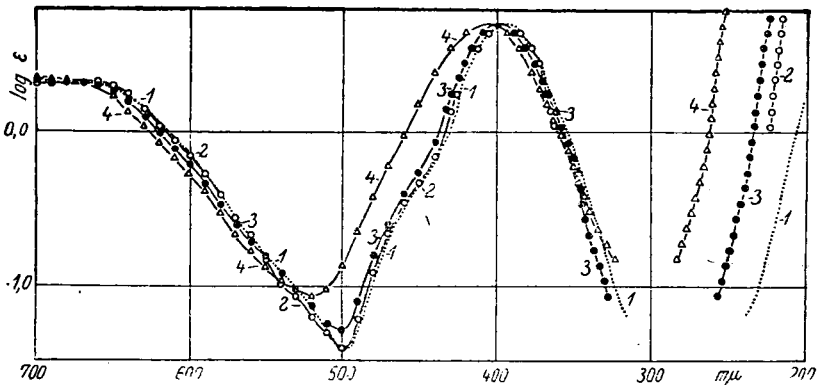
Bevezetés.

A nickel sók fényelnyelésével ismételtelen foglalkoztak (1, 2, 3, 4, 5), azonban mindeddig hiányoztak a kérdés egységes szempontból való áttekintéséhez szükséges vizsgálatok. Dolgozatom célja, hogy a már meglévő adatokat felhasználva és a még hiányzókat pótolva felderítsem a nickel komplexek elnyelési színe és azok kémiai összetétele közötti összefüggést.

Eddigi eredmények.

Először Müller (6) vizsgálta az egyszerű nickel komplexek fényelnyelését, mérései azonban pontatlanok. A Beer törvényt a nickel sókra érvényesnek találta. Poma (7) a színek változását a hidratációra vezeti vissza. Komplex képződést nem tételez fel. Mérései közelítőleg egyeznek az én adataimmal, következtetései azonban az oldatok szerkezetére vonatkozó újabb elgondolások szerint nem helyt állók. Schaefer (8) vizsgálatai csak a nickelnitrátra vonatkoznak. Donnan (9) a nickel aquokomplexeknek a négyes koordinációs szám szerinti felépítését tételezi fel. Az újabb vizsgálatok szerint azonban a nickelion a hatos koordinációs szám szerint hidratál (5). Ő a színek változását a hidratáció fokváltozásával pártuzamosan haladó komplexképzésnek tulajdonítja. Hauston (10) főleg az infravörös területen foglalkozott a fényelnyeléssel. A színek látható területére vonatkozó adatai jól egyeznek méréseimmel. Ley (11) igen pontosan meghatározta az ammoniás és acetátos oldatok görbéit. Szerinte a fényelnyelés folyamatában a központi ionnak és a koordinatív kötött részeknek egyaránt fontos szerepe van. A koordinatív kötött vízmolekulák számát

méréseiből nem tudta meghatározni. Minthogy csak látható területen dolgozott, adatai kiegészítésre szorulnak. Gyulai (3) a hőmérsékletnek, Kiss (4) a semleges sóknak a nickelion elnyelési színeképére való hatását vizsgálta. Mérései pontosan egyeznek az én adataimmal. Hegedüs (2) a nickelnitrátra vonatkozólag végzett vizsgálatokat, a nitrácion jellemző savjának a területén. Adatainak egy részét én is felhasználtam. A nickelrodanid oldatok görbéit igen pontosan Csokán (1) vette fel. A görbékéből levonható következtetésekre dolgozatom későbbi részében bővebben ki fogok térni.



1. sz. ábra. 1: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. 2: 0.200 mol NiCl_2 . 3: 2.00 mol NiCl_2 . 4: 4.50 mol NiCl_2 .

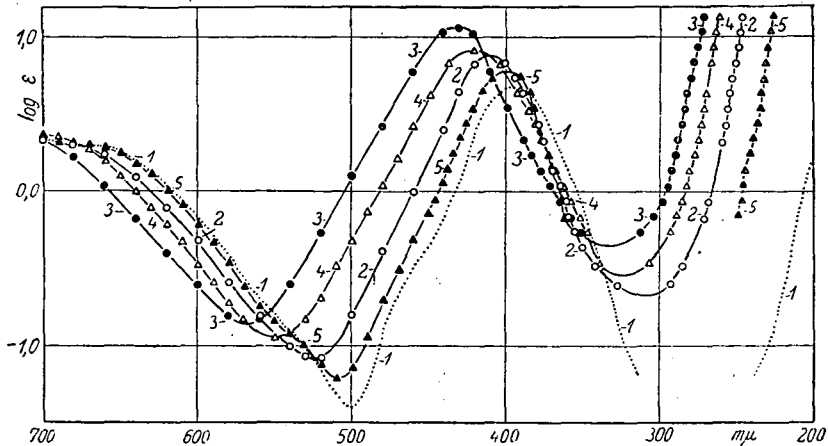
Kísérleti eljárás mód.

Az oldatok elnyelési görbéit a színekép látható területén a Schmidt és Haensch-féle König-Martens spektrálfotométerrel, az ultraibolya területen pedig a Zeiss-féle „Spektograf für Chmeiker“ jelzésű készülékkel vettem fel. A kísérleti eljárás módot illetőleg előző dolgozatokra utalok (12, 13). A moláris extinkció koefficiens ϵ értékét egy adott hullámhossz (λ) mellett a Beer—Lambert törvény adja meg:

$$E = 1/d \log I_0/I = \epsilon c$$

ahol E az oldat extinkciója, I_0 az elnyelő közegbe lépő, I a kilépő fénysugár intenzitása, d az átvilágított oldat rétegvastagsága cm-ben, c a fényt elnyelő oldott anyag moláris koncentrációja.

A vizsgálatokhoz Merck illetőleg Schuhardt-féle pro anal. kobaltfrei, illetőleg reinst jelzésű nickelsókat használtam. A nickelchloridot, nitrátot és sulfátot gyengén savanyú oldatból átkristályosítottam. A nickeljodidot illetőleg a nickelbromidot a szabad jód, illetőleg brómtól chloroformmal való ismételt kirázással tisztítottam meg (14). A nickelcianidot nickelacetátból tömény ciánhidrogénnel csaptam le (15). A savak és a litiumchlorid koncentrációját titrimetrikusan, az oldat nickel tartalmát pedig elektroanalizissel határoztam meg.



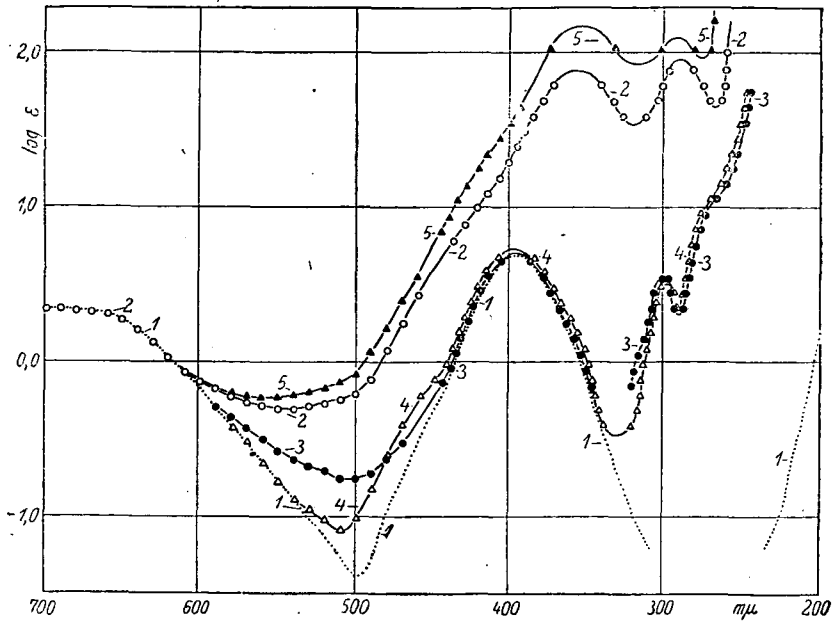
2. sz. ábra. 1: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. 2: 0.20 mol NiCl_2 + 5.0 mol HCl . 3: 0.20 mol NiCl_2 + 7.5 mol HCl . 4: 0.20 mol NiCl_2 + 10.00 mol HCl . 5: 0.20 mol NiCl_2 + 12.40 mol HCl .

Mérési eredmények.

A 2.0 molos nickelperchlorát vizes oldatának 720 és 660 $m\mu$ -nál két gyenge maximuma van (16). 395 $m\mu$ -nál fekvő éles sávba 470 és 660 $m\mu$ körül két sáv olvad bele. A körülbelül 260 $m\mu$ -nál levő minimum helyén a görbe lefutását megfelelő küvették hiányában nem tudtam meghatározni. A nickelperchlorát koncentrációjával a görbe menete mérhetően nem változik. A nickelperchlorát oldat görbéjét mint alapszínképet minden ábrán feltüntettem. A különböző sóoldatokban észlelhető változásokat erre vonatkozólag adom meg.

A 0.2 és 2.0 mol koncentráció között a nickelchlorid oldatok görbéje (1. sz. ábra) nem tér el az alapgörbétől. A 4.5 mol

oldatnál 720 és 660 $m\mu$ között nő az extinkció, míg 660—530 $m\mu$ között csökken. A 395 $m\mu$ -nál levő sáv növekvő koncentrációval fokozatosan a vörös felé tolódik el. Chlorionok fölöslege esetén ($NiCl_2 + HCl$ illetve $NiCl_2 + LiCl$) a második sáv erősen emelkedik és a görbe a vörös felé tolódik el. A vizes oldatnál határozottan látható mellékmaximumok pedig eltün-



3. sz. ábra. 1: 2.00 mol $Ni(ClO_4)_2$. 2: 0.0748 mol NiJ_2 . 3: 0.20 mol $NiBr_2 + 6.50$ mol $NaBr$. 4: 0.20 mol $NiJ_2 + 2.85$ mol KJ . 5: 3.694 mol $NiBr_2$.

nek. Igen erős a 200 $m\mu$ körüli felszálló ágnak a vörös felé való eltolódása (2. sz. ábra).

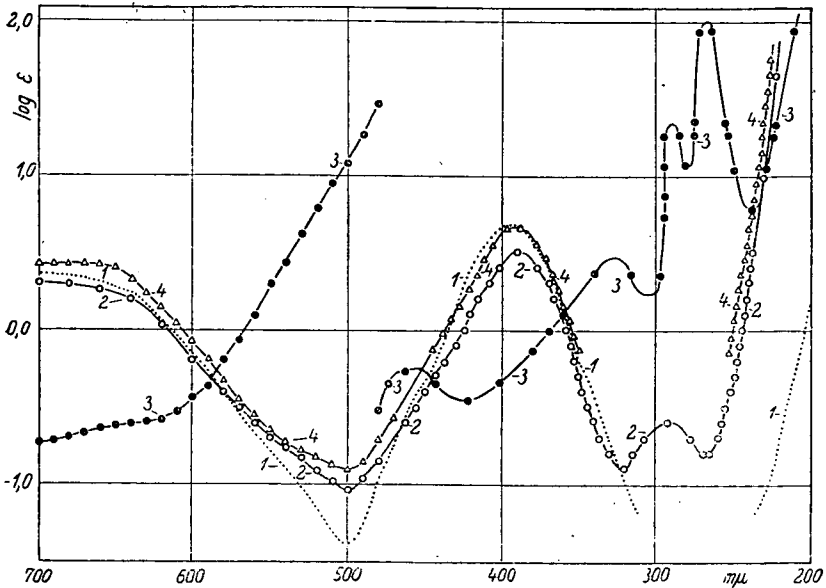
A nickeljodid és nickelbromid elnyelési színe különösen 500 és 300 $m\mu$ körül tér el az alapgörbétől (3. sz. ábra). Ennek a jelenségnek a magyarázatára később visszatérek.

A 0.1 mol $Ni(ClO_4)_2 + 1.1$ mol KCN oldat (4. sz. ábra) elnyelési görbéje az alapszínektől egészen eltér. Az elnyelési görbének négy maximuma van: 267 $m\mu$ (4.024), 288 $m\mu$ (3.369), 328 $m\mu$ (2.476) és 460 $m\mu$ (1.572)-nál (17).

A nickelrodanid oldatok elnyelési görbéit Kiss és Csokán (5) dolgozatából vettem át (5. sz. ábra).

A nickelnitrát oldatok színeképe (6. sz. ábra) a látható területen és az ibolya határán alig különbözik az alapgörbétől, csak a második sáv tolódik kissé az ibolya felé és ϵ értékei csökkennek a maximumok helyén. Töményebb salétromsav hatására a sáv kissé emelkedik és az ibolya felé tolódik el.

A nickelsulfát oldat színeképe alig változik a koncentrá-



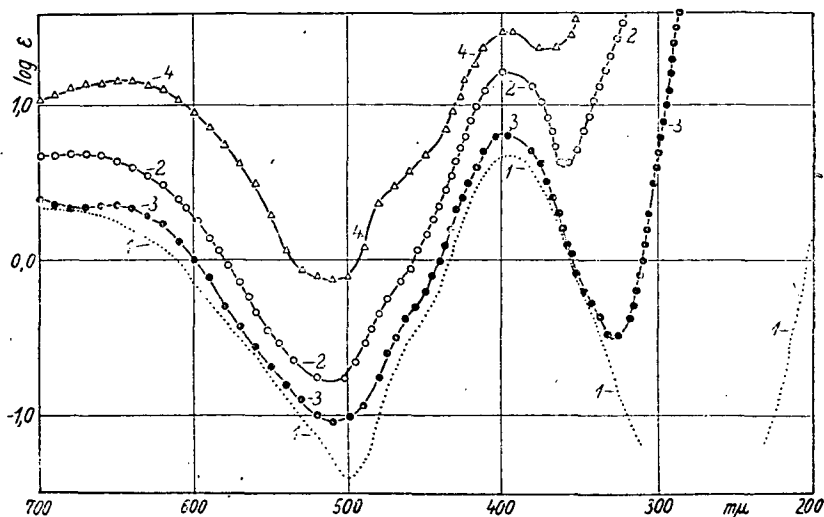
4. sz. ábra, 1: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, 2: 2.31 mol NiS_2O_6 , 3: 0.10 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 1.10$ mol KCN. (480—200 $\text{m}\mu$ -ig $\log \epsilon$ 2.0-val van lejebb eltolva.), 4: 0.20 mol $\text{NiS}_2\text{O}_6 + 1.16$ mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$.

cióval. Körülbelül 10.0 mol kénsav koncentrációig a színeképnek 500—700 $\text{m}\mu$ közötti része lényegesen nem változik meg. A maximum gyengén az ibolya felé mozog. Nagyobb kénsav koncentrációnál az első maximum a vörös felé kezd eltolódni. Az extinkció értékek 500—400 $\text{m}\mu$ között erősen nőnek és 550—700 $\text{m}\mu$ között erősen csökkennek. A görbéknek 550 $\text{m}\mu$ -nál állandó metszéspontjuk van (18, 19) (7. sz. ábra).

Tiosulfátionok jelenlétében az első sáv a maximum helyének lényeges változása nélkül kissé emelkedik. A színekép 400—700 $\text{m}\mu$ közötti része pedig elmosódik (8. sz. ábra).

A diťionationok az alapgörbét kevésbé változtatják meg, mint a tiosulfát ionok. A 2.31 mol nickeldiťionát oldat színképében 290 $m\mu$ körül egy kis extinkciójú új sáv jelenik meg (4. sz. ábra).

Ammonia oldatban az első sáv 570 $m\mu$ körül jelenik meg. A második sáv az ammonia koncentráció növelésével az ultraibolya felé tolódik el és kissé emelkedik (9. sz. ábra).



5. sz. ábra. 1: 2.0 mol $Ni(ClO_4)_2$, 2: 3.154 mol $Ni(SCN)_2$, 3: 0.20 mol $Ni(SCN)_2$, 4: 0.02 mol $Ni(SCN)_2$ + 6.50 mol $KSCN$.

A nickelformiát oldatok görbéiben a második sáv lényeges változás nélkül megvan, de a színkép többi része a később tárgyalandó okok miatt erősen elmosódik. Hasonló a helyzet a nickelacetát + ecetsav oldatok színképénél is (10. sz. ábra).

A nickelperchlorát színképe már 0.1–0.5 mol etilendiamin hozzáadásával is erősen megváltozik (11. sz. ábra). Az első sáv 590 $m\mu$ körül jelenik meg, míg a második sáv fokozatosan az ibolya felé tolódik el. 2.3 mol oldatban új, az ammoniás oldatokhoz hasonló színképeket kapunk. A görbék maximumát és a hozzá tartozó $\log \epsilon$ értékeket az I. sz. táblázatban tüntetem fel.

1. sz. táblázat.

| | λ_1 | $\log \varepsilon_1$ | λ_2 | $\log \varepsilon_2$ |
|---|-------------|----------------------|-------------|----------------------|
| 2.0 m $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ | 395 | 0.68 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 | 395 | 0.678 | — | — |
| 2.0 m NiCl_2 | 400 | 0.698 | — | — |
| 4.5 m NiCl_2 | 407 | 0.704 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 5.0 m HCl | 400 | 0.782 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 7.5 m HCl | 408 | 0.878 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 10.0 m HCl | 422 | 0.925 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 12.5 m HCl | 430 | 1.065 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 5.0 m LiCl | 396 | 0.725 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 7.5 m LiCl | 406 | 0.842 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 10.0 m LiCl | 415 | 0.977 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 12.5 m LiCl | 438 | 1.958 | — | — |
| 0.2 m NiBr_2 | 278 | 0.299 | 395 | 0.634 |
| 3.694 m NiBr_2 | 304 | 0.519 | 398 | 0.682 |
| 0.2 m NiBr_2 + 6.5 m NaBr | 302 | 0.528 | 398 | 0.684 |
| 0.0748 m NiJ_2 | 290 | 1.952 | 358 | 1.878 |
| 0.3343 m NiJ_2 | 288 | 1.165 | 372 | 1.110 |
| 0.2 m NiJ_2 + 2.84 m KJ | 290 | 2.135 | 354 | 2.158 |
| 0.2 m $(\text{SCN})_2$ | 400 | 0.818 | 652 | 0.368 |
| 3.154 m $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ | 400 | 1.224 | 672 | 0.489 |
| 0.02 m $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ + 6.5 m KSCN | 397 | 1.482 | 640 | 1.165 |
| 0.2 m $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ | 298 | 0.988 | 394 | 0.352 |
| 2.0 m $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ | 296 | 0.765 | 396 | 0.658 |
| 4.2 m $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 10.0 m HNO_3 | 288 | 2.398 | 398 | 0.745 |
| 0.2 m $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 14.5 m HNO_3 | — | — | 392 | 0.689 |
| 0.2 m NiSO_4 + 2.5 m H_2SO_4 | 386 | 0.645 | — | — |
| 0.2 m NiSO_4 + 5.0 m H_2SO_4 | 395 | 0.681 | — | — |
| 0.2 m NiSO_4 + 12.5 m H_2SO_4 | 403 | 0.702 | — | — |
| 0.2 m NiSO_4 + 15.0 m H_2SO_4 | 420 | 0.780 | — | — |
| 0.2 m NiSO_4 + 17.7 m H_2SO_4 | 430 | 0.888 | — | — |
| 0.2 m NiSO_4 + 0.5 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 398 | 0.702 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 1.0 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 396 | 0.724 | — | — |
| 0.2 m NiCl_2 + 0.1 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 392 | 0.768 | — | — |
| 2.0 m NiSO_4 + 0.01 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 390 | 0.700 | — | — |
| 2.31 m NiS_2O_6 | 294 | 0.402 | 392 | 0.498 |
| 0.2 m NiS_2O_3 + 1.12 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 395 | 0.682 | — | — |
| 0.2 m NiSO_4 + 2.0 m NH_4OH | 390 | 0.958 | 695 | 0.884 |
| 0.2 m NiSO_4 + 5.0 m NH_4OH | 358 | 0.869 | 570 | 0.782 |
| 0.2 m NiSO_4 + 7.5 m NH_4OH | 358 | 0.802 | 572 | 0.735 |
| 0.2 m NiSO_4 + 10.0 m NH_4OH | 356 | 0.848 | 572 | 0.740 |
| 0.2 m NiSO_4 + 12.5 m NH_4OH | 354 | 0.856 | 570 | 0.706 |
| 0.2 m NiSO_4 + 16.0 m NH_4OH | 360 | 0.805 | 570 | 0.834 |
| 0.264 m $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ | 395 | 0.682 | — | — |
| 0.195 m $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ | 395 | 0.765 | — | — |

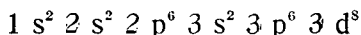
1. sz. táblázat (folytatás).

| | λ_1 | $\log \epsilon_1$ | λ_2 | $\log \epsilon_2$ |
|--|-------------|-------------------|-------------|-------------------|
| 0.037 m Ni(HCOO) ₂ + 18.48 m HCOOH | 395 | 0.824 | — | — |
| 0.2 m Ni(CH ₃ COO) ₂ + 5.0 m CH ₃ COOH | 396 | 0.848 | — | — |
| 0.2 m Ni(CH ₃ COO) ₂ + 10.0 m CH ₃ COOH | 397 | 0.859 | — | — |
| 0.2 m Ni(CH ₃ COO) ₂ + 16.5 m CH ₃ COOH | 399 | 0.828 | — | — |
| 0.75 m Ni(CH ₃ COO) ₂ | 392 | 0.715 | — | — |
| 0.2 m Ni(ClO ₄) ₂ + 2.32 m En | 350 | 0.704 | 240 | 0.338 |
| 0.2 m Ni(ClO ₄) ₂ + 0.25 m En | 378 | 0.779 | 620 | 0.488 |
| 0.2 m Ni(ClO ₄) ₂ + 0.1 m En | 386 | 0.658 | 650 | 0.382 |
| 0.2 m Ni(ClO ₄) ₂ + 0.5 m En | 368 | 0.875 | 590 | 0.625 |
| 2.0 m Ni(ClO ₄) ₂ + 0.1 m En | 396 | 0.615 | — | — |

A fényelnyelés mechanizmusa.

A színek látható és ultraibolya területén megjelenő sávok az elektronok gerjesztésének következményei. A 200 m μ körüli úgynevezett elektronaffinitási sávok pedig a gerjesztett elektronok letépését jelzik. A chromofor ionnál vagy molekulánál a fény elnyelésében részt vevő elektronok vagy a központi ionhoz, vagy a koordinatív kötéshez vagy a koordinált részekhez tartoznak. Az elnyelési színekben mind a háromféle sáv egyszerre is megjelenhet. A legérzékenyebbek a koordinatív kötéshez tartozó sávok, ezek deformálódnak legkönnyebben.

A nickelionnak a Smith—Stoner (20, 21) féle elektron-elrendelődése a következő:



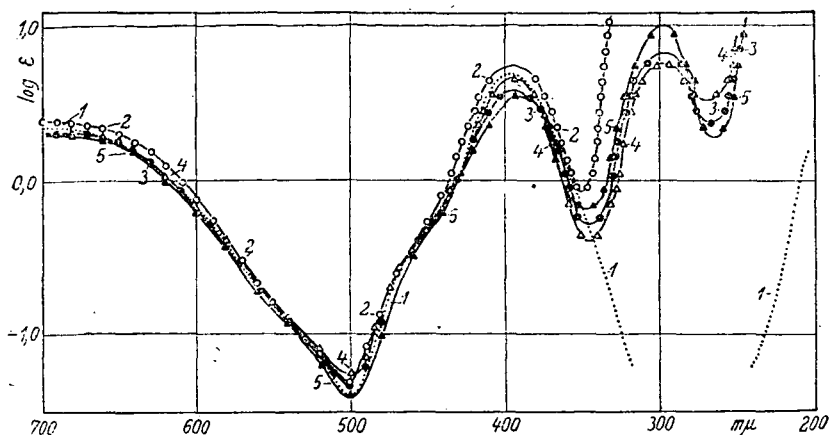
Ha a két ellentétes spinű elektron köt meg minden koordinációs helyen egy iont, vagy molekulát, úgy a komplex képzéséhez a négyes, illetőleg a hatos koordinációs szám esetén nyolc, illetőleg tizenkét elektron szükséges (22, 23). A komplexek valószínű elektron elrendeződése a következő:

2. sz. táblázat.

| No | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p | 3d | 4s | 4p | 4d |
|------|----|----|----|----|----|-------|-----|-----|-----|
| I. | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8+(2) | (2) | (4) | |
| II. | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8 | (2) | (6) | |
| III. | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8 | — | (4) | (4) |
| IV. | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8+(2) | (2) | (6) | (2) |
| V. | 2 | 2 | 6 | 2 | 6 | 8 | — | (6) | (6) |

A koordinatív köté elektronok zárójelben vannak.

A négyes koordinációs számú valódi komplexeknél Pauling (24) szerint a planáris (I), vagy a tetraéderez (II) elrendeződés lehetséges. Miután az eddigi vizsgálatok szerint (25) a nehéz fémek és így a nickel négyes koordinációs számú komplexei planáris felépítésűek, a koordinative kötő elektronok valószínű elektron elrendeződése: $3d^2$, $4s^2$, és $4p^4$. Ray (26) szerint a normális komplexeknél a $4p^4$ és $4d^4$ elektronelrendeződés



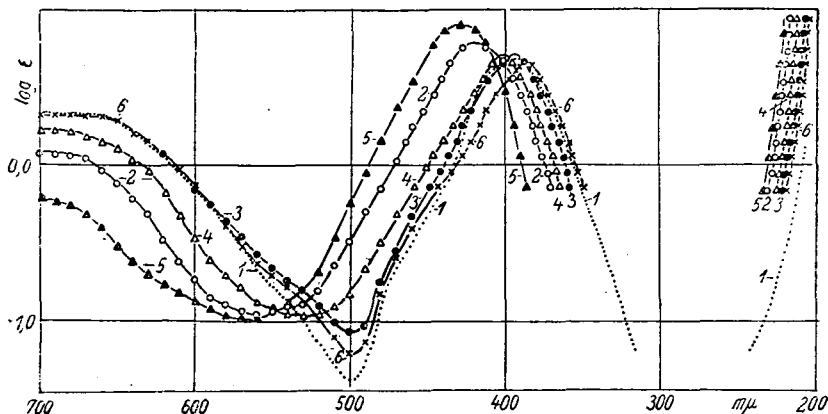
6. sz. ábra. 1: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. 2: 0.20 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 10.00 mol HNO_3 . 3: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. 4: 4.20 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. 5: 0.20 mol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

lehetséges (III). Hatos koordinációs számú valódi komplexeknél Pauling szerint d^4 , s^2 és p^6 lenne a normális elektroneloszlás. E helyett a nickelnél a $3d$ pálya foglalt volta miatt csak a $3s^2$, $4s^2$, $4p^6$ és $4d^2$ elektronelrendeződés lehetséges (IV). Ray (26) szerint a normális komplexek elektroneloszlása $4p^6$ és $4d^6$ lenne (V).

Ray szerint ha a koordinative kötő elektronok egy része belső pályára kerül, valódi komplexek keletkeznek (22, 27), míg ha azok a külső pályákon helyezkednek el, úgy kevésbé állandó normális komplexek állnak elő. Az utóbb említettekhez sorozhatjuk az általam vizsgált összes nickelkomplexeket (26), kivéve a $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ és $[\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$ komplexeket. Mágneses mérések alapján (28) feltehető, hogy a normális komplexeknél ion-ion, illetőleg ion-dipol kötés, vagy ennek átmeneti alakjai fordulnak elő, míg a valódi komplexeknél ez a koordinatív kötésbe megy át.

A quantummechanikai megfontolások alapján is igazolható Pauling-féle elektroneloszlást fogadva el, a valódi komplexeknél a négyes koordinációs szám a valószínűbb. A hatos koordinációs számú valódi komplexeknél ugyanis, a két trans helyzetben levő gyök gyengébben kötődik meg.

A mért extinkciós görbék hasonló szerkezete arra vall, hogy az említett komplexeknél az elektroneloszlás egyenlő és



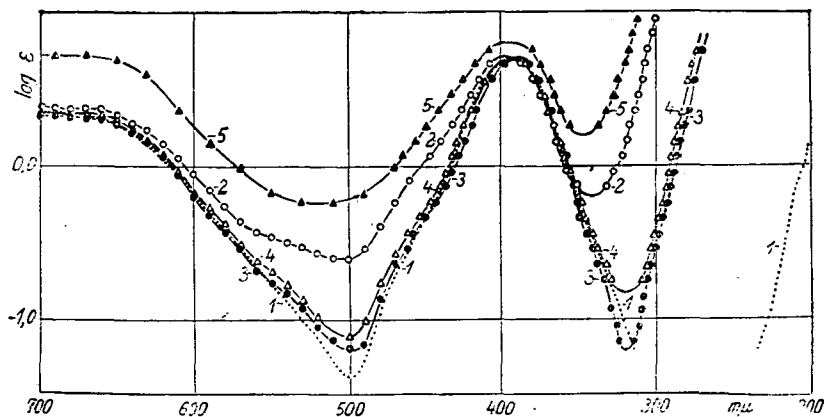
7. sz. ábra. 1: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. 2: 0.20 mol NiSO_4 + 15.00 mol H_2SO_4 . 3: 0.20 mol NiSO_4 + 5.00 mol H_2SO_4 . 4: 0.20 mol NiSO_4 + 12.50 mol H_2SO_4 . 5: 0.20 mol NiSO_4 + 17.70 mol H_2SO_4 . 6: 0.20 mol NiSO_4 + 2.50 mol H_2SO_4 .

hogy az extinkciós görbék ugyanazon mechanizmus szerint jönnek létre. Ha elfogadjuk a Pauling-féle modellt (I) és feltesszük, hogy a szomszédos molekulák zavarása folytán csak az első átmenet lehetséges, akkor a koordinatív kötő $3d^2$, $4s^2$ és $4p^4$ elektronoknak, továbbá a nickel saját $4d^8$ elektronjának egy-egy sáv (összesen 4 sáv) fog megfelelni. Ha a koordinatív kötő elektronoknak egy-egy átmenete csak lazítást és nem a koordinatív kötésnek felszakadását jelenti, akkor még egy disszociációs sáv is várható. Ehhez járul még a nickel-ionnak az elektronaffinitási sávja. Ennek a hat sávnak a relatív helyzetétől és magasságától függ az extinkciós görbe menete. Mivel az első sáv helyzete és magassága erősebben függ a komplex szerkezetétől, úgy az első sávot a koordinatív kötő $3d^2$, $4s^2$ és $4p^4$ elektronokhoz rendelhetjük. A második sáv a nickel-ion $3d^8$ elektronjához tartozik. E mellett szól, hogy a sáv min-

den normális komplexnél, kisebb derofmációktól eltekintve megtalálható. A görbeanalízis adatai szerint ez a sáv valószínűleg két sávból van összetéve. A sáv kis intenzitása arra valla, hogy tiltott átmenetek útján jön létre.

A színeképből levonható következtetések.

Ha az oldatban csak két komponens között áll fenn chemiai egyensúly, a különböző koncentrációkhoz tartozó el-



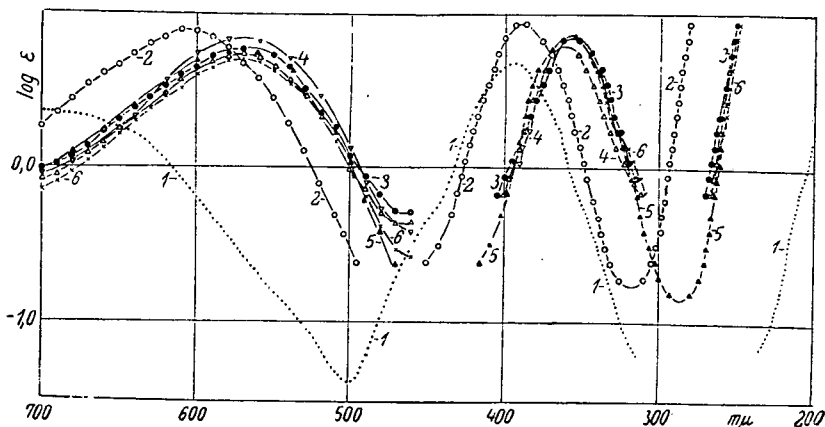
8. sz. ábra. 1: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. 2: 0.20 mol NiSO_4 + 0.50 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 3: 2.00 mol NiSO_4 + 0.01 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 4: 2.00 mol NiSO_4 + 0.10 mol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. 5: 0.20 mol NiCl_2 + 1.00 mol $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

nyelési görbék esetleges metszéspontja csak az esetben marad állandó, ha a két komplex görbéje a Starck hatás és az iondeformáció folytán nem deformálódik (29, 30). Ha kettőnél több egymással egyensúlyban levő chromofor van az oldatban, az esetleges metszéspontok helyzete változik.

A színekép változhat fokozatosan, vagy ugrásszerűen. Az előbbi a sávok fokozatos eltolódásában esetleg azok elszélesedésében, vagy élesebbé válásában, ϵ értékeinek fokozatos növekedésében, vagy csökkenésében nyilvánul meg. Ilyenkor új sáv nem alakul ki és a meglévő sem tűnik el (31, 32, 33, 34, 35). Oka a Starck hatás, ionpolarizáció, illetőleg deformáció, vagy fizikai hidrárburokban végbemenő változás lehet. A színekép ugrásszerű változásán az új sávok megjelenését, illetve a

régiek eltűnését értjük. Okai lehetnek a koordinációs övben lejátszódó változások: a chemiai hidrátburok megváltozása, a komplex képződés (33).

A nickelperchlorát vizes oldatban észlelt elnyelési színképe a teljesen hidratált nickelionnak tulajdonítható. Az összes eddigi megállapítások szerint (1, 5) a nickelion a hatos koordinációs szám szerint hidratál, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Az aquokomplex színét illetően a koordinatíve kötött vízmolekulák döntőek, míg



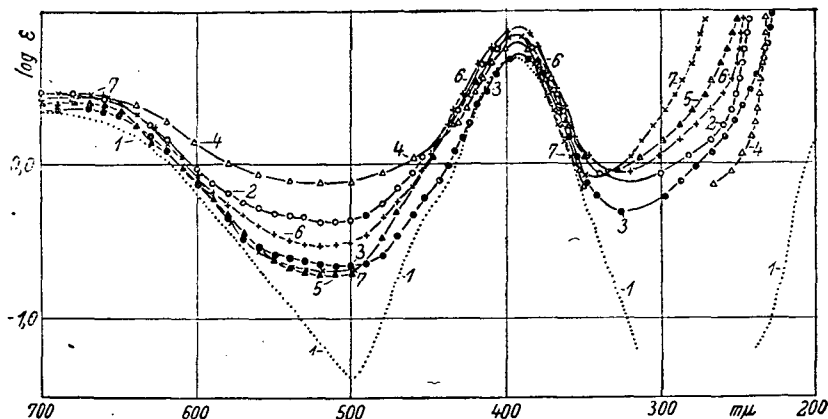
9. sz. ábra. 1: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. 2: 0.20 mol NiSO_4 + 2.00 mol NH_4OH . 3: 0.20 mol NiSO_4 + 10.00 mol NH_4OH . 4: 0.20 mol NiSO_4 + 7.50 mol NH_4OH . 5: 0.20 mol NiSO_4 + 5.00 mol NH_4OH . 6: 0.20 mol NiSO_4 + 12.50 mol NH_4OH .

a külső zónában levő vízmolekuláknak kisebb befolyásuk van (36).

A különböző töménységű nickelchlorid oldatok elnyelési színképére a Beer-féle törvény nem érvényes. Különösen nagy az eltérés a 4.5 mol nickelchlorid oldat elnyelési görbéjénél. A 660 μm -nál levő állandó metszéspont azt bizonyítja, hogy az aquokomplex $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ és egy másik chromofor, valószínűleg a $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ között egyensúly áll fenn. A 395 μm körüli maximum elszélesedését az iondeformáció is okozhatja (41).

Főlös chlorionok jelenlétében, függetlenül az oldatban levő kationtól (hidrogén vagy litium-ion), a színkép változását a chlorokomplex képződés okozza. Az általam fel nem vett infravörös területen új maximum alakul ki, míg az aquokomplex

sávjai eltűnnek (10). A második sáv 5.0 mol chlorion koncentrációtól kezdve a vörös felé tolódik el. A felszálló ág helyzete szintén lényegesen megváltozik. Közel állandó metszéspont csak kis és közepes chlorion koncentrációnál van, a színekép vörös felé eső részén. Ezek alapján valószínű, hogy a monokomplex $[\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ növekvő savkoncentrációnál fokozatosan megy át a közbülső $[\text{NiCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{1-}$ komplexen át a $[\text{NiCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ összetételű komplexbe és csak egészen tömény



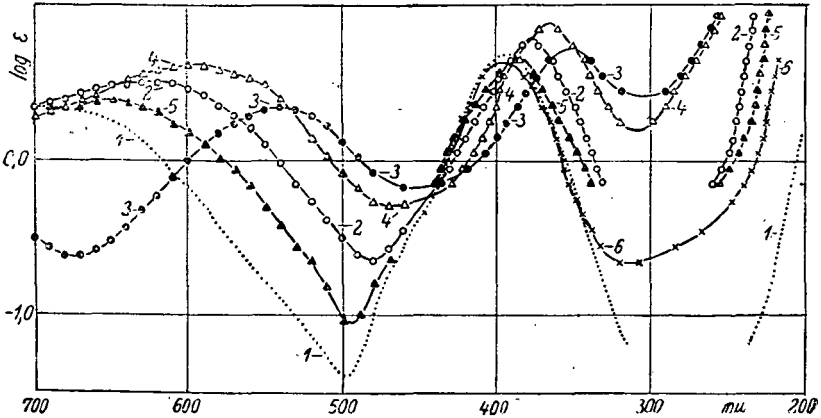
10. sz. ábra. 1: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. 2: 0.20 mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 5.00 mol CH_3COOH . 3: 0.75 mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. 4: 0.1956 mol $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$. 5: 0.20 mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 10.00 mol CH_3COOH . 6: 0.20 mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 7.50 mol CH_3COOH . 7: 0.15 mol $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ + 16.50 mol CH_3COOH .

sósav oldatban alakul ki a $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ összetételű komplex (4, 5) (3. sz. ábra).

A nickeljodid és nickelbromid színeképnél a viszonyok bonyolultabbak. A 300–400 $\text{m}\mu$ közötti színeképterületen a haloidion saját sávja elfedi a nickelion színeképét. A fotokémiai bomlás következtében létrejött kolloidális nickelhidroxid pedig elmosza a színekép sávjait. A fotokémiai bomlást a következő módon is ki lehet mutatni. Ha nickeljodid vizes oldatához keményítő oldatot adunk, úgy az kezdetben zöld színű, míg ultraibolya fény hatására néhány mp alatt megtörik, majd egészen sötétté válik a keletkezett jód-keményítő miatt. Hasonló a helyzet a nickelbromid esetében is. Káliumjodidot

cseppentve az oldathoz, átvilágítás után a felszabadult jódot miatt az oldat néhány mp alatt megkékül.

A nickelcianid oldat színe kétségtelenül úgynevezett behatolási, vagy valódi komplex $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ keletkezéséből bizonyítja. Az egészen új típusú színkép keletkezését a koordinatív kötés kialakulása, így a $3d^2$, $4s^2$ és $4p^4$ elektronoknak a fényelnyelésben való lényeges szerepére vezethetjük vissza. E mellett a nickel saját $3d^8$ elektronjainak a fényelnyelése hátterbe szorul.



11. sz. ábra. 1: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. 2: 0.20 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ + 0.25 mol En. 3: 0.20 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$, 2.32 mol En. 4: 0.20 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ + 0.50 mol En. 5: 0.20 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ + 0.10 mol En. 6: 2.00 mol $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ + 0.10 mol En.

A nickelrodanid oldatok esetén már sokkal bonyolultabbak a viszonyok. A nickelion nagy feleslege esetén $[\text{Ni}(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ komplex, míg a rodanion feleslege mellett a koordinatív telített $[\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$ komplex keletkezik. A komplex képződését nagyon valószínűvé teszi a 600–700 μm közötti színképterületen fellépő erős változás. A nickelion saját sávja 395 μm -nál itt is megvan.

Az elnyelési színképnek tömény kénsavas oldatban megfigyelt erős elváltozását dehidratációnak és komplexképzésnek kell tulajdonítanunk. Mivel a vízmentes nickelsónak és a nickelsulfát tömény kénsavas oldatának a színe ugyanaz, azért Ley (11) a tömény kénsavas oldat színképét a vízmentes

nickelsulfátnak tulajdonítja. Valószínűbb, hogy a nickelsulfát-
semleges molekula mellett a $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ komplex is szerepet
játsszik az oldat fényelnyelésében. A nickelsulfátnak tömény
kénsavban való csekély oldhatósága a sulfátokomplex nagyobb
koncentrációban való képződése ellen szól. Ma még felderítet-
len, hogy a vízmentes só, vagy a sulfato komplex képződése
közvetlenül vagy közbülső termékeken keresztül történik-e.
Mivel a különböző töménységű kénsav oldatokhoz tartozó el-
nyelési görbéknek nincs állandó metszéspontjuk, kettőnél több,
különböző összetételű chromofor van jelen az oldatban.
Körülbelül 5.0 mol kénsav koncentrációig valószínűleg
 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightleftharpoons [\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ egyensúly áll fenn. Körülbelül
10.0 mol kénsav koncentrációnál kezdődik a koordinátive telí-
tett komplex $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ képződése. Az első lépésben kiala-
kuló monokomplex $[\text{NiSO}_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ egyensúlyban van a koordi-
native telített $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ komplexel (37, 34).

A víztartalmú nickelammin komplexek izolálhatók is (39).
Ejerrum (40) a nickelammin és nicketilendiamin komplexek
képződését vizsgálva mind a hat ammin, illetőleg mind a há-
rom etilendiamin komplexnek a látható területen megállapí-
totta az elnyelési görbéjét. Miután az egyes komplexek disszo-
ciációs egyensúlyi állandói csak a Ejerrum által használt kon-
centrációk mellett érvényesek, állandóit nem használhattam
fel saját adataim kiszámítására. Valószínű, hogy a híg, illető-
leg tömény etilendiamin oldatban mért görbe a $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4\text{En}]^{2+}$
illetőleg $[\text{Ni}(\text{En})_3]^{2+}$ komplexekhez tartozik, míg a tömény
ammonia oldatban talált görbe a $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ komplex határ-
görbéje.

A nickelformiát és nickelacetát esetén számolni kell azok
hidrolizisével. Ehhez járul a fotolízis. A nickelformiátnál a
görbe erősebb ellaposodását az okozhatja, hogy fény hatására
a hangyasav elbomlik: $\text{HCOOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$. Ugyanekkor
megfelelő mennyiségű bázikus só esetleg kolloidális nickel-
hidroxid keletkezik. E miatt fellép a Rayleigh-féle szórás és a
sávok elmosódnak.

Nitrát oldatban létre jövő aránylag kis mértékű színekép-
változást valószínűleg nem komplexképződéssel, hanem ion-
deformációval, illetőleg a fizikai hidrátburok változásával ma-
gyarázhatjuk meg.

Az elnyelési színeképeknek a tiosulfat oldatokban megfigyelt változása komplexképzésnek tulajdonítható. Ezek a következő összetételűek lehetnek: $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_4]$, illetőleg $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{H}_2\text{O})_2]$ és $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$, illetőleg $[\text{Ni}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$. Hasonló összetételűek lesznek a ditionato komplexek is.

Egy adott hullámhossznál az extinkció koefficiensek az anionok koncentraciójának egyik hatványával sem változnak arányosan. Ennek az oka, hogy a színekép ugyanazon helyén több komplex absorbeál. Így ez a módszer nem elegendő (32) a chromoforok szerkezetének felderítésére. E célból más nem optikai módszert is alkalmazni kell. Ilyen irányú vizsgálatok az intézetben folyamatban vannak.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von NiCl_2 , NiJ_2 , NiBr_2 , $\text{Ni}(\text{CN})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, NiSO_4 , NiS_2O_3 , NiS_2O_6 , $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, NiEn_3 in verschiedenen konzentrierten Salz- und Säuerlösungen bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 μ genau ausgemessen. Die von der Konzentration unabhängige Extinktionskurve von $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ diente als Bezugskurve.

Bei grossem Überschusse an komplexbildenden Anionen bilden sich die koordinativ gesättigten Komplexe: $[\text{NiX}_4]^{2-}$. In gesättigten NiCl_2 , $\text{Ni}(\text{SCN})_2$, NiPr_2 , NiJ_2 Lösungen ist das neutrale Molekül NiX_2 anwesend. Nach der Analyse der Extinktionskurven konnten einstweilen nur die Kurven der gesättigten Komplexe $[\text{NiX}_4]^{2-}$ festgestellt werden. Die Bezugskurve gehört dem vollständig hydratisierten Nickelion: $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ zu.

Bei den nach der Koordinationszahl vier aufgebauten Komplexen werden vier Liganden in einer Ebene angeordnet.

Die untersuchten Nickelkomplexe gehören mit Ausnahme der Ionen $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Ni}(\text{SCN})_4]^{2-}$ zu den normalen Komplexen, bei welchen laut den magnetischen Messungsergebnissen eher eine heteropolare bzw. eine Ion-Dipolbindung als eine koordinative Bindung angenommen werden kann. Die Lichtabsorption der Komplexe spricht hingegen für eine koordinative Bindung der Liganden. Dieser Widerspruch kann jedoch beseitigt werden, wenn man annimmt, dass die Bindungs-

elektronen nicht ständig, sondern nur eine kurze Zeit an den $3d^2$, $4s^2$ und $4p^4$ -Schalen verweilen. Dafür spricht auch die kleine Intensität der betreffenden Absorptionsbanden.

In der Lichtabsorption der untersuchten Komplexe können die koordinativen Bindungselektronen $3d^2$, $4s^2$ und $4p^4$, weiterhin auch die eigenen Elektronen $3d^8$ des Nickelions beteiligt sein. Dazu kommt noch die selektive Absorption der Liganden. Da die Lage und Höhe der ersten Bande stärker von der Konstitution der Komplexe abhängt, wird sie dem Übergang der Bindungselektronen zukommen. Die zweite Bande sollte dem Nickelion zugehören. Der aufsteigende Ast in der Gegend von $200m\mu$ vereinigt die Dissotiationsbanden.

*

Dolgozatomat a m. kir. Horthy Miklós Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem.

A tanítvány legmélyebb tiszteletével és hálájával mondok köszönetet e helyen is az intézet igazgatójának, dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak, hogy e kérdésre figyelmemet felhívta állandó irányításával és támogatásával dolgozatom elkészítését lehetővé tette.

Szeged, 1942 május hó.

Irodalom.

1. Csokán P.: Acta chem. mineral. physic. Univ. Segediensis 6 (1938) 289.
2. Hegedüs L.: Acta chem. mineral. physic. Univ. Segediensis 7 (1939) 7.
3. Gyulai L.: Acta chem. mineral. physic. Univ. Segediensis. 5 (1937) 210.
4. Kiss A., Boér P. és Gerendás M.: Acta chem. mineral. physic. Univ. Segediensis. 4 (1935) 259.
5. Kiss Á. és Csokán P.: Z. anorg. allg. Chem. 245 (1941) 355.
6. E. Müller: Ann. Physik 12 (1903) 767.
7. G. Poma: Gazz. Chim. Ital. 40. (1910) 176.
8. K. Schäfer: Z. wiss. Photogr. 8 (1910) 232.
9. F. G. Donnan: Z. physik. Chem. 53 (1905) 317.
10. R. A. Huston és A. B. Brown: Proc. Roy. Soc. London. 31 (1912) 538.

11. *H. Ley*: Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927) 377.
12. *Kiss Á. és Gerendás M.*: Acta chem. mineral. phys. Univ. Segediensis 4 (1935) 272.
13. *Kiss Á. és Gerendás M.*: Acta chem. mineral. phys. Univ. Segediensis 5 (1937) 153.
14. *H. Fromherz és W. Mentschik*: Z. physik. Chem. (B) 3 (1929). 1
15. *L. Vanino*: Handbuch präp. Chem. Ferdinand Enke Stuttgart 1921 I. 634.
16. *Th. Drisch*: Z. Physik 40 (1927) 214.
17. *R. Samul*: Z. Physik 70 (1931) 43.
18. *Koczkás I.*: Z. Physik 59 (1930) 278.
19. *H. Ley és W. Heydrink*: Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 289.
20. *J. D. Smidt*: Chemistry and atomic structure, London 1924.
21. *E. C. Stoner*: Philos. Mag. J. S. (6) 48 (1924) 719.
22. *P. Ray*: Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928) 189.
23. *R. Pauling*: J. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 988.
24. *L. Pauling*: J. Amer. chem. Soc. 53 (1931) 39.
25. *H. J. Emeleus és J. S. Anderson*: Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Julius Springer Berlin 1940
26. *P. Ray*: Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928) 189.
27. *Klemm, H. Jakobi és H. Tilk*: Z. anorg. allg. chem. 201 (1931) 1.
28. *W. Klemm*: Z. angew. chem. 44 (1931) 250.
29. *F. Weigert*: Ber. deutsch. chem. Ges. 49 (1916) 1494.
30. *F. Weigert*: Optische Methoden der Chemie Akad. Verlagsges. Leipzig. 1927.
31. *G. Kortüm*: Z. Physik. Chem. (B) 33 (1936) 243.
32. *Kiss Á.*: Acta chem. mineral. phys. Univ. Segediensis 6 (1937) 101.
33. *Kiss Á.*: Magyar chem. folyóirat 42 (1936) 185.
34. *H. Halban és J. Eisenbrand*: Z. physik. Chem. (A) 132 (1925) 140.
35. *G. Kortüm*: Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 317.
36. *H. Ley*: Z. anorg. allg. chem. 169 (1927) 378.
37. *H. Brintzinger*: Z. anorg. allg. Chem. 221 (1934) 21.
38. *Kiss Á.*: Z. anorg. allg. Chem. 226 (1935) 141.
39. *Kotsis J. E.*: Magyar chem. folyóirat 34 (1928) 33, 217.
40. *J. Bjerrum*: Metal ammine formation in aqueous solution. Copenhagen 1941.
41. *G. Jander és H. Möhr*: Z. physik. Chemie 190 (1924) 81.