

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

---

## Uranil sók fényelnyeléséről.

Irta: *Nyíri Gabriella.*

### *Bevezetés.*

Nehéz fémek szerves sóinak vizsgálatánál a közel múltban az adódott (1, 2, 3), hogy az uranilgyök komplexképző hajlandósága, hasonlít a Fe-, Co-, Ni-, Cu-ionokéhoz. Mint-hogy a vas-csoport elemeinek és a réznek komplexképzését, színképelemző módszerrel már ismételten vizsgálták (4, 5, 6, 7, 8) célszerűnek látszott, az uranilgyöknek anorganikus ionokkal szemben való viselkedését is tanulmány tárgyává tenni.

Dolgozatom célja, annak megállapítása, hogy az el-  
elnyelési színkép alapján kimutatható-e az uranilgyök komplexképzése elektrolit oldatokban.

### *Kísérleti eljárás mód.*

Az elnyelési görbéket a színkép látható részében a Schmidt és Haensch-féle König—Martens spektrálfotométerrel, az ultraibolya területen a Zeiss-féle „Spektrograf für Chemiker“ jelzésű készülék segítségével vettem fel. Minthogy az uranil vegyületek elnyelési görbéinek 500 és 400  $m\mu$  között finom szerkezetük van, ezen a területen minden sónál Rutherford prizmás felvételt is készítettem. A kísérleti eljárás módot illetőleg, előbbi dolgozatokra utalok (9, 10).

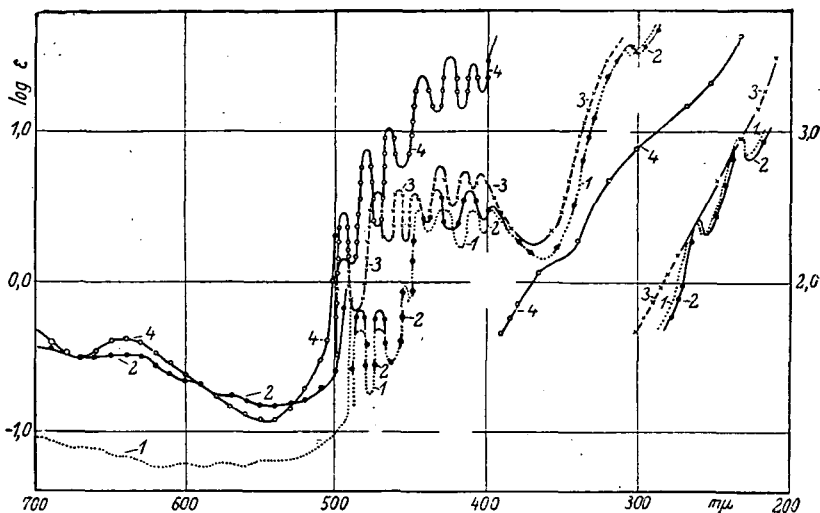
A vizsgálatokhoz részben Merck, részben Schuchard-féle pro anal, illetve reinst jelzésű, nátriummentes uranilacetátot, uranilchloridot, uranilnitrátot és uranilsulfátot használtam. Míg az uranilrodanidot (11) és uraniloxallátot (12), magam állítottam elő. A savak koncentrációját titrimetrikus úton, míg az oldatok urán tartalmát elektroanalizissel határoztam meg (13).

### Kísérleti adatok ismertetése.

A moláris extinkció ( $\epsilon$ ) értékét egy adott hullámhossz ( $\lambda$ ) 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,  $c$  a fényt elnyelő oldott anyag moláris koncentrációja.



1. sz. ábra. 1: 0.9923 mol.  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ . 2: 1.00 mol.  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$  + 2.23 mol.  $\text{HClO}_4$ . 3: 0.0903 mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ . 4: 1.00 mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$  + 10.00 mol.  $\text{HCl}$ .

A  $\log \epsilon$  és  $\lambda$   $\mu\text{m}$  értékeivel meghatározott elnyelési görbéket, az 1—5. ábrán adom meg. Áttekinthetőség céljából mindenik sónál csak két görbét közlök. A sávok eltolódására és intenzitásváltozására, az I. sz. táblázat adatai nyújtanak felvilágosítást.

Az alapgörbétől választott 0.9923 mol uranilperchlorát elnyelési színe (1. ábra, 1. görbe), 700 és 500  $\mu\text{m}$  között, több lapos, igen alacsony sávból olvad össze. 500  $\mu\text{m}$ -tól kezdve, a görbe igen meredeken emelkedik és 500 és 400  $\mu\text{m}$  között hét éles maximuma van (1. sz. táblázat, 1.) A 360 és 200  $\mu\text{m}$  közötti felszálló ágban, három maximumot találtam.

## 1. sz. táblázat.

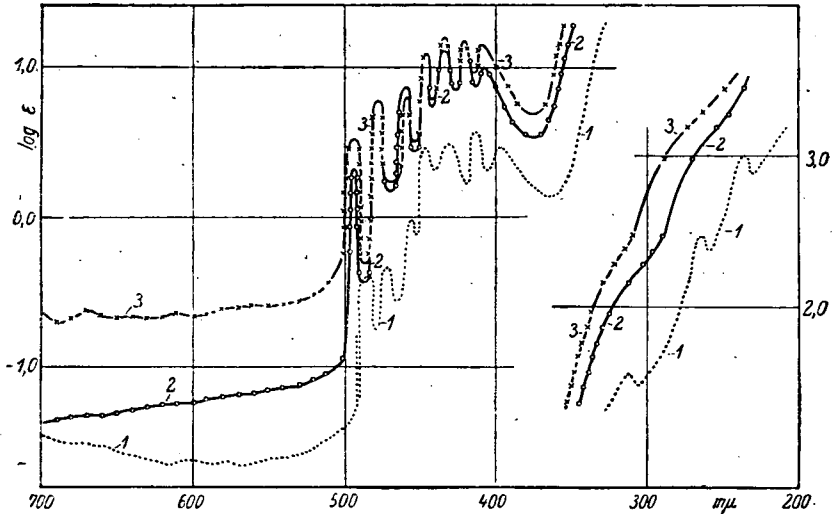
No	1	2	3	4	5	6	7
1.	484 -1.685	470 -1.702	454 -1.964	445 0.503	430 0.503	— —	— —
2.	— —	— —	454 -1.964	445 0.503	430 0.503	410 0.581	394 0.484
3.	484 -1.802	471 -1.780	455 -1.986	446 0.604	432 0.625	— —	— —
4.	— —	— —	451 -1.986	446 0.604	432 0.625	410 0.634	394 0.489
5.	492 0.142	471 0.503	458 0.602	439 0.564	430 0.702	414 0.734	404 0.726
6.	492 0.165	472 0.594	458 0.602	440 0.664	428 0.748	415 0.789	404 0.758
7.	494 0.584	478 0.876	463 1.004	440 1.326	428 1.308	— —	404 1.268
8.	494 0.586	478 0.992	463 1.186	440 1.364	423 1.452	— —	408 1.401
9.	494 0.586	478 1.082	463 1.082	440 1.382	423 1.463	— —	410 1.445
10.	494 0.452	480 0.885	465 1.013	— —	— —	— —	— —
11.	495 0.662	478 1.123	464 1.104	444 1.400	426 1.501	— —	412 1.482
12.	492 0.321	476 0.752	458 0.861	446 0.954	430 1.102	414 1.181	— —
13.	— —	475 0.762	456 0.864	446 0.961	430 1.101	412 1.192	401 1.063
14.	492 0.492	476 0.801	457 0.864	446 0.985	432 1.100	416 1.163	406 1.100
15.	493 0.523	477 0.824	458 0.881	446 1.102	433 1.174	418 1.262	408 1.166

## I. sz. táblázat (folytatás).

No	1	2	3	4	5	6	7
16.	495 0.542	477 0.846	460 0.892	447 1.124	434 1.182	418 1.296	408 1.183
17.	488 -1.864	472 0.292	449 0.761	427 1.004	— —	— —	— —
18.	— —	471 0.382	448 0.763	427 1.004	412 1.082	402 1.074	— —
19.	490 0.042	472 0.712	453 0.982	432 1.193	— —	— —	— —
20.	— —	— —	— —	— —	417 1.222	403 1.143	— —
21.	476 0.762	462 0.964	447 1.163	433 1.272	417 1.324	405 1.265	— —
22.	471 0.491	461 0.583	445 0.892	432 1.004	415 0.985	404 0.986	— —
23.	471 0.392	457 0.375	442 0.302	428 0.405	418 0.581	— —	— —
24.	465 1.092	452 1.191	440 1.203	428 1.162	418 1.112	408 0.964	396 0.865

1: 0.9923 mol.  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ , 2: 0.10 mol.  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ , 3: 1.00 mol.  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 + 2.23$  mol.  $\text{HClO}_4$ , 4: 0.10 mol.  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 + 2.23$  mol.  $\text{HClO}_4$ , 5: 0.0903 mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2$ , 6: 0.10 mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 1.00$  mol.  $\text{HCl}$ , 7: 0.100 mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 5.00$  mol.  $\text{HCl}$ , 8: 0.10 mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 7.5$  mol.  $\text{HCl}$ , 9: 0.10 mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 10.00$  mol.  $\text{HCl}$ , 10: 1.00 mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 10.00$  mol.  $\text{HCl}$ , 11: 0.10 mol.  $\text{UO}_2\text{Cl}_2 + 12.4$  mol.  $\text{HCl}$ , 12: 0.50 mol.  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , 13: 0.10 mol.  $\text{UO}_2\text{SO}_4$ , 14: 0.10 mol.  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + 5.00$  mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 15: 0.10 mol.  $\text{UO}_2(\text{SO}_4) + 10.00$  mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 16: 0.10 mol.  $\text{UO}_2\text{SO}_4 + 12.5$  mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 17: 1.00 mol.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , 18: 0.10 mol.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , 19: 1.00 mol.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 10.00$  mol.  $\text{HNO}_3$ , 20: 0.10 mol.  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 10.00$  mol.  $\text{HNO}_3$ , 21: 0.05 mol.  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , 22: 0.05 mol.  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 10.00$  mol.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 23: 0.377 mol.  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 24: 0.0409 mol.  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 + 1.30$  mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Első sor  $\lambda$ , második sor  $\log \varepsilon$ .

Az oldatot tízszeresére hígítva, a színekép változatlan marad (1. sz. táblázat, 2). 2.23 mol perchlorsav hozzáadására is, csak a látható színekép területén emelkedik jelentékenyebb mértékben a görbe (1. ábra, 2. görbe.) A felszálló ág 360 és 200  $m\mu$  között a vizes oldathoz képest, körülbelül 4  $m\mu$ -al az ibolya felé tolódik el. Az uranilperchlorát híg vizes oldatának elnyelési színeképét, mint alapgörbét, minden rajzon pontozva tüntettem fel. Az összes megvizsgált oldatoknál észlelhető el-

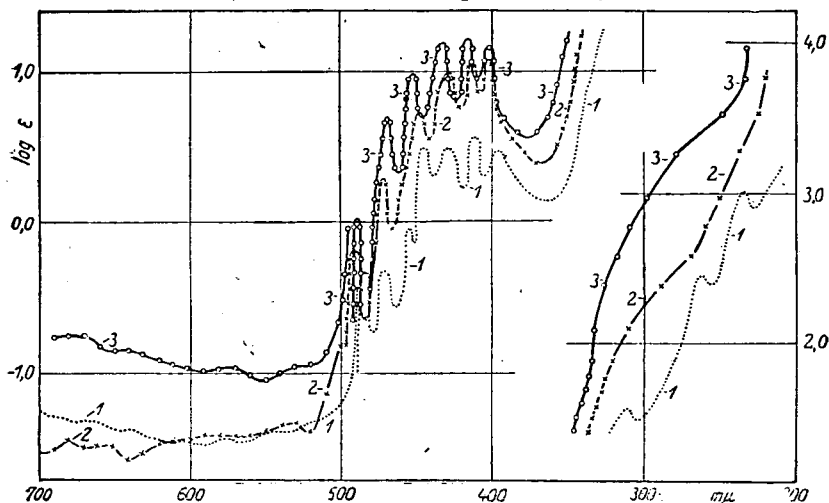


2. sz. ábra. 1: 0.9923 mol.  $UO_2(ClO_4)_2$ . 2: 0.50 mol.  $UO_2SO_4$ .  
0.10 mol  $UO_2SO_4$  + 10.00 mol.  $H_2SO_4$ .

téréseket, ennek külön megemlítése nélkül, erre vontakoztatva ismertetem.

Az uranilchlorid vizes oldatának színeképét, a só kicsiny oldékonysága miatt, 500 és 700  $m\mu$  között nem tudtam felvenni. A 0.0903 mol uranilchlorid elnyelési görbéjének sávjait (1. ábra, 3. görbe), az alapszíneképhez viszonyítva, a vörös felé tolnak el és extinkciójuk nő. A 360  $m\mu$ -nál kezdődő felszálló ág kis maximumai, már híg vizes oldatban is eltűnnek. 10.00 mol sósavban, a színekép látható területén, az alapgörbétől eltérő színeképet kapunk (1. ábra, 4. görbe). 644  $m\mu$ -nál jól látható széles sáv van a görbében. Az 500 és 400  $m\mu$  közötti részen, egy sáv eltűnik (1. sz. táblázat, 7—11). A

többi sáv, a vörös felé eltolódva megnövekedett  $\varepsilon$  értékkel, igen élesen jelenik meg. A  $400\text{ m}\mu$ -nál kezdődő felszálló ág lefutását, a legvékonyabb mikroküvetttel is csak  $230\text{ m}\mu$ -ig tudtam felvenni.  $0.0903\text{ mol}$  uranilchlorid +  $10.9\text{ mol}$  litiumchlorid és  $0.0903\text{ mol}$  uranilchlorid +  $5.0\text{ mol}$  kalciumchlorid oldatának elnyelési görbéjében,  $500$  és  $400\text{ m}\mu$  közötti területen a finom szerkezet megmarad, de a sávok a vörös felé tolódnak el és  $\varepsilon$  értéke lényegesen nő.  $\varepsilon$  értékének növekedése



3. sz. ábra. 1:  $0.9923\text{ mol. UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ . 2:  $1.00\text{ mol. UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . 3:  $1.00\text{ mol. UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 10.00\text{ mol. HNO}_3$ .

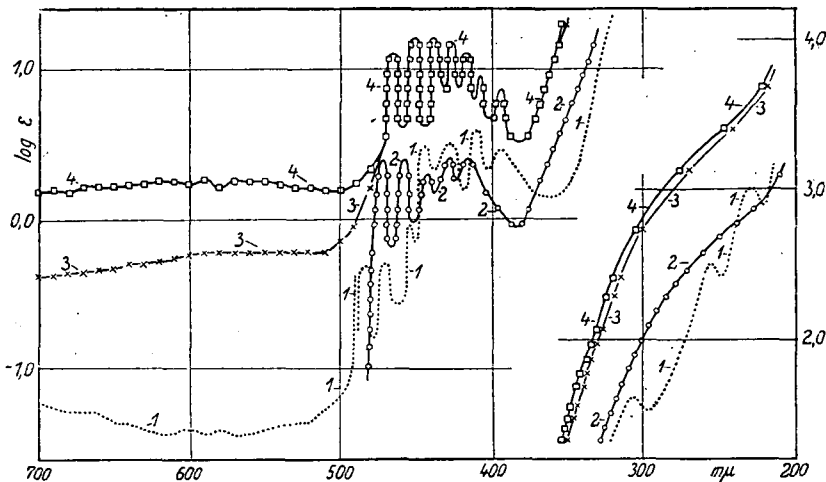
lényegesen nagyobb litiumchlorid, mint kalciumchlorid jelenlétében.

A  $0.50\text{ mol}$  uranilsulfát vizes oldatának színeképében,  $500$  és  $400\text{ m}\mu$  között a sávok igen élesek (2. ábra, 2. görbe). Az alapszínképhez viszonyítva, ez a rész mintegy  $10\text{ m}\mu$ -al, míg a felszálló ág átlagosan  $40\text{ m}\mu$ -al tolódik el a vörös felé.  $10.00\text{ mol}$  kénsav jelenlétében, a látható területen az uranilsulfát fényelnyelése több mint tízszeresére nő (2. ábra, 3. görbe). Az  $500$  és  $200\text{ m}\mu$  közötti területen, a híg vizes oldalhoz képest nem nagy a változás (I. sz. táblázat, 12—16).

Az  $1.00\text{ mol}$  uranilnitrát oldat elnyelési görbéje, a látható színeképterület egy részén az alapgörbe alatt fut (3. ábra,

2. görbe). A 455  $m\mu$ -os sáv hányzik, míg a többi kevésbé eltolódott (1. sz. táblázat (17)).  $\epsilon$  maximális értéke, nagyobb, mint az uranilperchlorátnál. 10.00 mol salétromsav oldatban (3. ábra, 3. görbe), a sávok élesebbek és a vörös felé tolódnak el (1. sz. táblázat, 19). 340  $m\mu$ -tól kezdve, zavar a nitrát ion saját fényelnyelése (14).

0.041 mol uranilhidroxidnak, 1.30 mol ammoniumkarbonát oldatban, az eddig tárgyaltaktól eltérő színeke. van (4.



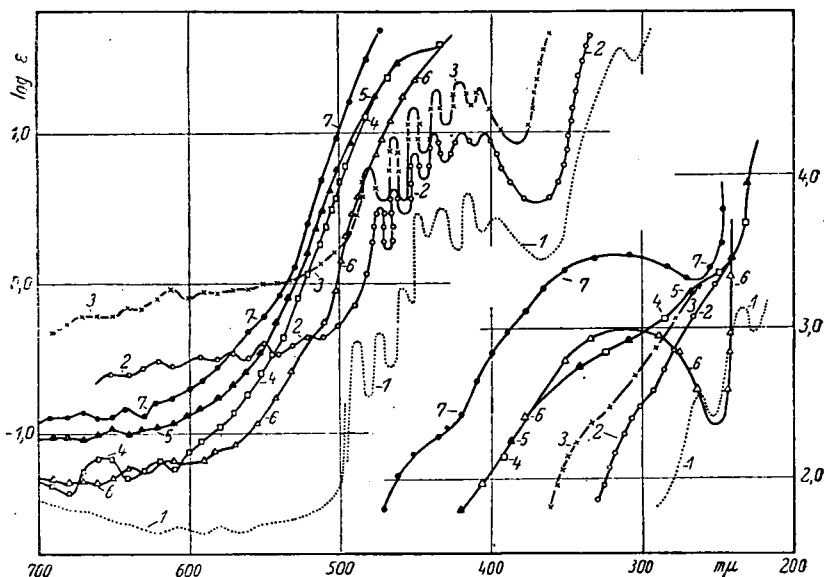
4. sz. ábra. 1: 0.9923 mol.  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ . 2: 0.347 mol.  $\text{UO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ . 3: 0.0409 mol.  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 + 1.00$  mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . 4: 0.0409 mol.  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 + 1.30$  mol.  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

ábra, 4. görbe). A színekép látható területén, az extinkció körülbelül a százszorosára emelkedett és függ az ammoniumkarbonát koncentrációjától. 500 és 400  $m\mu$  közötti sávrendszer összeszűkül és a sávok közel egyforma magasságban és egymástól közel egyforma távolságra (10–12  $m\mu$ ) jelennek meg. (1. sz. táblázat, 24). A felszálló ág síma lefutású és erősen a vörös felé tolódik el. Helyzete az ammoniumkarbonát koncentrációjának változtatásával, alig változik (4. ábra, 3. görbe).

Az 0.050 mol uranilacetát vizes oldatának színeke 700 és 500  $m\mu$  között, a szerkezet változása nélkül emelkedik (5. ábra, 2. görbe). 500 és 400  $m\mu$  között csak hat sávot találtam, kissé a vörös felé eltolódva és kissé elmosódva. 10.0 mol

ecetsavban a felszálló ág szerkezete eltűnik. 340  $m\mu$  körül egy mellékmaximum beolvadását észlelhetjük (5. ábra, 3. görbe). A színekép látható területén  $\epsilon$  értéke emelkedik. A finom szerkezetű rész sávjai pedig kiélesednek.

Az uraniloxalát színeképét a só kicsiny oldékonysága miatt (15), csak 480  $m\mu$ -tól kezdve tudtam felvenni (4. ábra, 2. görbe). 0.377 mol oldat színeképében 480 és 400  $m\mu$  között, öt éles maximumot találtam. Ezek a sávok mintegy 22  $m\mu$ -al



5. sz. ábra. 1: 0.9923 mol.  $UO_2(ClO_4)_2$ , 2: 0.05 mol.  $UO_2(CH_3COO)_2$ , 3: 0.05 mol.  $UO_2(CH_3COO)_2$  + 10.00 mol.  $CH_3COOH$ , 4: 0.10 mol.  $UO_2(ClO_4)_2$  + 1.00 mol.  $Na_2SO_3$ , 5: 0.10 mol.  $UO_2(ClO_4)_2$  + 1.77 mol.  $Na_2SO_3$ , 6: 0.10  $UO_2(SCN)_2$ , 7: 0.10 mol.  $UO_2(SCN)_2$  + 6.00 mol.  $KSCN$ .

a vörös felé tolódtak el és az extinkció értéke, a második háromas sávcsoporténál alacsonyabb (1. sz. táblázat, 23). A felszálló ág szintén a vörös felé tolódik, de 250  $m\mu$  körül metszi az alapszíneképet.

Az 0.10 mol uranilrodanid oldat színeképe (5. ábra, 6. görbe), 560 és 700  $m\mu$  körül hasonlít az alapszíneképéhez, de az extinkció értékek magasabbak. A 600 és 500  $m\mu$  közötti színeképrész több sáv összeolvadásából jött létre. 500 és 400  $m\mu$  közötti területen a finom szerkezet teljesen eltűnik és 310



$m\mu$  körül egy új éles maximum jelenik meg. 254  $m\mu$ -nál a minimum mélyebben van, mint az alapgörbénél. Az 1.25 mol uranilrodanid oldat színe, az előbb ismertetettől lényegesen eltér. 420  $m\mu$  alatt az erős extinkció miatt, a görbét még mikrokvettákkal sem tudtam felvenni. Az 0.10 mol uranilrodanid + 1.00 mol káliumrodanid oldat görbéje, a híg és tömény uranilrodanid görbéje között fut. Alakja, eltekintve a 600 és 700  $m\mu$  közötti kis maximumok eltolódásától, megegyezik a híg vizes oldat görbéjével. 6.0 mol káliumrodanid oldatban (5. ábra, 7. görbe), hasonló alakú görbét kapunk. A 310  $m\mu$  körüli sáv helye alig változik, de a minimum a 250  $m\mu$ -nál kezdődő felszálló ágának a vörös felé való eltolódása miatt laposabb lesz.

Az 0.10 mol uranilperchlorát + 1.00 mol nátriumsulfít görbéjében (5. ábra, 4. görbe), 656  $m\mu$ -nál egy kis extinkciójú, de jól látható sáv van. Innen kezdve 200  $m\mu$ -ig a görbe csaknem szerkezet nélkül fut, de alakjából látszik, hogy több sáv egybeolvadásából keletkezett. 1.77 mol nátriumsulfít oldatban, változás csak a látható színterületen van (5. ábra, 5. görbe). Az extinkció értéke nő és a 656  $m\mu$ -nál lévő sáv elmosódik.

Hasonlóképpen szerkezet nélküli görbéje van a 0.08 mol uranilsulfát + 1.10 mol káliumcianid oldatának is.

Az 0.10 mol uranilperchlorát + 1.00 mol nátriumbromid oldatának színe, 500 és 700  $m\mu$  között több éles maximum van. 500 és 400  $m\mu$  között a finom szerkezet annyira elmosódott (16), hogy azt felvenni nem tudtam. A 300  $m\mu$  körüli felszálló ágban új maximum alakul ki. Az átvilágított oldatból bróm válik ki, ami a görbe pontos felvételét lehetlenné teszi.

#### *A színek keletkezése.*

Egy komplexvegyület elnyelési görbéjének létrehozásában, résztvehetnek a központiion, vagy atom saját elektronjainak, a koordinatív kötések elektronoknak és a koordinált részek saját elektronjainak átmenetei (17). Az elnyelési színeknek a látható és az ultraibolya területén lévő sávjai, elektronátmenetektől származnak. Ezekhez járulhat a mole-

kula egyes részeinek rezgési energiája is. Ilyenkor az egyes sávoknak finom szerkezete is lehet.

Kondenzált rendszerekben a molekulák közelsége folytán, a lehetséges elektronátmenetek közül, csak az elsők jöhetnek létre. Az ennek megfelelő sávok, a környező molekulák elektromos erőtere miatt (Starck hatás), erősen elszélesedve, eltorzítva jelennek meg (18, 19). Ha a komplexek koordinative kötött gyökei, a központi atomok elektronpályáit védik, úgy ezen elektronok átmeneteinek éles sávok felelnek meg.

A színeképnek az oldat töményítésekor észlelt, vagy az oldatban jelenlevő idegen ionok hatására bekövetkező változása lehet a sáveltolódás, vagy elszélesedés (folytonos változás), vagy pedig a híg oldatban már meglevő sávok egyeseknek az eltűnése, illetőleg új sávok kialakulása (20, 21, 22) ug-rásszerű változás.

A színekép folytonos változásának okát, az ionok egymásra gyakorolt hatásában kereshetjük. Híg vizes oldatban a só teljesen szétesik ionjaira. Az oldószerül használt dipol tulajdonságú vízzel a keletkező ionok hidratálódnak. Ezenkívül, minden ion körül, az ellentétes töltésű ionokból álló ionfelhő alakul ki. Amíg az ionok koncentrációja nem nagy, azaz amíg az ionok egymástól eléggé távol vannak, ez az ionfelhő, a hidratált ion szerkezetében lényeges változást nem hoz létre. Magasabb koncentrációnál, az ellentétes töltésű ionok annyira közel kerülhetnek a központi ionhoz, hogy annak külső, úgynevezett fizikai hidrát burkát összepréselik. Az elnyelési színekép, ezt a folyamatot már rendszerint megérzi. A színekép folytonos változását, a fizikai hidrát burok megváltozásával szoktuk magyarázni (21, 23).

Az ionerősség további növelésekor, a koordinációs övben megkötött oldószer molekulák kötése fellazul, majd egyes oldószer molekulák helyébe, ellentétes töltésű ionok lépnek. Ez a folyamat egy bizonyos ionkoncentrációnál indul meg és attól kezdve addig folytatódik, míg minden oldószer molekula nem helyettesítődik. Ilyenkor a koordinative kötő elektronok átmenetéhez rendelt sávok, igen erős átalakulást szenvednek. Ezeket a változásokat, amelyek tehát szintén

folytonosan mennek végbe, de a régi sávok eltűnéséhez, illetőleg új sávok kialakulásához vezetnek, nevezzük a színekép ugrásszerű változásainak.

Az urán atomnak legkülső, a fényelnyelésben szerepet játszó elektronjainak az elrendezése (24) a következő:  $6s^2$ ,  $6p^6$ ,  $6d^4$ ,  $7s^2$ . A hatértékű uránionnál, hiányzanak a  $6d^4$  és  $7s^2$  elektronok.

Ha a hatértékű uránion, transzhelyzetben két oxigén atomot egyes kötéssel koordinatív megköt, úgy a koordinatív kötő elektronok pótolják a  $6d^4$  elektronokat. Az atomkötés megmagyarázza, az uranilgyöknek igen nagy állandóságát.

A rácsszerkezeti vizsgálatok és az elnyelési színekép szerkezete alapján (25), az uranilgyökben a három atom lineáris elrendezésű. A Raman és infravörös színekép vizsgálata alapján (26), az uranilgyök három atomja, egy háromszög csúcsain helyezkedik el. A hajlásszöget eddig, sem kísérleti alapon, sem számítás útján nem sikerült meghatározni. Mivel az uranilgyök szerkezete véglegesen nincs tisztázva, a lineáris elrendeződést fogadjuk el, amellyel az elnyelési sávok szerkezete is értelmezhető.

A központi uranilion, síkban legfeljebb még négy gyököt, (iont, vagy semleges molekulát) köthet meg koordinatív. Az így kialakuló behatolási komplexek kötő elektronjainak az elrendeződése:  $6d^2$ ,  $7s^2$ ,  $7p^4$ . A négy gyök egyenlő erős megkötését Pauling szerint, a pályák hibridizációja okozza (27).

A vizsgált komplexek jó része, a normális komplexek csoportjába fog tartozni (16, 28, 29), amelyeknél inkább az ion-ion és az ion-dipol kötés, illetőleg ennek átmeneti alakjai fordulnak elő. Csak a sulfito és ciáno komplexeknél valószínű a koordinatív kötés.

### *A színekép és a komplexek kémiai szerkezete közötti összefüggés.*

Az uranilperchlorát vizes oldatának elnyelési görbéje, az  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$  ionnak tulajdonítható. Ugyanis a perchlorát ionnak csak 200  $\text{m}\mu$  alatt van észrevehető abszorpciója. (17.

30, 31, 32). Az uranil sók híg oldatának színekéből, arra kell következtetnünk, hogy tartalmazzák az említett chromofort.

A hidratált uranilion elnyelési színekének keletkezése, a fentebb elmondottak alapján, a következő módon értelmezhető. A látható és ibolya határán lévő sáv, az urán és az oxigén atomokat koordinatív kötéssel kötő  $6d^4$  elektronoknak gerjesztése útján áll elő. A sáv szerkezete, a hét éles sáv az által jön létre, hogy az elektronátmenet kombinálódik, az urán és oxigén atomból álló rendszer rezgési energiájának a változásával. A felszálló ágban lévő sávok, az uránion saját  $6p^6$  elektronjának gerjesztése útján jönnek létre. Ugyanitt foglalnak helyet az elektronaffinitási, illetőleg a disszociációs sávok is. A láthatóban lévő alacsony elmosódott sávok, a koordinatív kötéssel kötő  $6d^2$ ,  $7s^2$ ,  $7p^4$  elektronok első átmeneteihez tartoznak. A sáv alacsony volta a mellett szól, hogy a koordinatív kötés nem alakult ki teljesen.

Mivel a perchlorát ion nem komplexképző (17), a színképnek perchlorsav hozzáadására bekövetkező változása nem komplexképzéssel, hanem az elektromos erőtés által létrehozott iondeformációval magyarázható.

A sulfátion a perchlorát ionnál valószínűleg erősebben polarizálja az uranilont. Nagyobb (10.00 mol) kénsav koncentrációnál a sulfátion belép a koordinációs övbe. Hogy az  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  komplexnél az ion-ionkötés átmenet a koordinatív kötésbe, a mellett szól a felszálló ágnak vörös felé való erős eltolódása és sávjainak az eltűnése. Ezenkívül az elnyelési görbének a láthatóban való erős emelkedése.

Vezetőképességi mérések alapján az adódott, hogy az uranilchlorid asszociációs foka, nagyobb mint az uranilsulfáté (33). Irodalmi adatok alapján (34, 35, 36, 37, 38, 39) először valószínűleg az  $[\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , majd növekvő sósav koncentráció esetén fokozatosan az  $[\text{UO}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{1-}$  és  $[(\text{UO}_2\text{Cl}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]^{2-}$  összetételű és végül a koordinatív telített komplex  $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  alakul ki.

Az uranilchlorid vizes oldatában az alapszínkép még alig deformálódik, ezzel szemben a 10.00 mol sósavban az eltolódás erősebb, mint az ugyanolyan töménységű kénsav jelenlétében. A tömény sósavban mért elnyelési görbe, nagy

valószínűséggel a koordinatív telített komplexnek a határ-görbéje. Hogy az  $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  komplexnél az ion-ion kötés a koordinatív kötésbe megy át, azt bizonyítja a  $640 \text{ m}\mu$ -nál megjelenő széles sáv is.

Az uranilperchlorát + nátriumbromid rendszerénél bonyolultak a viszonyok. A kapott görbe, az uranil-bromo komplex, továbbá a brom és a tribrom ion fényelnyelésének összegződéséből áll elő (40, 41). A bromo komplex elnyelési görbáját a beálló fotolízis miatt pontosan nem tudtam meghatározni.

Az uranilrodanid oldatában, a rodán-ion koncentrációjától függően, az  $[\text{UO}_2(\text{SCN})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$  és  $[\text{UO}_2(\text{SCN})_4]^{2-}$  komplexek vannak jelen. A monokomplexek elnyelési görbáját nem lehetett biztosan megállapítani, azonban a tömény rodán oldatban észlelt görbe, nagy valószínűséggel a koordinatív telített komplexhez tartozik (42, 43). A színek alapján valószínű a behatolási komplex képződése. A  $310 \text{ m}\mu$  körüli széles sáv, minden esetben fellép, ha a rodán-ion a komplexbe beépül (6) és vagy a koordinatív kötött rodán-ion saját elektronjainak az átmenetéhez, vagy mint disszociációs sáv, a koordinatív kötő elektronhoz rendelendő. Az  $500$  és  $400 \text{ m}\mu$  közötti éles sávok eltűnésének valószínű oka, hogy az urán és oxigén atom, illetőleg az urán atom és rodán gyökéből álló rendszerek rezgési sávjai, összegződés révén egymást elmosásak.

Hasonlók a viszonyok az  $[\text{UO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$  esetén is, így annak részletesebb ismertetésétől eltekinthetnek.

Az uranilnitrát színekéneke változását valószínűleg nem komplexképzéssel, hanem iondeformációval magyarázhatjuk.

Ugyancsak behatolási komplex képződésére vall a nátriumsulfit oldatban kapott elnyelési görbe is. A fényelnyelés mechanizmusának magyarázására szolgálhatnak a rodanátó komplexnél elmondottak, így ismétlések elkerülése céljából a részletes tárgyalástól eltekinthetnek.

Az uranilacetát fényelnyelésének a látható területen való növekedését, bázisos só képződésével magyarázhatnánk (44, 45). A  $10.00 \text{ mol}$  ecetsavban kapott színeké, laza asszociációs komplex létrejöttét teszi valószínűvé (46).

Az uranilhidroxid csapadék, ammoniumkarbonátban karbonato komplex képződése közben oldódik (47). Analitikai megállapítások szerint, az uranilion koordinációsszáma, a karbonat gyökkel szemben hat. Valószínű, hogy két karbonátiont az oxigén atom köt meg. A koordinatív kötés kialakulása mellett szól az erős extinkció a láthatóban és a felszálló ágnak a vörös felé való erős eltolódása és szerkezetének eltűnése.

Feltűnő, hogy az összes megvizsgált sóknál, az 500 és 400  $m\mu$  közötti sávok intenzitása, az alapszínképhez képest nő. Ezzel szemben az uraniloxalát oldatában, csak a két első sáv emelkedik, míg a többi extinkciója csökken.

Az ismertetett kísérleti adatokkal kétségtelenül sikerült igazolni, hogy az uranilgyök a nitrát és perchlorát ionoktól eltekintve, a többi megvizsgált ionnal komplexeket képez. E komplexek összetételét egyedül az elnyelési színekre vonatkozó adatok alapján biztosan felderítenem nem sikerült. A megadott képletek a különböző kutatók eddigi vizsgálatai alapján is igazoltak. Már eddigi adataim is kétségtelenné teszik, hogy a koordinatív telített komplex képződése, több fokozatban megy végbe, továbbá, hogy a koordinatív telített komplexeknél az ion-ionkötés, a komplexképző anion koncentrációjának növelésekor fokozatosan megy át a koordinatív kötésbe. A fényelnyelés mechanizmusának tisztázásánál a legnagyobb nehézség abból származik, hogy nincs az elektroneloszlásra vonatkozó teljesen megbízható modellünk. A részletek megvilágítására a folyamatban levő vizsgálatok hívatottak.

#### *Zusammenfassung.*

Es wurden die Extinktionkurven von mehreren Uranyl-salzen in Wasser und in verschieden konzentrierten Salz- und Säurelösungen bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700  $m\mu$  möglichst genau ausgemessen. Als Bezugskurve diente die von der Konzentration beinahe unabhängige Extinktionskurve vom  $UO_2(ClO_4)_2$ .

Die schwache Änderung mit der Konzentration der Extinktionskurve vom  $UO_2(ClO_4)_2$  und  $UO_2(NO_3)_2$  verursachen die Deformation des Uranylions und der Starkeffekt.

Die starke Konzentrationsabhängigkeit der Absorptions-

spektren der übrigen untersuchten Uranylsalze verursacht die Komplexbildung, welche allgemein nach der Koordinationszahl vier in mehreren Stufen vor sich geht. Die Extinktionskurven der Zwischenglieder der Komplexbildung konnten aber nicht erfasst werden. Auch die Zusammensetzung derselben kann allein nach Extinktionsmessungen nicht festgestellt werden. Die in konzentrierten Salz- und Säurelösungen gemessenen Extinktionskurven können als die Grenzkurven der koordinativ gesättigten Komplexe angesehen werden. Die Extinktionskurven der  $\text{UO}_2(\text{C}_1\text{O}_4)_2$  und  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  Lösungen gehören dem vollständig hydratisierten Uranylion  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  an. Die übrigen, gemessenen Grenzkurven werden den Komplexen  $[\text{UO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SCN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_3)_2]^{2-}$  zugehören.

Die Lichtabsorption der Komplexe kann erklärt werden, wenn eine lineare Anordnung der drei Atome des Uranylions und eine planare Gruppierung der vier Liganden der Komplexe angenommen wird. Die Lichtabsorption der Komplexe bedingt die Anregung der  $6p^6$  Elektronen des Uranatoms, der  $6p^4$  Bindungselektronen des Uranylions und die koordinativen Bindungselektronen  $6d^2$ ,  $7s^2$  und  $7p^4$  der Komplexe. Die Anregung der  $6d^4$  Elektronen gibt die strukturierte Bande in der Gegend von  $440 \text{ m}\mu$ . Die Struktur derselben bedingt die Kombination der Anregungsenergie der genannten Elektronen mit der Schwingungsenergie des Systems Uranatom und Sauerstoffatom. Die Anregung der koordinativen Bindungselektronen  $6d^2$ ,  $7s^2$  und  $7p^4$  gibt Anlass zur Lichtabsorption im Sichtbaren und an der Grenze desselben. Die schwache Extinktion weist wieder, auf die Übergangstufen zwischen der Ion-Ion und der koordinativen Bindung hin. Die Anregung der  $6p^6$  Elektronen des Uranatoms gibt Banden in dem aufsteigenden Aste der Extinktionskurve. In dieser Gegend sind auch die Dissociationsbanden zu suchen.

Die untersuchten Komplexe gehören mit Ausnahme der Ionen  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SCN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{CN})_4]^{2-}$  den normalen oder schwachen Komplexen an, bei welchen auf eine Ion-Ionbindung geschlossen werden kann.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.



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

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

Szeged, 1942 május hó.

### Irodalom.

1. Kiss Á. Csokán P. és Nyiri G.: Z. physik. Chem. (A) 190 (1942) 65.
2. Csokán P. és Nyiri G.: Magyar Chem. Folyóirat, 47 (1941) 149.
3. Kiss Á. és Nyiri G.: Z. anorg. allg. Chem. sajtó alatt.
4. Geszner M.: Doktori értekezés, 1934. Szeged.
5. ~~Ábrahám J.~~: Doktori értekezés, Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Segediensis 6 (1938) 272.
6. ~~Csokán P.~~: Doktori értekezés, Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Segediensis 6 (1938) 289.
7. ~~Gyulay L.~~: Doktori értekezés, Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Segediensis 5 (1937) 220.
8. ~~Major E.~~: Doktori értekezés, sajtó alatt.
9. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Segediensis, 4 (1935) 272.
10. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Segediensis, 5 (1937) 153.
11. Gmelin-Krauts: Handb. der Anorg. Chem. VIII. Aufl. 55. Verlag Chem. Berlin, (1936) 178.
12. A. Müller: Z. anorg. allg. Chem. 109 (1920) 235.
13. A. Rüdissüle: Nachw. Bestimm. u. Trenn. d. Chem. Elemente, P. Haupt Akad. Buchandlung vorm. M. Drechsel, Berlin 5 (1918) 1179.
14. ~~Hegedüs I.~~: Doktori értekezés, Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Segediensis, 7 (1939) 7.
15. A. Colani: Bull. Soc. Chim. (4) 37 (1925) 858.
16. A. Mazzucchelli Atti R. Accad. dei Lincei Roma (5) 23 I. 953.
17. Kiss Á.: Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Segediensis 6 (1937) 101.
18. R. Minkovsky: Handb. Physik, J. Springer 21 (1929).
19. H. Mohler: Lösungsspektren, G. Fischer Jena (1937) 13.
20. H. Ley: Handb. Physik, J. Springer 21 (1929).
21. Kiss Á.: Magyar Chem. Folyóirat, 42 (1936) 185.
22. G. Scheibe: Z. Elektrochem. 34 (1928) 497.



23. *H. v. Halbau és J. Eisenbrand*: Z. phys. Chem. (A) 132 (1925) 400.
24. *Groh Gy.*: Fizikai kémia, Magyar kir. egyetemi nyomda, Budapest, 1941.
25. *N. F. Moerman és H. H. Kraak*: Rec. trav. Chim Pays Bas 58 (1939) 34.
26. *G. K. T. Conn és C. K. Wu*: Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 483.
27. *L. Pauling*: J. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 39.
28. *W. Biltz*: Z. anorg. allg. Chem. 83 (1913) 191; 164 (1927) 245.
29. *P. Ray*: Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928) 189.
30. *H. Ley*: Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 278.
31. *H. Fromherz és K. H. Lih*: Z. physik. Chem. (A) 153 (1931) 321.
32. *H. Brinzinger*: Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 113.
33. *C. Dittrich*: Z. physik. Chem. 29 (1899) 449.
34. *Kiss Á. és Csokán P.*: Z. anorg. allg. Chem. 245 (1941) 355.
35. *Kiss Á. Boer P. és Gerendás M.* Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Segediensis, 4 (1935) 259.
36. *J. Aloy*: These Toulouse Nr. 21. (1901) 529; Ann. Chim. Phys. (7) 24 (1901) 417. Bl. Soc. Chim. (3) 25 (1901) 154
37. *L. R. Lecanu*: J. Pharm. 11 (1825) 285.
38. *F. Mylius, R. Dietz*: Ber. deutsch. Chem. Ges. 34 (1901) 2774.
39. *W. Oechsner de Coninck*: Compt. Rend. 148 (1909) 1769.
40. *J. Plotnikov*: Z. physik. Chem. 79 (1912) 357.
41. *K. N. Malaviya és N. R. Dhar*: Z. anorg. allg. Chem. 199 (1931) 483.
42. *Kiss Á.*: Acta Chem. Mineral. Physic. Univ. Segediensis, 5 (1937) 210.
43. *H. Fromherz és W. Menschik*: Z. physik. Chem. (B) 3 (1929) 31.
44. *J. Zehenter*: Monatsh. Chem. 21 (1900) 238.
45. *A. Colani*: Bull. Soc. Chim. (4) 41 (1927) 1291.
46. *C. Dittrich*: Z. physik. Chem. 29 (1899) 465.
47. *W. D. Treadwell*: Lehrb. Anal. Chem. F. Deuticke, Wien u. Leipzig. I. (1923) 150.