

Zur Lichtabsorption der Cobaltrhodanid-Lösungen

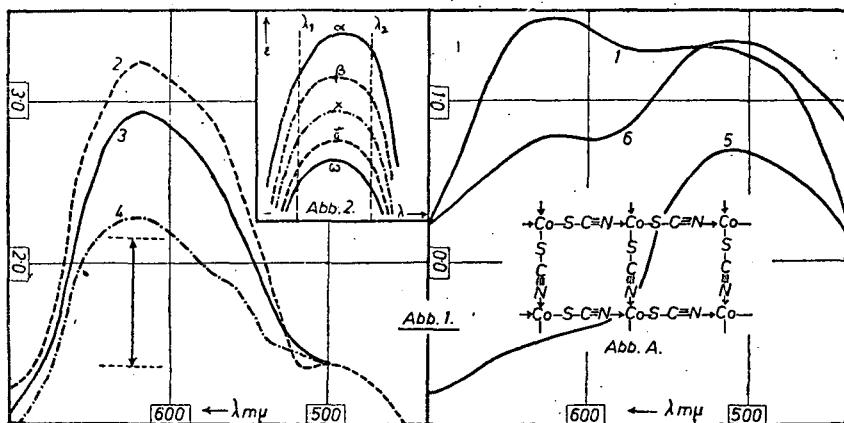
J. SELYEM

Einleitung.

In früheren Arbeiten (1) wurde die Lichtabsorption von Cobaltrhodanid-Lösungen untersucht und die Anwesenheit der Komplexe CoSCN , $\text{Co}(\text{SCN})_2$ und $\text{Co}(\text{SCN})_4$ angezeigt. Als Fortsetzung dieser Arbeit habe ich die Extinktionskurven der in Cobaltrhodanid-Lösungen vorhandenen Komplexe nach einer neulich bearbeiteten Methode (2 a, b, c) berechnet. Der Kürze wegen, die Ursachen der Farbenänderung von Cobaltsalz-Lösungen betreffend, verweise ich auf frühere Arbeiten (3; 4, 5, 6).

Besprechung der Versuchsdaten.

Die Messungen wurden mit spektroskopisch reinem $\text{Co}(\text{SCN})_2$ in absolutem Aethanol, mit und ohne KSCN Zusatz im sichtbaren



Gebiete des Spektrums mit König-Martens-Photometer ausgeführt (7). Die Messmethode betreffend verweise ich auf eine frühere Arbeit (8).

Um Raum zu sparen wurden nur die wichtigsten Extinktionskurven wiedergegeben (Abb. 1.) und es wird von der Besprechung der einzelnen Extinktionskurven abgesehen.

Zur Analyse der Extinktionskurven.

Die Extinktionskurven von solchen Lösungen in denen zwei Verbindungen mit bekannter Extinktion anwesend sind, können berechnet werden (1). In Anwesenheit einer dritten Verbindung weisen die experimentell erhaltenen, bzw. berechneten Kurven Unterschiede auf.

Bei der Berechnungen wurden die Kurven 2. und 6. als Grenzkurven gewählt. Es zeigten sich desto grössere Abweichungen, je

weiter die berechneten Kurven von der Bezugskurve liegen. So muss mindestens ein Zwischenstoff vorhanden sein. Angenommen, dass die Kurve 4. der Grenzkurve des Zwischenstoffes entspricht wurden weitere Berechnungen mit guter übereinstimmung, ausgeführt. Die weitere Aufgabe ist die genaue Berechnung der Kurve dieses Zwischenstoffes. (2b, 2c) (Abb. 2).

α und ω bzw. x bedeuten die Grenzkurven beider Verbindungen bzw. des Zwischenstoffes. Zwischen diesen liegen mehrere ausgemessenen Extinktionskurven. Sind die zwischen α und x , bzw. zwischen x und ω liegenden Kurven β bzw. γ , so bestehen, an die zwei Kurven, die folgenden Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{a. } \epsilon_{\alpha_1} + (1 - a) \cdot \epsilon_{x_1} &= \epsilon_{\beta_1} & \text{Die Unbekannten dieser Gleichungen sind: } a, b, \epsilon_{x_1} \text{ und } \epsilon_{x_2} \\ \text{a. } \epsilon_{\alpha_2} + (1 - a) \cdot \epsilon_{x_2} &= \epsilon_{\beta_2} \\ \text{b. } \epsilon_{x_1} + (1 - b) \cdot \epsilon_{\omega_1} &= \epsilon_{\gamma_1} \\ \text{b. } \epsilon_{x_2} + (1 - b) \cdot \epsilon_{\omega_2} &= \epsilon_{\gamma_2} \end{aligned}$$

Hier sind ϵ_{α_1} und ϵ_{α_2} die Extinktionen der oberen Extinktionskurve bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 , a bedeutet die Konzentration in % der, der oberen Kurve entsprechenden Verbindung im Falle der Kurve β . ϵ_{x_1} und ϵ_{x_2} sind die Extinktionen des gesuchten Zwischenstoffes bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 . ϵ_{β_1} und ϵ_{β_2} sind die Extinktionen der Kurve β bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 . b bedeutet die Konzentration in % der, der unteren Kurve entsprechenden Verbindung bei der Kurve γ . ϵ_{γ_1} und ϵ_{γ_2} sind die Extinktionen der Kurve γ bei den Wellenlängen λ_1 und λ_2 .

Die Unbekannten der oberen Gleichungen können angegeben werden:

$$\begin{aligned} \text{a. } \epsilon_{\alpha_1} + \epsilon_{x_1} - a \cdot \epsilon_{x_1} &= \epsilon_{\beta_1} \\ \text{a. } (\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1}) + \epsilon_{x_1} &= \epsilon_{\beta_1} \\ \text{a} &= \frac{\epsilon_{\beta_1} - \epsilon_{x_1}}{\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1}} \end{aligned}$$

Nach Umformung:

$$\text{a} = \frac{\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1} + \epsilon_{\beta_1} - \epsilon_{x_1}}{\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1}} = 1 + \frac{\epsilon_{\beta_1} - \epsilon_{x_1}}{\epsilon_{\alpha_1} - \epsilon_{x_1}} = 1 - \frac{\epsilon_{x_1} - a \epsilon_{\beta_1}}{\epsilon_{x_1} - \epsilon_{\alpha_1}}$$

Gleicher Weise verfahren erhält man:

$$\text{b} = 1 - \frac{\epsilon_{x_2} - \epsilon_{\gamma_2}}{\epsilon_{\omega_2} - \epsilon_{x_2}} \quad \epsilon_{x_1} = \frac{\epsilon_{\gamma_1} - (1 - b) \epsilon_{\omega_1}}{b} \quad \epsilon_{x_2} = \frac{\epsilon_{\beta_2} - a \epsilon_{\alpha_2}}{1 - a}$$

Die erhaltenen Werte eingesetzt und die Gleichungen gelöst, können die Extinktionskoeffizienten berechnet werden.

Abgesehen von den, durch die Versuchfehler verursachten Abweichungen erhält man die angenommene Kurve des Zwischenstoffes.

Zum mechanismus der Lichtabsorption.

In der Lichtabsorption der untersuchten Komplexen sind die 3d und 4s eigene Elektronen des Cobalto-ions und 4p und 4d koordinative Bindungselektronen beteiligt. Nach den neueren Un-

tersuchungen findet die Bindung der Rhodanionen nach der folgenden Formel $\overline{\text{S}}-\text{C}=\text{N}|$ statt. In diesem Falle kann das N-atom mit seinem freien Elektronpaare in eine semipolare Bindung eingehen.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Extinktionskurven von wässrigen Kobaltorhodanidlösungen verursacht die Bildung von Rhodanato-Komplexe. Im Falle des Kobalt-, bzw. Rhodanionen-Überschuss es entstehen die Komplexe $\text{Co}(\text{SCN})^+$ bzw. $\text{Co}(\text{SCN})_2^-$. Dabei werden die in der Koordinationszohne gebundenen Wassermoleküle unberücksichtigt gelassen (9). Die Stabilität des Tetrarhodanato Komplexes zeigt, dass die Verbindung $\text{Me}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ im kristallinen Zustand rein gewonnen werden kann (10).

Ähnlich sind die Verhältnisse in absolutem Aethanol. Die Rhodanato-Komplexe sind aber viel stabiler, als die entsprechenden Chloro-Komplexe. Dafür spricht auch der Umstand, dass man im Wasser-Aethanolgemisch schon bei 5.0 mol Aethanolkonzentration stark abweichende Extinktionskurve erhält. Bei Cobaltchlorid wird dies erst bei 15 mol Aethanolkonzentration beobachtet (11). Zwischen den zwei erwähnten Komplexen können die beiden Zwischenverbindungen $\text{Co}(\text{SCN})_2$ und $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$ vorkommen. Nach den Berechnungen konnte nur die ersterwähnte Verbindung von diesen erfasst werden. Aus Symmetriegründen kann dies $\text{Co}(\text{SCN})_2$ sein. Die Verbindung $\text{Co}(\text{SCN})_3^-$ konnte wegen ihres kleinen Stabilitätsgebietes spektroskopisch nicht erfasst werden.

Bei dem Komplex $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ können die vier Liganden um das Cobaltoion nach einer Tetraederkonfiguration (12), bzw. planar (9) angeordnet sein. In dem zweiterwähnten Falle können zwei Lösungsmittelmoleküle in trans Stellung gebunden werden: $\text{Co}(\text{SCN})_4\text{L}_2$.

Nach Dirking (5) sollten in organischen Lösungsmitteln die Komplexe $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{L}_2$ bzw. $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ vorhanden sein. Dieser Auffassung widerspricht der experimentelle Befund, dass im Überschuss von Rhodanionen die Extinktionskurven von dem Lösungsmittel abhängig sind (1). Nur im Falle der Bindung von zwei Lösungsmittelmoleküle in trans-Stellung kann dies Verhalten erklärt werden.

Nach Hantzsch (13) entsteht in konzentrierteren $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Lösungen ein Autokomplex $\text{Co Co}(\text{SCN})_4$. Andere Forscher nehmen die Bildung von mehrkernigen Komplexe an (14). Meine Versuchsdaten sprechen für die Richtigkeit der zweiterwähnten Annahme. Die periodische Extinktionsänderung im Falle einer wachsenden $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Konzentration spricht für die in mehreren Stufen vor sich gehende Komplexbildung. Nach Pauling (15) sollte bei Auri- und Pallado-Verbindungen eine Polymerisation vor sich gehen. Gleichweise kann die Polymerisation von $\text{Co}(\text{SCN})_2$ vorgestellt werden (Abb. A). Mit der Änderung des Polymerisations-, bzw. Depolymerisationsgrades konnte die periodische Extinktionsänderung erklärt werden. Trifft die angenommene Erklärung das Richtige, so kann die Konstitution von $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Lösungen nach Extinktionsmessungen nicht aufgeklärt, und so auch die Extinktionskurven derselben genau nicht berechnet, werden. Aus diesem Grunde wurde die Frage weiter nicht untersucht.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Lösungen im Wasser und in absolutem Aethanol bei verschiedener $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Konzentration mit und ohne KSCN Zusatz ausgemessen. An Hand dieser Versuchsdaten wurden die Kurven der Verbindungen: $\text{Co}(\text{SCN})_2$ annähernd berechnet. Die periodische Extinktionsänderung von $\text{Co}(\text{SCN})_2$ -Lösungen wurde mit Polymerisation derselben erklärt.

Auch an dieser Stelle möchte ich dem Prof. A. Kiss für die Anregung an diese Arbeit bestens danken.

Schrifttum.

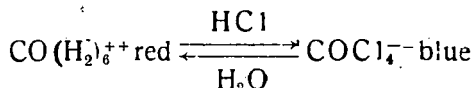
1. A. Kiss u. P. Csokán: Z. phys. Chem. A. 188 (1941) 27.
2. a) J. Bjerrum: Metal ammine formation in aqueous solution, Köbenhavn (1941).
- b) G. Varsányi: Dissertation, Szeged 1948.
- c) I. Halász: Dissertation, Szeged 1949.
3. A. Hantzsch: Z. anorg. allg. Chem. 159 (1927) 286.
4. F. G. Donnan, H. Bassett: Journ. Chem. Soc. 81 (1902) 939.
5. H. Dirking: Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 321.
6. A. Kiss: Acta chem. min. phys. Univ. Szeged 7 (1939) 119.
7. F. F. Martens u. F. Grünbaum: Annal. Physik. 12 (1903) 939.
8. M. Gerendás: Dissertation, Szeged 193.
9. A. Kiss: Acta chem. min. phys. Univ. Szeged, 6 (1937) 101.
10. P. Treadwell: Z. anorg. allg. Chem. 26 (1901) 108.
11. A. Kiss u. M. Richter: Z. phys. Chem. A 187 (1940) 211.
12. A. Werner: Z. anorg. allg. Chem. 22 (1899) 97.
13. A. Hantzsch u. Y. Shibata: Z. anorg. allg. Chem. 73 (1912) 322.
14. A. Kiss u. M. Gerendás: Z. phys. Chem. A. 180 (1937) 118.
15. L. C. Pauling: The Nature of the Chemical Bond. 1947. New-York.

Institute of General and Physical Chemistry of the University of Szeged (Hungary)
Director: Prof. DR. Á. Kiss

The $\text{CoCl}_2\text{—H}_2\text{O—HCl}$ system

by P. F. VÁRADI

In the watery solution of CoCl_2 a reversible change of colour takes place, effected by the increasing or decreasing concentration of the HCl:



We can state this on basis of other investigators (2). This system (or the change of colour) was studied in the Institute (7) and herebelow we shall discuss some problems in connection with it.

1. What is the structure of the complexes with six and with four coordination numbers?

2. What is the composition of the coplexes which form themselves in the $\text{CoCl}_2\text{—H}_2\text{O—HCl}$ system?