

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS  
DE  
NICOLAO HORTHY NOMINATAE

---

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM: PARS CHEMICA ET PHYSICA  
CURANT: V. BRUCKNER, P. FRÖHLICH, Á. KISS ET K. SZÉLL

ACTA  
CHEMICA ET PHYSICA

TOMUS I.  
FASC. 1.

S Z E G E D, 1 9 4 2.

---

EDITIT  
SODALITAS AMICORUM UNIVERSITATIS

A SZEGEDI  
HORTHY MIKLÓS TUDOMÁNYEGYETEM  
KÖZLEMÉNYEI

---

A TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY KÉMIAI ÉS FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI  
SZERKESZTIK: BRUCKNER GYÓZÓ, FRÖHLICH PÁL, KISS ÁRPÁD ÉS SZÉLL KÁLMÁN

ACTA  
CHEMICA ET PHYSICA

1. KÖTET  
1. FÜZET

S Z E G E D, 1 9 4 2.

---

KIADJA

A M. KIR. HORTHY MIKLÓS TUDOMÁNYEGYETEM  
BARÁTAINAK EGYESÜLETE



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  $\text{CoSO}_4$ -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  $\text{KMnO}_4$ -ról újból ledesztillált vizet használtam. A felvétel előtt az oldatokat Jénai 1G4 jelzésű szűrőn kétszer megsűrtem. 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 ( $\epsilon$ ) értékét egy adott hullámhossz ( $\lambda$ ) esetén a Beer-Lambert-féle törvény adja meg.

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

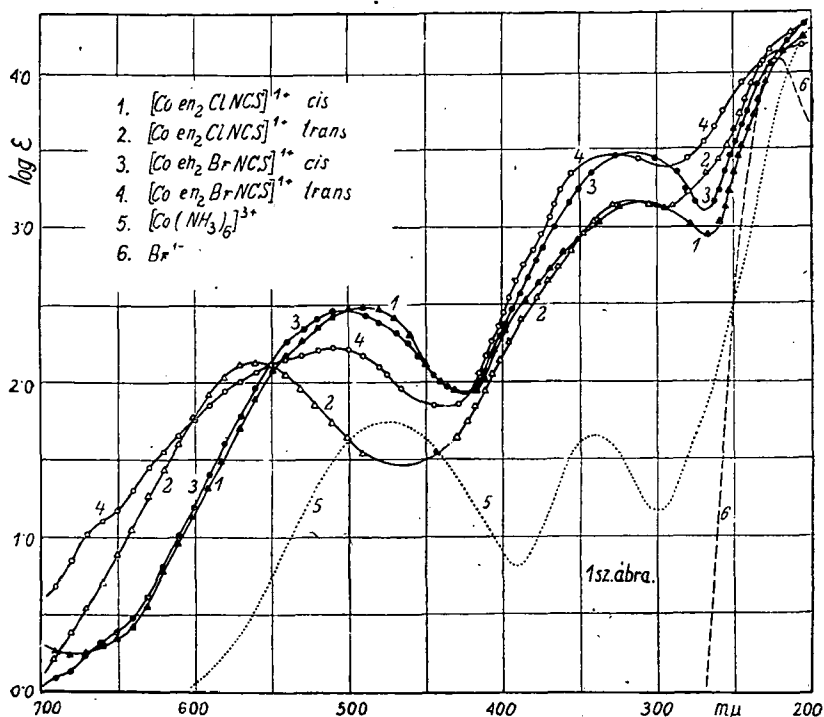
Ahol  $E$  az oldat extinkciója,  $I_0$  illetve  $I$  a gyengítetlen, illetve a gyengített fény intenzitása,  $c$  az oldott anyag moláris koncentrációja, míg  $d$  az oldat rétegvastagsága cm-ben. A megvizsgált komplexek színeképét a  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6$  görbéjére vonatkoztatva tárgyalom. Ezért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

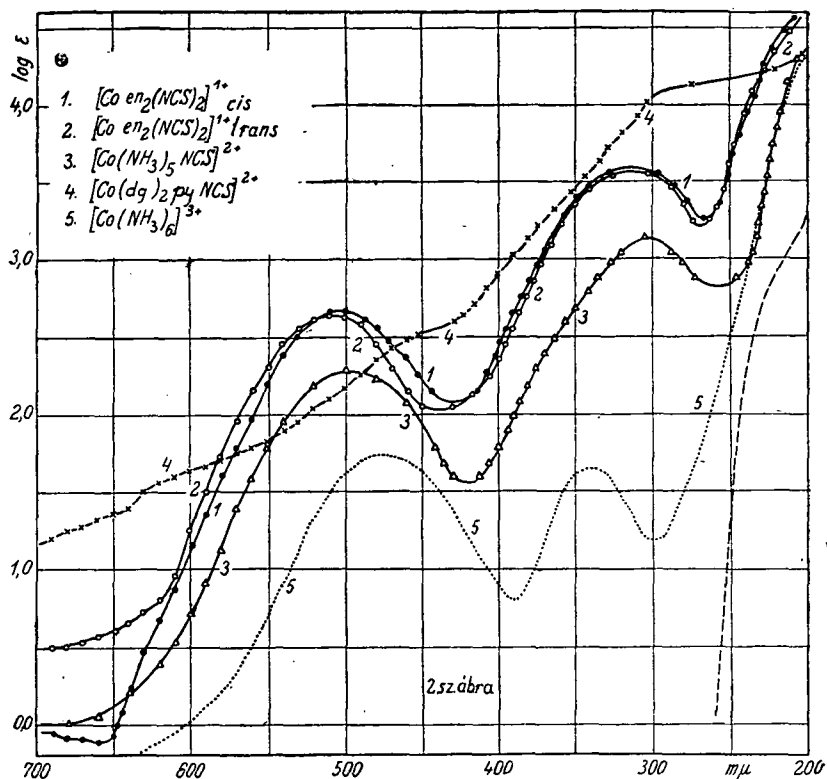
Trans  $[\text{Co en}_2 \text{NCS Cl}]$  (III) első sávja 560, a második 417  $m\mu$ -nál van (1. sz. ábra, 2. sz. görbe). A felszálló ág 290



$m\mu$ -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 éles 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. göbre). A felszálló ág  $295 \text{ m}\mu$ -nál kezdődik. Az első sáv nagymértékben lapult. Tsuchida (11) a komplex bromidjának szinképét vette fel és egyel több sávot talált.



Cis  $[\text{Co en}_2 (\text{NCS})_2]$  (VI) első éles 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 (NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub> NCS] (VIII) első sávja 497 m $\mu$ -nál van, míg a második 305 m $\mu$ -nál (2. sz. ábra, 3. sz. görbe). A felszálló ág 240 m $\mu$ -nál kezdődik. 360 m $\mu$  körül egy mellékmaximum észlelhető. Ezt a görbét Kiss és Czeglédy (9) dőgozatából vettem át.

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

Cis [Co en<sub>2</sub> NCS NO<sub>2</sub>] (X) első sávja 469, a második 321, a harmadik 249 m $\mu$ -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)	

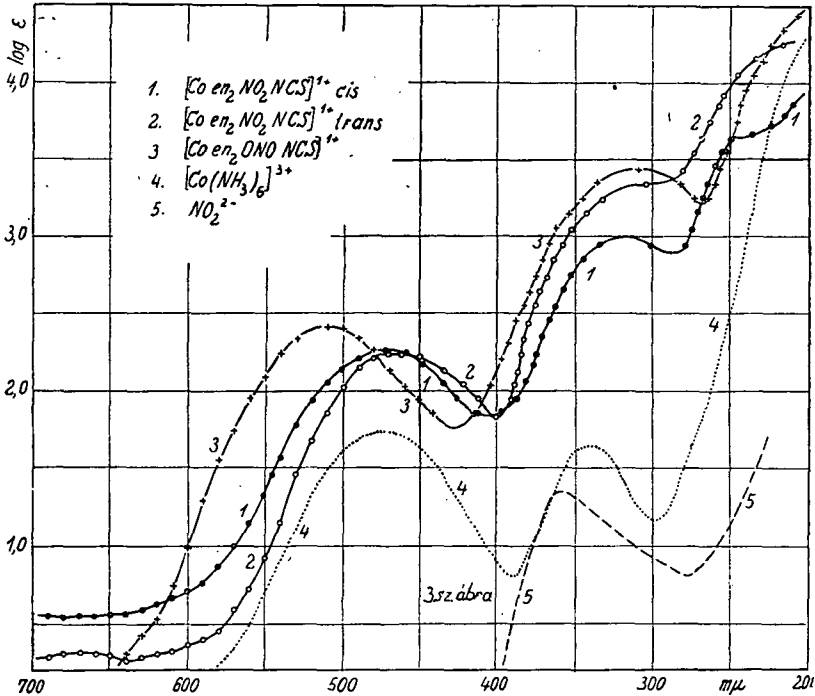
Trans [Co en<sub>2</sub> NCS NO<sub>2</sub>] (XI) első sávja 466, a második pedig 316 m $\mu$ -nál, a mellékmaximum pedig 387 m $\mu$ -nál alakul ki (3. sz. ábra, 2. sz. görbe). A görbét Schleicher (12) és Tshida (11) is felvette, adataink elég jól egyeznek.

[Co en<sub>2</sub> NCS ONO] (XII) első sávja 509, második 311 m $\mu$ -nál van (3. sz. ábra, 3. sz. görbe). Egy felszálló ág 283 m $\mu$ -nál kezdődik.

Cis [Co en<sub>2</sub> NH<sub>3</sub> NCS] (XIII) első erős sávja 511, a második 307 m $\mu$ -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.

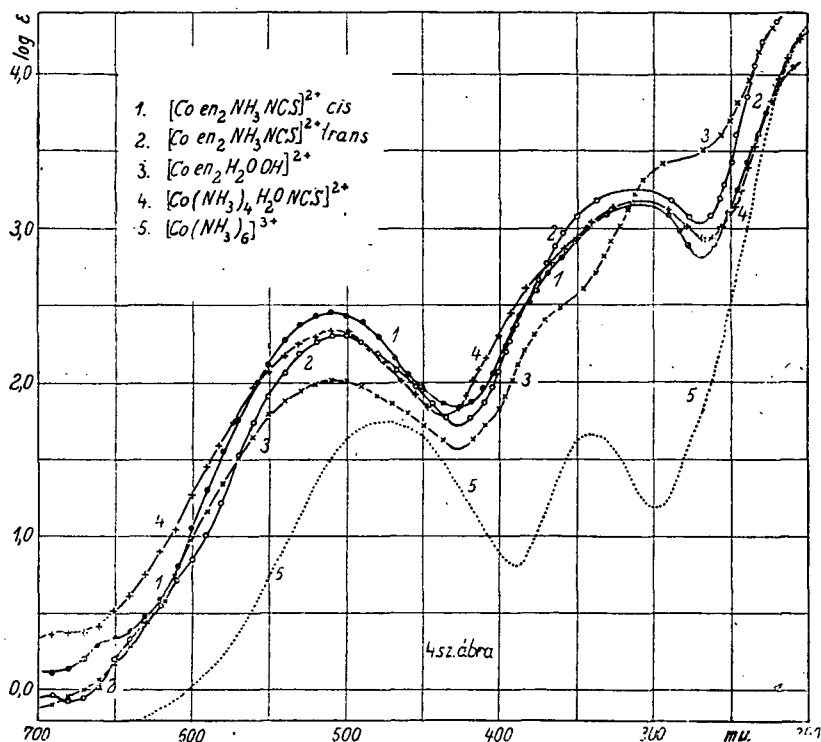
Az 1. sz. táblázatban összefoglaltam a sávok maxi-



műmainak helyét  $m\mu$ -ban és melléje írtam zárójelben a  $\log \epsilon$  értékét a megfelelő hullámhossz  $\lambda$  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 dissociációjából 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  $\text{NH}_3$ -at rendszeresen más gyökökkel helyettesítik. Ujabb 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  $\text{Co}^{+++}$  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 oktaédes elrendeződéssel. Mivel az ellentétes spinű elektronok egymást lekötik, következik, hogy a komplexek diamágnesesek. A  $[\text{Co}(\text{HN}_3)_6]$ -nál a hat  $\text{NH}_3$  molekula egyenlő erős kötése úgy is elképzelhető, hogy minden  $\text{NH}_3$  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,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NO}_2$ , dg, py esetén a nitrogén, míg a  $\text{H}_2\text{O}$ , 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 színképet 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 színképében 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  $m\mu$ -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  $\text{NO}_2$  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  $\text{NO}_2$  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  $3800 \text{ cm}^{-1}$ -nél van.

A kérdés megvilágítása céljából több rhodanato komplex elnyelési görbéjét analisáltam. A  $5500 \text{ cm}^{-1}$ -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  $\epsilon$ -ban adtam meg.

Amint a 3. sz. táblázatból látható, a  $40000 \text{ cm}^{-1}$  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  $44000 \text{ cm}^{-1}$  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  $40000 \text{ cm}^{-1}$  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 NO<sub>2</sub> 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	$\nu_{\max}$	$\epsilon$	Komplex	$\nu_{\max}$	$\epsilon$
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  $\nu$  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. Szegediensis. 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.

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*.

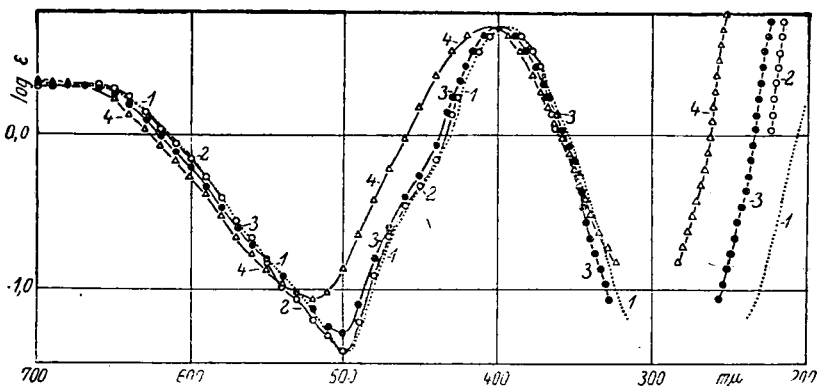
### *Bevezetés.*

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  $\text{NiCl}_2$ . 3: 2.00 mol  $\text{NiCl}_2$ . 4: 4.50 mol  $\text{NiCl}_2$ .

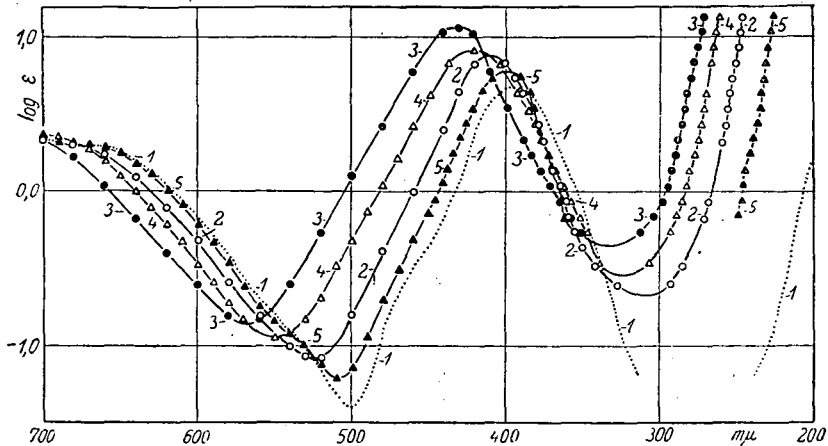
### Kísérleti eljárás mód.

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  $\epsilon$  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 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.



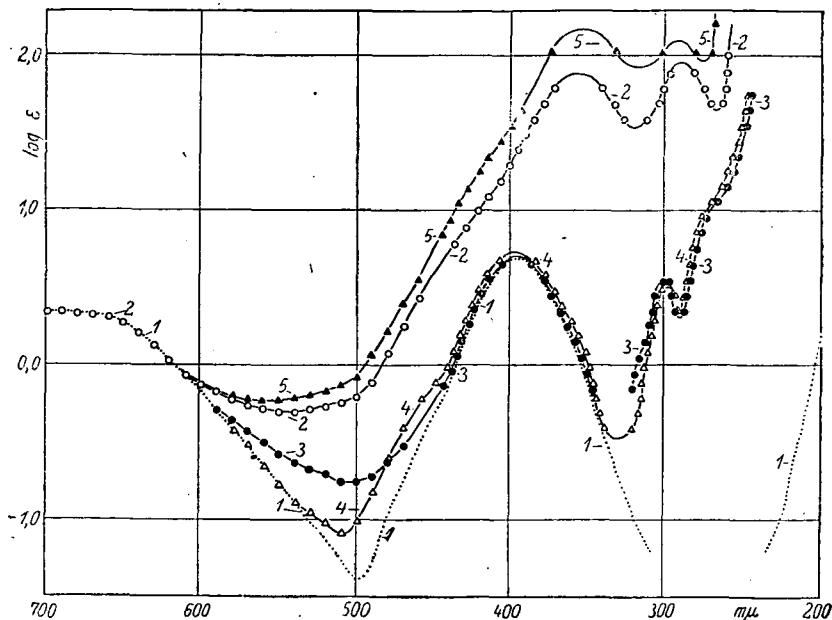
2. sz. ábra. 1: 2.00 mol  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ . 2: 0.20 mol  $\text{NiCl}_2$  + 5.0 mol  $\text{HCl}$ . 3: 0.20 mol  $\text{NiCl}_2$  + 7.5 mol  $\text{HCl}$ . 4: 0.20 mol  $\text{NiCl}_2$  + 10.00 mol  $\text{HCl}$ . 5: 0.20 mol  $\text{NiCl}_2$  + 12.40 mol  $\text{HCl}$ .

### 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).

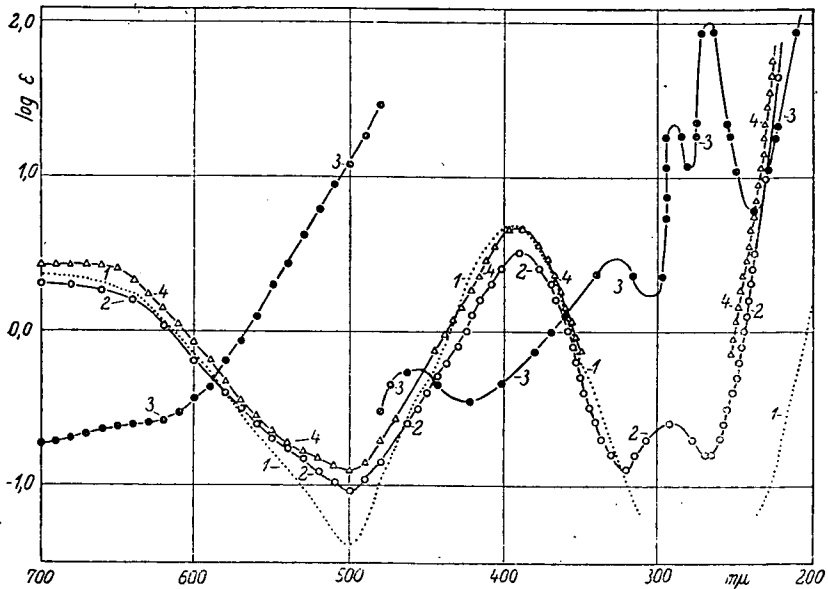
A nickeljodid és nickelbromid elnyelési színe különösen 500 és 300  $m\mu$  körül tér el az alapgörbétől (3. sz. ábra). Ennek a jelenségnek a magyarázatára később visszatérek.

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  $\epsilon$  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-



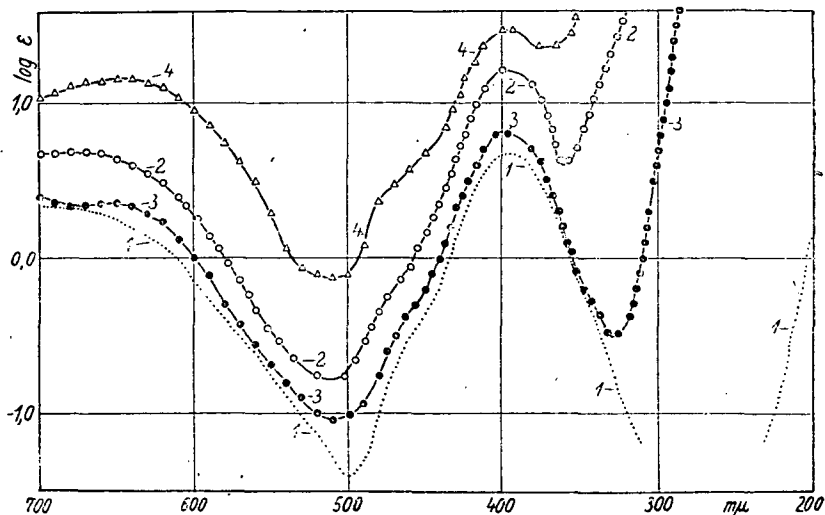
4. sz. ábra, 1: 2.00 mol  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ , 2: 2.31 mol  $\text{NiS}_2\text{O}_6$ , 3: 0.10 mol  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 1.10$  mol KCN. (480—200  $\text{m}\mu$ -ig  $\log \epsilon$  2.0-val van lejebb eltolva.), 4: 0.20 mol  $\text{NiS}_2\text{O}_6 + 1.16$  mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$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

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.

	$\lambda_1$	$\log \varepsilon_1$	$\lambda_2$	$\log \varepsilon_2$
2.0 m $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$	395	0.68	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$	395	0.678	—	—
2.0 m $\text{NiCl}_2$	400	0.698	—	—
4.5 m $\text{NiCl}_2$	407	0.704	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 5.0 m HCl	400	0.782	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 7.5 m HCl	408	0.878	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 10.0 m HCl	422	0.925	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 12.5 m HCl	430	1.065	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 5.0 m LiCl	396	0.725	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 7.5 m LiCl	406	0.842	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 10.0 m LiCl	415	0.977	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 12.5 m LiCl	438	1.958	—	—
0.2 m $\text{NiBr}_2$	278	0.299	395	0.634
3.694 m $\text{NiBr}_2$	304	0.519	398	0.682
0.2 m $\text{NiBr}_2$ + 6.5 m NaBr	302	0.528	398	0.684
0.0748 m $\text{NiJ}_2$	290	1.952	358	1.878
0.3343 m $\text{NiJ}_2$	288	1.165	372	1.110
0.2 m $\text{NiJ}_2$ + 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 $\text{HNO}_3$	288	2.398	398	0.745
0.2 m $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ + 14.5 m $\text{HNO}_3$	—	—	392	0.689
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 2.5 m $\text{H}_2\text{SO}_4$	386	0.645	—	—
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 5.0 m $\text{H}_2\text{SO}_4$	395	0.681	—	—
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 12.5 m $\text{H}_2\text{SO}_4$	403	0.702	—	—
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 15.0 m $\text{H}_2\text{SO}_4$	420	0.780	—	—
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 17.7 m $\text{H}_2\text{SO}_4$	430	0.888	—	—
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 0.5 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	398	0.702	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 1.0 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	396	0.724	—	—
0.2 m $\text{NiCl}_2$ + 0.1 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	392	0.768	—	—
2.0 m $\text{NiSO}_4$ + 0.01 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	390	0.700	—	—
2.31 m $\text{NiS}_2\text{O}_6$	294	0.402	392	0.498
0.2 m $\text{NiS}_2\text{O}_3$ + 1.12 m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	395	0.682	—	—
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 2.0 m $\text{NH}_4\text{OH}$	390	0.958	695	0.884
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 5.0 m $\text{NH}_4\text{OH}$	358	0.869	570	0.782
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 7.5 m $\text{NH}_4\text{OH}$	358	0.802	572	0.735
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 10.0 m $\text{NH}_4\text{OH}$	356	0.848	572	0.740
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 12.5 m $\text{NH}_4\text{OH}$	354	0.856	570	0.706
0.2 m $\text{NiSO}_4$ + 16.0 m $\text{NH}_4\text{OH}$	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	—	—

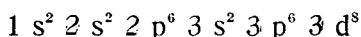
## 1. sz. táblázat (folytatás).

	$\lambda_1$	$\log \epsilon_1$	$\lambda_2$	$\log \epsilon_2$
0.037 m Ni(HCOO) <sub>2</sub> + 18.48 m HCOOH	395	0.824	—	—
0.2 m Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> + 5.0 m CH <sub>3</sub> COOH	396	0.848	—	—
0.2 m Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> + 10.0 m CH <sub>3</sub> COOH	397	0.859	—	—
0.2 m Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> + 16.5 m CH <sub>3</sub> COOH	399	0.828	—	—
0.75 m Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	392	0.715	—	—
0.2 m Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 2.32 m En	350	0.704	240	0.338
0.2 m Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 0.25 m En	378	0.779	620	0.488
0.2 m Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 0.1 m En	386	0.658	650	0.382
0.2 m Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 0.5 m En	368	0.875	590	0.625
2.0 m Ni(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 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 $\mu$  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:



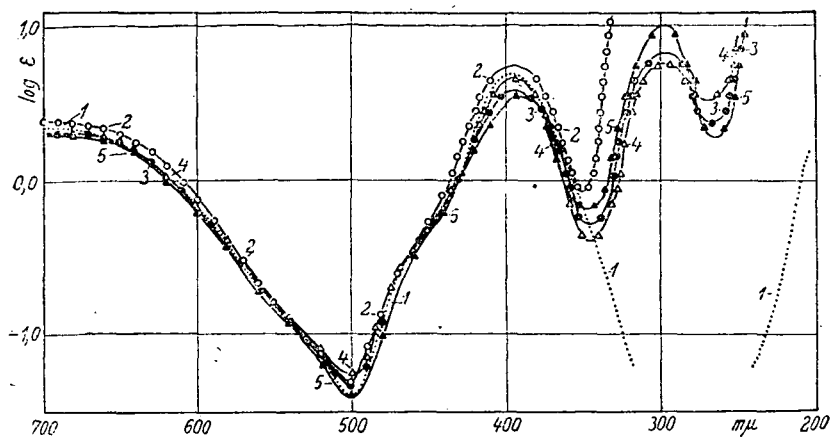
Ha a két ellentétes spinű elektron köt meg minden koordinációs helyen egy iont, vagy molekulát, úgy a komplex képzéséhez a négyes, illetőleg a hatos koordinációs szám esetén nyolc, illetőleg tizenkét elektron szükséges (22, 23). A komplexek valószínű elektron elrendeződése a következő:

## 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



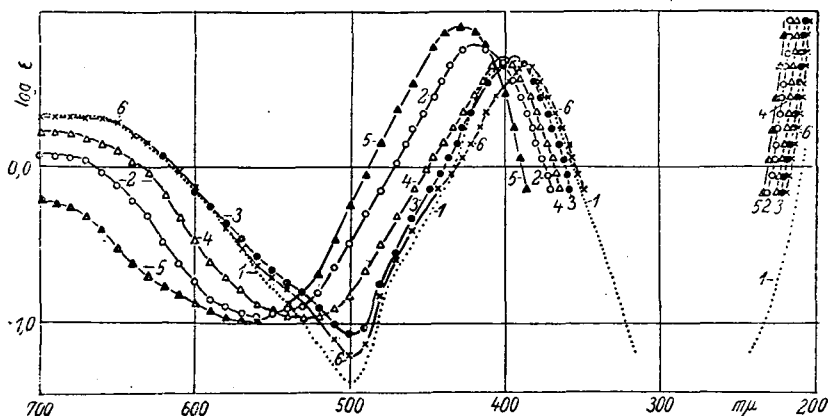
6. sz. ábra. 1: 2.00 mol  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ . 2: 0.20 mol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  + 10.00 mol  $\text{HNO}_3$ . 3: 2.00 mol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . 4: 4.20 mol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . 5: 0.20 mol  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ .

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



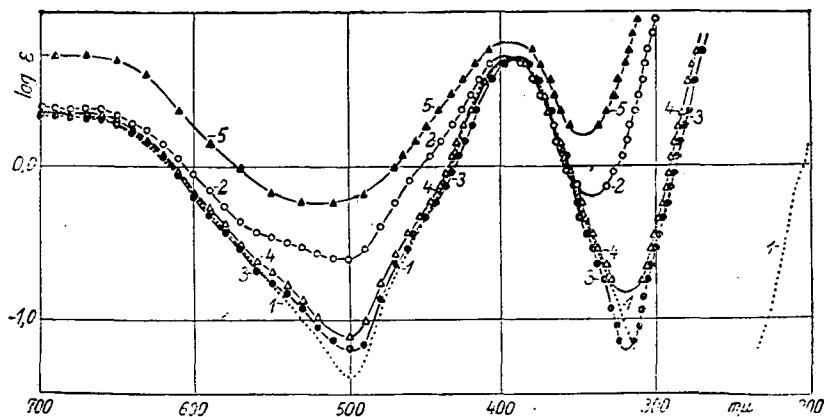
7. sz. ábra. 1: 2.00 mol  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ . 2: 0.20 mol  $\text{NiSO}_4$  + 15.00 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 3: 0.20 mol  $\text{NiSO}_4$  + 5.00 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 4: 0.20 mol  $\text{NiSO}_4$  + 12.50 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . 5: 0.20 mol  $\text{NiSO}_4$  + 17.70 mol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

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 szinképből levonható következtetések.

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



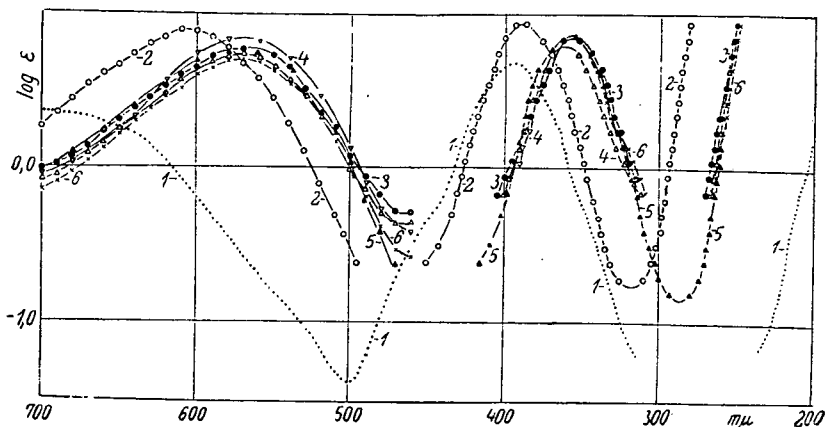
8. sz. ábra. 1: 2.00 mol  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ . 2: 0.20 mol  $\text{NiSO}_4$  + 0.50 mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . 3: 2.00 mol  $\text{NiSO}_4$  + 0.01 mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . 4: 2.00 mol  $\text{NiSO}_4$  + 0.10 mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . 5: 0.20 mol  $\text{NiCl}_2$  + 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 szinkép változhat fokozatosan, vagy ugrásszerűen. Az előbbi a sávok fokozatos eltolódásában esetleg azok elszélesedésében, vagy élesebbé válásában,  $\epsilon$  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 szinkép ugrásszerű változásán az új sávok megjelenését, illetve a

régiek eltűnését értjük. Okai lehetnek a koordinációs övben lejátszódó változások: a kémiai 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



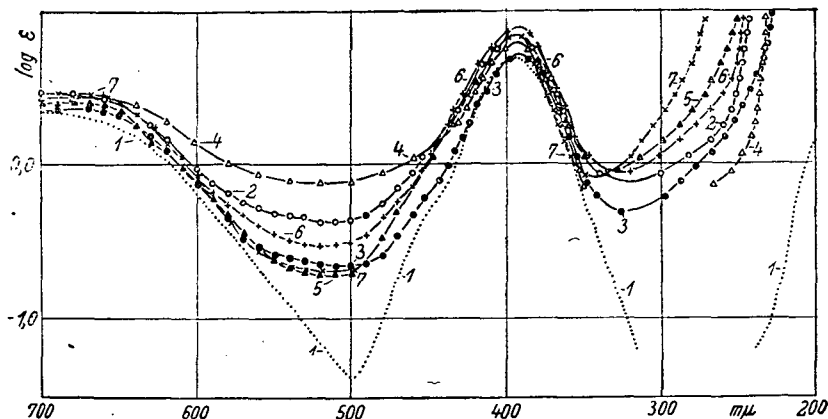
9. sz. ábra. 1: 2.00 mol  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ . 2: 0.20 mol  $\text{NiSO}_4$  + 2.00 mol  $\text{NH}_4\text{OH}$ . 3: 0.20 mol  $\text{NiSO}_4$  + 10.00 mol  $\text{NH}_4\text{OH}$ . 4: 0.20 mol  $\text{NiSO}_4$  + 7.50 mol  $\text{NH}_4\text{OH}$ . 5: 0.20 mol  $\text{NiSO}_4$  + 5.00 mol  $\text{NH}_4\text{OH}$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

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  $\mu\text{m}$ -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  $\mu\text{m}$  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



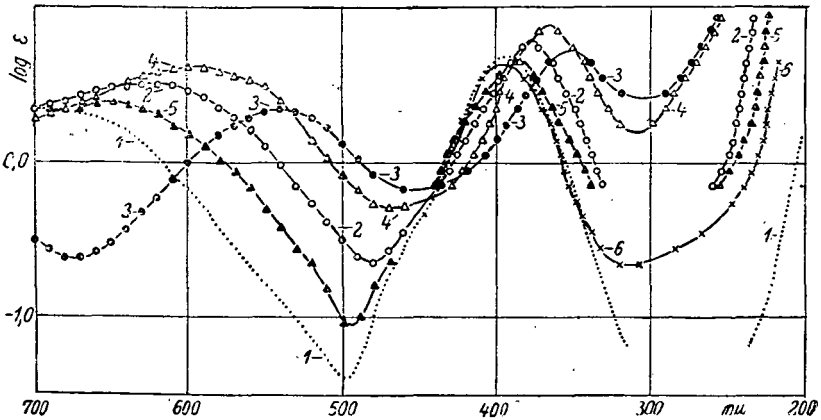
10. sz. ábra. 1: 2.00 mol  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ . 2: 0.20 mol  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  + 5.00 mol  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . 3: 0.75 mol  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . 4: 0.1956 mol  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ . 5: 0.20 mol  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  + 10.00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

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 színeképet. 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 jódból miatti az oldat néhány mp alatt megkékül.

A nickelcianid oldat színe kétségtelenül úgynevezett behatolási, vagy valódi komplex  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  keletkezését bizonyítja. Az egészen új típusú színek 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  $\mu\text{m}$  közötti színekterületen fellépő erős változás. A nickelion saját sávja 395  $\mu\text{m}$ -nál itt is megvan.

Az elnyelési színeknek 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 színeket a vízmentes



nickelsulfátnak tulajdonítja. Valószínűbb, hogy a nickelsulfát-  
semleges molekula mellett a  $[\text{Ni}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$  komplex is szerepet  
játszik 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  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{NiJ}_2$ ,  $\text{NiBr}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{NiS}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiS}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6$ ,  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $\text{NiEn}_3$  in verschiedenen konzentrierten Salz- und Säuerlösungen bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700  $\mu$  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  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{NiPr}_2$ ,  $\text{NiJ}_2$  Lösungen ist das neutrale Molekül  $\text{NiX}_2$  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. physic. Univ. Segediensis 4 (1935) 272.
13. *Kiss Á. és Gerendás M.*: Acta chem. mineral. physic. 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. Heydbrink*: 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. physic. 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.

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).

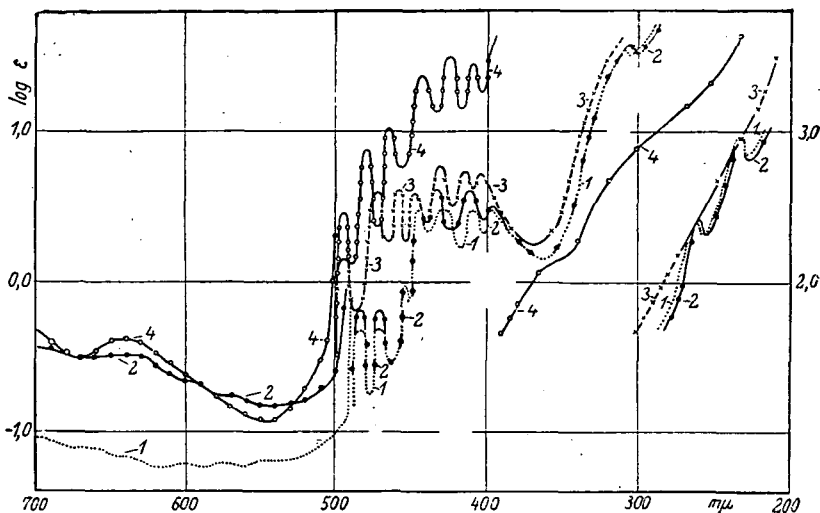
A vizsgálatokhoz részben Merck, részben Schuchard-féle pro anal, illetve reinst jelzésű, nátriummentes uranilacetátot, uranilchloridot, uranilnitrátot és uranilsulfátot használtam. Míg az uranilrodanidot (11) és uraniloxallátot (12), magam állítottam elő. A savak koncentrációját titrimetrikus úton, míg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

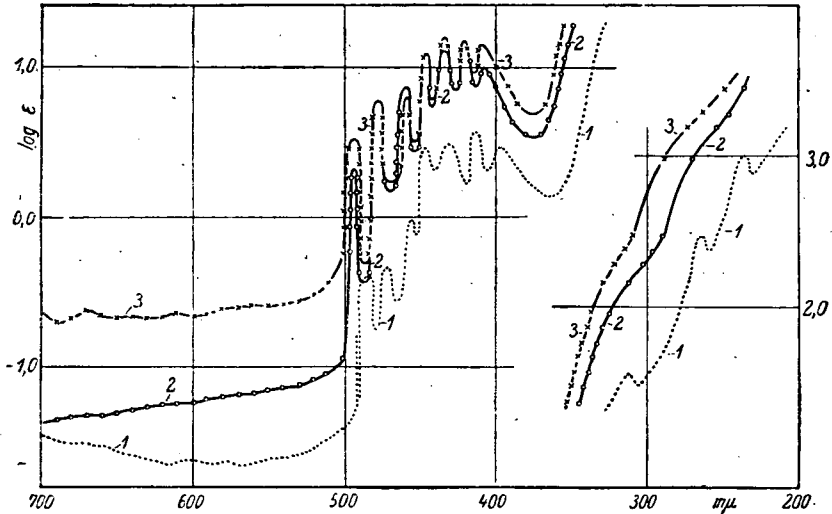
## I. sz. táblázat (folytatás).

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-

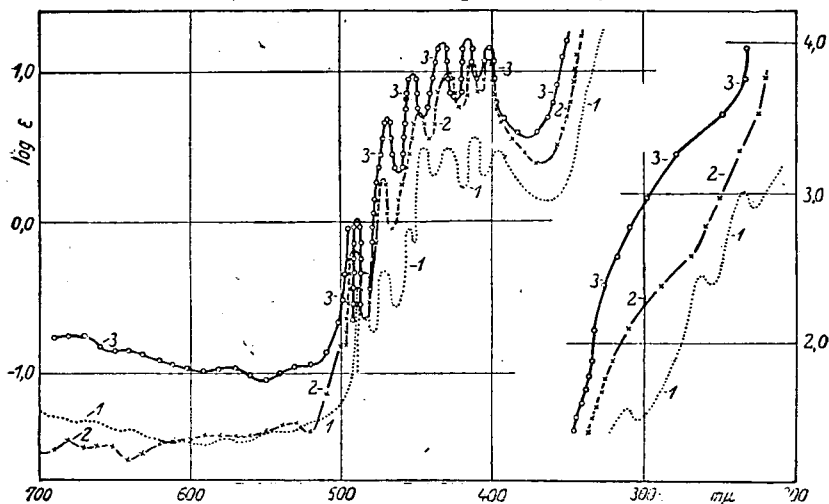


2. sz. ábra. 1: 0.9923 mol.  $UO_2(ClO_4)_2$ . 2: 0.50 mol.  $UO_2SO_4$ .  
0.10 mol  $UO_2SO_4$  + 10.00 mol.  $H_2SO_4$ .

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:  $1.00\text{ mol. UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 10.00\text{ mol. HNO}_3$ .

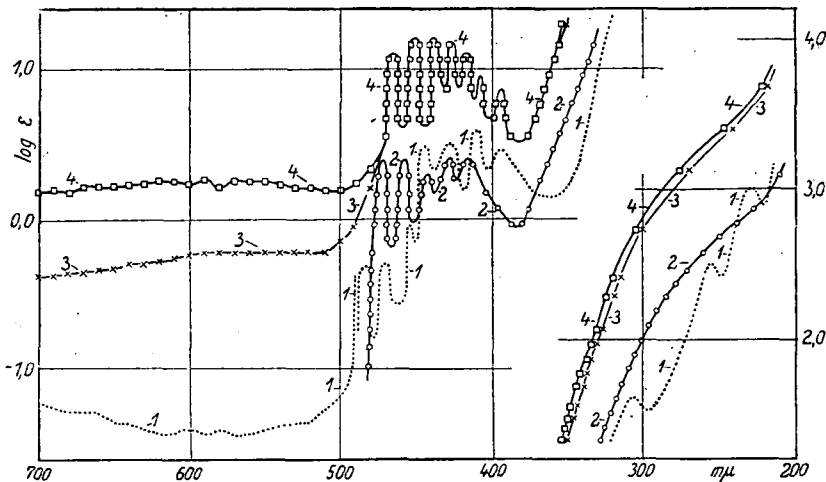
lényegesen nagyobb litiumchlorid, mint kalciumchlorid jelenlétében.

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 színképe van (4.



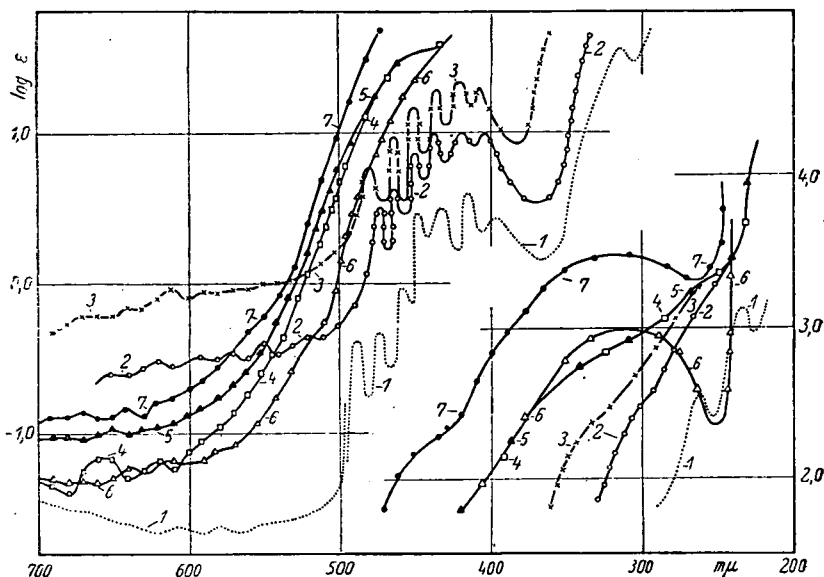
4. sz. ábra. 1: 0.9923 mol.  $UO_2(ClO_4)_2$ . 2: 0.347 mol.  $UO_2C_2O_4$ . 3: 0.0409 mol.  $UO_2(OH)_2 + 1.00$  mol.  $(NH_4)_2CO_3$ . 4: 0.0409 mol.  $UO_2(OH)_2 + 1.30$  mol.  $(NH_4)_2CO_3$ .

ábra, 4. görbe). A színkép 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 színképe 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 alapszíneképhez, 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 színeképe, 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 színeképterületen van (5. ábra, 5. görbe). Az extinkció értéke nő és a 656  $m\mu$ -nál lévő sáv elmosódik.

Hasonlóképen 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 színeképében 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 színekép keletkezése.*

Egy komplexvegyület elnyelési görbéjének létrehozásában, résztvehetnek a központiion, vagy atom saját elektronjainak, a koordinatív köté elektronoknak és a koordinált részek saját elektronjainak átmenetei (17). Az elnyelési színeképnek 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  $6d^1$  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  $6p^0$  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 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 átmeny 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 határgörbéje. 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 gyökből 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 színek, 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. Rüdüsüle: 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.

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

---

## **Polycyklosus nickel belsőkomplexek elnyelési szinképeről.**

Irta: *Szabó Róza.*

### *Bevezetés.*

Pfeiffer és munkatársai foglalkoztak behatóan az oxaldehydek, oxyketonok, o-aminobenzaldehidek különböző fémmekkel alkotott belsőkomplexeivel. Bonyolult szerkezetű polycyklosus belsőkomplexeket állítottak elő és rendszerezték azokat. (1).

A belsőkomplexek fényelnyelésének mechanizmusát Tsu-maki és Tshida (2), továbbá Kiss és munkatársai (3) vizsgálták. Szerintük a kialakult hidrogénhid és a koordinatív kötés között bizonyos hasonlóság van. Megállapították, hogy a központi ion és az egyes megkötött gyökök kölcsönösen olyan erősen zavarják egymás fényelnyelését, hogy az extinkció additivitásáról szó sem lehet.

Dolgozatomban szeretném megvilágítani, hogyan változik a komplex elnyelési görbéje egyazon központi ion, de különböző megkötött gyökök esetén. E célból felvettem néhány polycyklosus nickel belsőkomplex és a hozzá tartozó alapvegyület elnyelési görbéjét.

### *Kísérleti rész.*

Az előállított nickel komplexeknek megvizsgáltam az oldékonyságát különböző szerves oldószerekben, továbbá sav és lúg érzékenységet. Pfeifferrel (1 b.) egyezően megállapítottam, hogy ásványi savak könnyen elbontják a komplexeket, míg lúgokkal szemben igen állandók azok a komplexek, melyeknél a másodfajú mellékvegyérték gyűrű is kialakult. Ahol ez hiányzik, lúg hatására már enyhe melegítéskor elbomlik a komplex.

Az elnyelési színeképet szoba hőmérsékleten 700 és 460  $m\mu$  között a berlini Schmidt és Hansch-cégtől való König-Martens spektralfotométerrel, 200 és 450  $m\mu$  között a jénai Zeiss-cég „Spektrograf für Chemiker“ jelzésű készülékével vettem fel. A kísérleti berendezés és mérésmódot illetőleg Kiss és Gerendás (4) dolgozataira utalok.

Oldószerül abs. aethylalkoholt használtam, melyet Weigert (5) szerint tisztítottam. A kiindulási anyagok tisztaságát elemzéssel, illetőleg olvadáspont meghatározással, a komplexek összetételét pedig nickel és nitrogén tartalom meghatározással ellenőriztem.

### *Elnyelési görbék.*

A moláris extinkció koefficiens ( $\epsilon$ ) megadott hullámhossznál ( $\lambda$ ) a Beer—Lambert törvény szerint:

$$\log I_0/I = \epsilon c \cdot d$$

$I$  és  $I_0$  a gyengített, illetőleg a gyengítetlen fényintenzitást jelent,  $c$  az abszorbeáló anyag moláris koncentrációja,  $d$  az oldat réteg vastagsága cm-ben.

Az elnyelési görbéket 1—7. ábra adja meg. Helykímélés céljából egyes görbéket az ott megadott módon az ordináta tengely mentén eltoltam. Áttekinthetőség kedvéért a maximumok helyét és a maximumokhoz tartozó  $\log \epsilon$  értéket az 1. sz. táblázatban adom meg.

Hogy az oldószer hatást kiküszöböljem és egymásra vonatkoztatható adatokkal rendelkezem, úgy a komplexek, mint alapvegyületeik görbéit abs. aethylalkoholban vettem fel. Az abs. aethylalkoholban nem oldódó alapvegyületek görbéi hiányoznak. Az alapvegyületek elnyelési görbéinek leírását illetőleg utalok Kiss, Bácskai, Csokán dolgozatára (3b).

Glykokollnickel (I) vizes oldatának elnyelési görbáját 610  $m\mu$ -nál széles alacsony, 405  $m\mu$ -nál magasabb keskeny sáv, míg 300  $m\mu$ -nál felszálló ág jellemzi (1. ábra 2. görbe).

Salicylaldehyd-nickel (II) görbében 385 és 320  $m\mu$ -nál két közelítőleg azonos szélességű, míg 255  $m\mu$ -nál magasan fekvő keskeny sávot látunk (1. ábra 6. görbe).

Salicylaldimin-nickel (III) görbében 560 és 520  $m\mu$  között azonos az extinkció. 495  $m\mu$ -nál kis mellékmaximum, 405,

## 1. sz. táblázat.

I. H <sub>2</sub> O	610 0.65	—	—	—	365 1.06	—	—	—
II. C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	—	—	—	—	385 3.51	320 3.50	—	255 4.28
III. "	—	530 1.80	495 1.94	405 3.32	—	325 3.64	—	255 4.36
IV. "	—	—	—	—	385 3.50	325 3.63	—	255 4.17
V. "	—	580 1.13	—	—	(370) 3.30	325 3.75	—	255 4.30
VI. "	—	—	—	—	394 3.54	324 3.68	—	254 4.28
VII. "	—	—	—	(450) 2.45	—	335 4.02	274 4.04	—
VIII. "	—	—	—	415 3.82	—	—	295 3.68	—
IX. "	—	—	—	420 3.81	—	—	(295) 3.64	—
X. "	—	—	—	420 3.95	—	—	290 3.52	—
XI. "	590 2.63	500 3.09	—	—	370 4.19	—	275 4.34	—
XII. "	—	560 1.99	—	(450) 2.86	350 4.43	—	275 4.21	—
XIII. "	—	536 2.20	—	400 3.60	—	327 3.97	—	248 4.75
XIV. "	—	—	470 3.88	—	370 4.26	300 4.10	—	255 4.35
XV. "	—	540 1.84	—	(460) 2.60	—	340 4.18	260 4.32	—
XVI. "	—	570 2.66	—	(440) 3.31	—	333 4.02	260 4.18	235 4.50
XVII. "	—	580, 530 1.86, 1.86	—	410 3.34	—	330 3.83	—	255 4.44
XVIII. "	—	540 2.26	—	(420) 3.44	384 3.89	324 4.24	—	260 4.60
XIX. "	—	—	470 3.42	—	(366) 3.40	310 3.96	—	—
XX. "	615 3.60	567, 506 3.55, 3.54	—	—	384 4.26	—	288 4.42	—

325 és 255  $m\mu$ -nál két szélesebb és egy keskenyebb magas sáv figyelhető meg (2. ábra 3. görbe).

Salicylaldehydmethylimin-nickel (IV) görbájének 385 és 325  $m\mu$ -nál közelítőleg azonos szélességű, 255  $m\mu$ -nál magas keskeny sávja van (3. ábra 5. görbe).

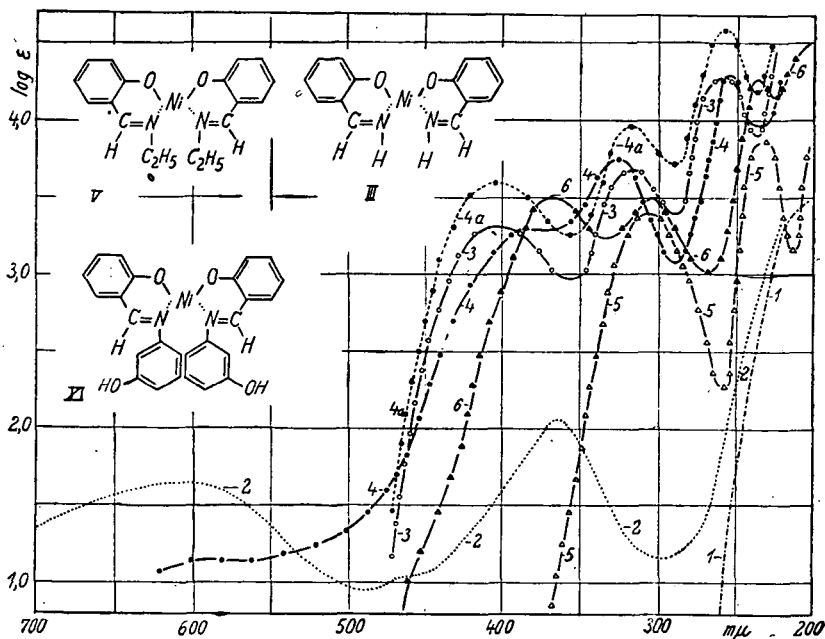
Salicylaldehydaethylimin-nickel (V) extinkciója 600 és 550  $m\mu$  között azonos. 325 és 255  $m\mu$ -nál két éles sávja van,



370  $m\mu$ -nál pedig egy elmosódott mellékmaximum figyelhető meg (1. ábra 4. görbe).

Salicylaldehydropionimid-nickel (VI) görbáját 394, 324 és 254  $m\mu$ -nál három éles sáv jellemzi (2. ábra, 5. görbe).

2 oxybenzalanilin-nickel (VII) szinképében 450  $m\mu$ -nál kis mellékmaximum, 335  $m\mu$ -nál széles alacsony, 274  $m\mu$ -nál keskeny sáv van (3. ábra 7. görbe).



1. ábra. 1: Aminoecetsav +  $H_2O$ . 2: Glykokollnickel +  $H_2O$ . 3: Salicylaldehyddaethylimin. 4: Salicylaldehydaethylinin-nickel. 4a: Ugyanaz számitott görbe. 5: Salicylaldehyd. 6: Salicylaldehyd-nickel.

2 oxybenzal 2' oxyanilin-nickel (VIII) görbáját 415  $m\mu$ -nál széles nagy, 295  $m\mu$ -nál keskeny kisebb sáv, 270  $m\mu$ -nál pedig lassan felszálló ág jellemzi (4. ábra, 3. görbe).

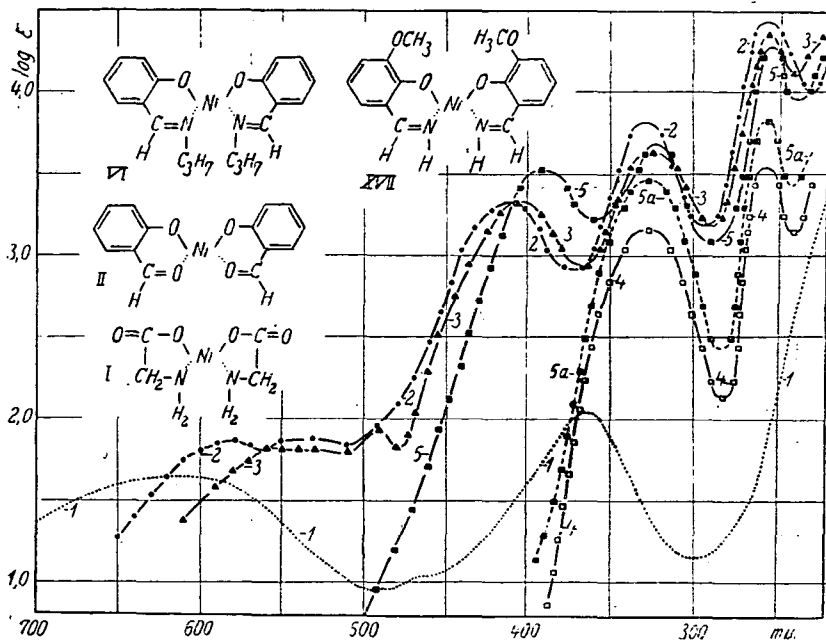
2 oxybenzal 2' oxyanilin-amino-nickel (IX) görbájében 420  $m\mu$ -nál széles nagy sávot, 295  $m\mu$ -nál azonban csak mellékmaximumot találunk. A lassan felszálló ág 270  $m\mu$ -nál megmarad (4. ábra, 4. görbe).

2 oxybenzal 2' oxyanilin-pyridin-nickel (X) görbájében is fellép 420  $m\mu$ -nál a széles nagy sáv, 290  $m\mu$ -nál a mellék-

maximum elmosódottabb, 270  $m\mu$ -nál kezdődő felszálló ág szintén meg van (4. ábra, 5. görbe).

2 oxybenzal 3' oxyanilin-nickel (XI) görbájében 590  $m\mu$ -nál egy lapos, 500 és 370  $m\mu$ -nál két széles magas sávot, míg 275  $m\mu$ -nál mellékmaximumot találunk (5. ábra, 5. görbe).

2 oxybenzal 4' oxyanilin-nickel (XII) görbájében 590 és 520  $m\mu$  között az extinkció azonos. 350  $m\mu$ -nál nagy széles,



2. ábra. 1: Glykollnickel +  $H_2O$ . 2: 2-oxy 3-methoxybenzalimin-nickel. 3: Salicylaldehydpropionimid-nickel. 4: Salicylaldehydpropionimid-nickel. 5a. Ugyanaz számított görbe.

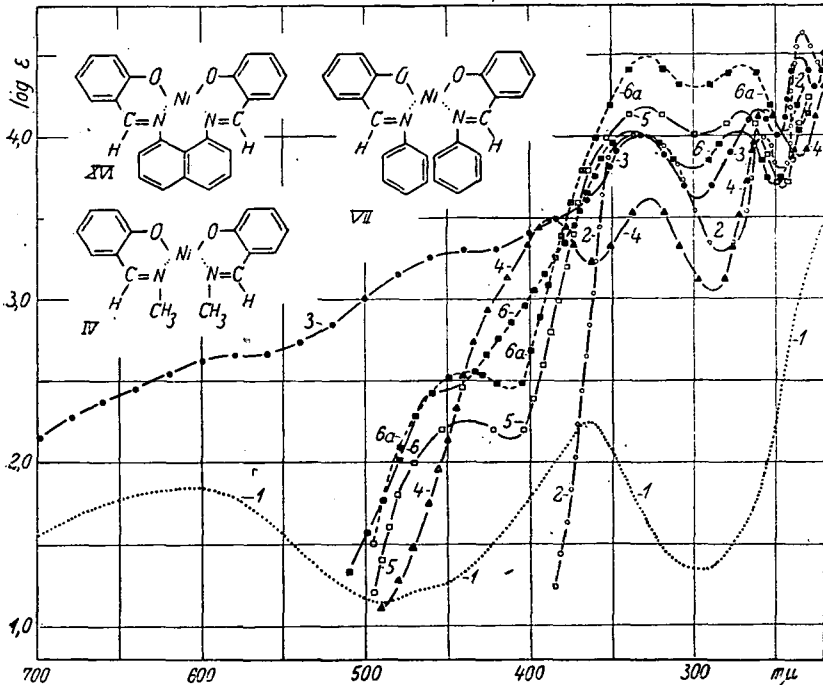
270  $m\mu$ -nál keskeny sávot, míg 450  $m\mu$ -nál lapos elmosódott melléksávot figyelhetünk meg (5. ábra, 3. görbe).

Salicylaldehyd-aethylendiimin-nickel (XIII) első sávja a látható területen fekszik (536  $m\mu$ ). Ultraibolyában a sávok 400, 327, és 248  $m\mu$ -nál vannak (6. ábra, 3. görbe).

Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-nickel (XIV) első igen magas sávja a látható és ultraibolya határán (470  $m\mu$ ) jelenik meg. A másik három sáv az ultraibolya területére (370, 300 és 250  $m\mu$ ) esik (7. ábra, 3. görbe).

Salicylaldehyd-*m*-phenylendiimin-nickel (XV) görbájében 550 és 520  $m\mu$  között az extinkció azonos. A látható határán (455  $m\mu$ ) elmosódott mellékmaximumot, 340 és 260  $m\mu$ -nál széles, illetve keskenyebb sávot figyelhetünk meg (7. ábra, 5. görbe).

Salicylaldehyd-1-8-naphталyndiimin-nickel (XVI) görbájében 570 és 440  $m\mu$ -nál elmosódott mellékmaximumokat, 333



3. ábra 1: Glykokollnickel + H<sub>2</sub>O. 2: Salicylaldehyd 1-8-naphталyndiimin. 3: Salicylaldehyd 1-8-naphталyndiimin-nickel. 4: 2 oxybenzalanilim-nickel. 5: 2 oxybenzalanilin. 6: 2 oxybenzalanilin-nickel. 6a: Ugyanaz, számított görbe.

$m\mu$ -nál széles, 260 és 235  $m\mu$ -nál pedig keskeny sávokat figyelhetünk meg (3. ábra, 3. görbe).

2 oxy 3 methoxybenzalanilin-nickel (XVIII) görbájében 580 és 530  $m\mu$ -nál két kis mellékmaximumot, az ultraibolya területén pedig (410, 330 és 255  $m\mu$ ) három magas sávot találunk (2. ábra, 2. görbe).

Resorcyaldehyd-aethylendiimin-nickel (XVIII) görbájé-

ben 540  $m\mu$ -nál széles elmosódott, 384, 324 és 260  $m\mu$ -nál három keskeny sávot, míg a látható és ultrabolya határán 420  $m\mu$ -nál egy mellékmaximumot találunk (6. ábra, 4. görbe).

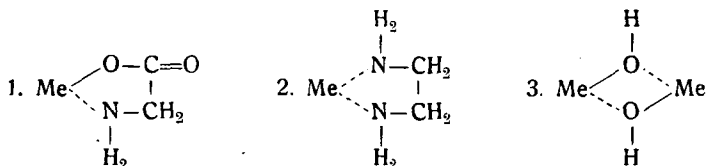
O-aminobenzaldehyd-aethylendiimin-nickel (XIX) görbében a láthatóban 420  $m\mu$ -nál magas, széles, 310  $m\mu$ -nál egy keskeny sávot, 366  $m\mu$ -nál egy elmosódott melléksávot figyelhetünk meg (6. ábra, 5. görbe).

O-aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel (XX) görbájének látható részét egy széles, igen magas sáv uralja, melynek 615, 567, 506  $m\mu$ -nál kisebb mellékmaximumai vannak. Ezenkívül az ultrabolyában 384 és 288  $m\mu$ -nál két éles sávja van (7. ábra, 6. görbe).

Phthalocyanin-nickel (6) (XXI) a görbében minden sáv elmosódott (4. ábra, 6. görbe).

### Komplexek szerkezete.

Pfeiffer megkülönböztet első, másod, harmad fajú mellékvegyérték gyűrűt, a mellékvegyérték gyűrűk faja szerint osztályozta a belső komplexeket (1 d). Egy, illetőleg két ugyanazon központi atomból kiinduló mellékvegyérték kötést tartalmaznak az első (1), illetőleg a másod fajú (2) komplexek. A harmad fajú komplexek szintén két mellékvegyérték kötést tartalmaznak, de ezek már két különböző atomból indulnak ki (3):



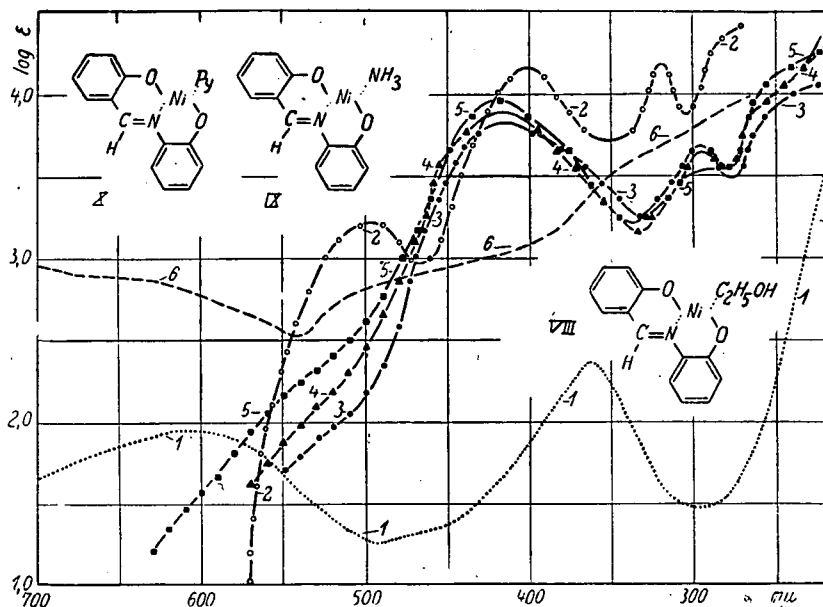
Az első és másod fajú gyűrűs komplexeknél általában az ötös és hatos, míg a harmad fajúaknál a négyes gyűrűk gyakoriak.

Az általam előállított polycyklusos belsőkomplexekben az egyenlő (I—VIII, XII, XVII, XXI), vagy különféle (XIII—XVI, XVIII—XVI, XVIII—XX) fajú mellékvegyérték gyűrűk kapcsolódnak egymáshoz. A komplexek első típusánál a két első fajú mellékvegyérték gyűrű trans helyzetben kapcsolódik a nickel atomhoz (I—VIII, XII, XVII, XXI). A komplexek második típusánál a két első fajú mellékvegyérték gyűrűt egy másod fajú

mellékvagyérték gyűrű kapcsolja össze (XIII—XVI, XVIII—XX).

A vizsgált komplexek az erős, vagy behatolási komplexek csoportjába sorozhatók.

A nickel a négyes és a hatos koordinációs számmal képezi komplex vegyületeit. Utóbbi esetben koordinátíve telített vegyületet kapunk. Négyes koordinációs szám esetén az elren-

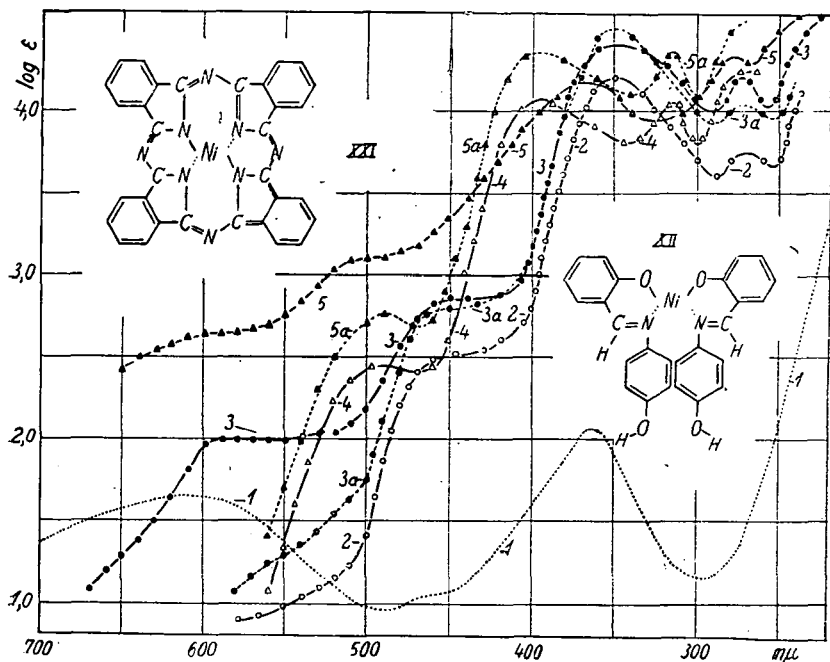


4. ábra. 1: Glykokollnickel + H<sub>2</sub>O. 2: 2 oxybenzal '2' oxyanilin. 3: 2 oxybenzal- 2'oxyanilin-nickel. 4: 2 oxybenzal 2' oxyanilin-amino-nickel. 5: 2 oxybenzal 2' oxyanilin-pyridin-nickel. 6: Phthalocyanin-nickel.

deződés planáris, vagy tetraédres lehet. Az irodalomban található elméleti megfontolások és kísérleti eredmények alapján elfogadhatjuk, hogy a két vegyértékű nehéz fémek négyes koordinációs számú belsőkomplexeinél általában a sík elrendeződés az uralkodó (7). Ha asszimmetrikus szén atom épül be a komplex molekulába, ez a síktól való kisebb nagyobb elhajlást idéz elő (8). Erre vall a fellépő anomális rotációs diszperzió (Cotton hatás).

A vizsgált komplexeknek az 1—7 ábrán megadott szerkezeti képletei Pfeiffer (1) vizsgálatának az eredményei. Pfeif-

fer elméleti megfontolásai, valamint a molekula modellek szerint a központi ion által megkötött gyökök egyes alkotórészei egy síkban helyezkednek el. Még kétséges, hogy a központi atom a megkötött gyökkel egy síkban, vagy azon kívül fekszik-e (1 d). Ley (9) az aminosav fém-sóit belsőkompleként fogta fel és a planáris elrendeződést több reakcióval igazolta. Nickel komplexek esetében is sikerült ezt bizonyos izo-



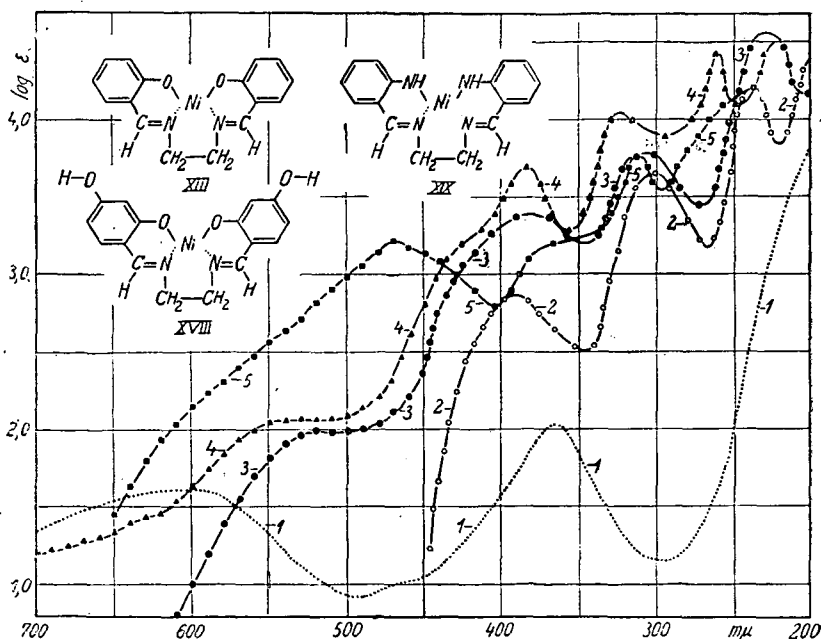
5. ábra. 1: Glykokollnickel +  $H_2O$ . 2: 2 oxybenzal 4' oxyanilin. 3: 2 oxybenzal 4' oxyanilin-nickel. 3a: Ugyanaz, számított görbe. 4: 2 oxybenzal 3' oxyanilin. 5: 2 oxybenzal 3' oxyanilin-nickel. 5a: Ugyanaz, számított görbe.

mérek felléptével (10), illetőleg kristályrács szerkezeti vizsgálatokkal igazolni (11). A vizsgált komplexek jó részénél szerepel a benzol gyűrű, úgy ennek is irányító hatása van a síkban való elrendeződés kialakulására.

A négyes koordinációs számú planáris elrendeződésű komplex koordinatíve telítetté válik, ha a sík felett és alatt még két gyököt köt meg koordinatíve. A vegyületeknél tapasztaltam, hogy közülük néhány (III, V, VII, XVIII) kristályosodás-

kor két oldószer molekulát köt meg trans helyzetben. Ez szintén a planáris elrendeződés bizonyítéka.

A megkötött gyököket a gyenge, vagy normális komplexeknél a fő- (ion — ion), illetőleg a mellékvegyérték (ion — dipol) kötés, azaz elektrosztatikus erők tartják össze (1 d). A felsőkomplexekben és a hasonló vegyületekben azonban mindkettő a koordinatív kötésbe megy át. Így nincs alapvető különb-

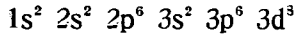


6. ábra. 1: Glykokollnickel + H<sub>2</sub>O. 2: Salicylaldehyd-aethylendiimin.  
3: Salicylaldehyd-aethylendiimin-nickel. 4: Resorcyaldehyd-aethylendiimin-nickel. 5: o-aminobenzaldehyd-aethylendiimin-nickel.

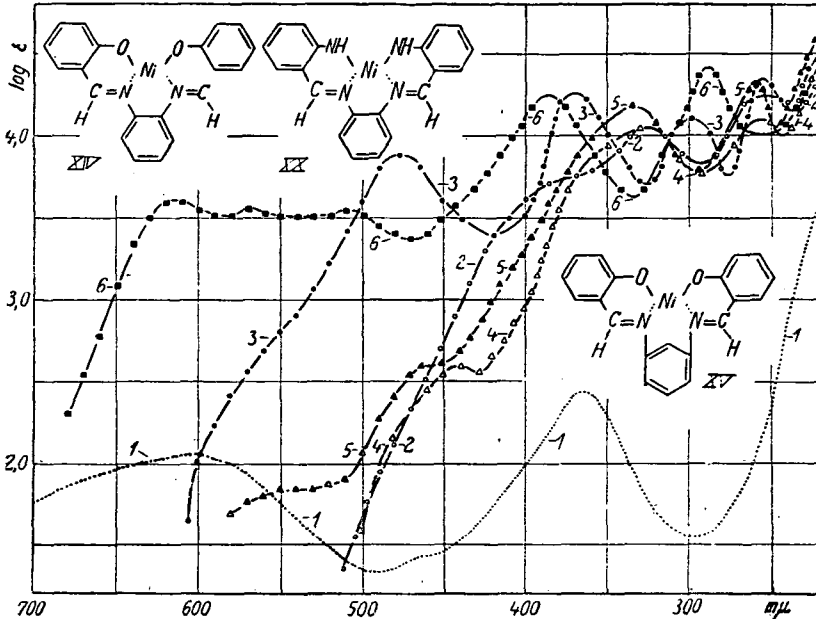
ség a fő- és mellékvegyérték kötés között. A koordinatív kötés esetén tekintet nélkül arra, hogy iont, vagy semleges molekulát köt meg a központi ion, egy a megkötött gyököktől származó elektron pár köt szemipolárisan.

### Fényelnyelés mechanizmusa.

A nickel-ion valószínű elektron elrendeződése Smidt-Stoner (12) szerint:



Ha két ellentétes spinű elektron köt meg minden koordinációs helyen egy iont, vagy molekulát, akkor a négyes, illetve hatos koordinációs szám esetén nyolc, illetve tizenkét elektron szükséges a komplex képzéshez (13, 7). Pauling (14) szerint a nyolc koordinatív kötő elektron a planáris elrendeződés esetén a  $3d^2$ ,  $4s^2$  és  $4p^4$  pályákra lép, míg a tetraédes elrendeződés



7. ábra. 1: Glykokollinickel +  $H_2O$ . 2: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin. 3: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-nickel. 4: Salicylaldehyd-m-phenylendiimin. 5: Salicylaldehyd-m-phenylendiimin-nickel. 6: o-aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel.

esetén a  $4p^4$ ,  $4d^4$  pályákon történik az elektronok elhelyezése. Mind a négy alkatrészt egyenlő erős megkötése elérhető, ha váltakozva más és más alkatrészt kötnek meg a  $3d^2$ ,  $4s^2$  és  $4p^4$  elektronok. Ray (15) szerint a négyes koordinációs szám szerint felépülő gyenge, vagy normális komplexeknél a  $4p^4$  és  $4d^4$  elektron elrendeződés lehetséges. A hatos koordinációs szám esetén Pauling szerint  $3d^4$ ,  $4s^2$  és  $4d^6$  lenne a normális elektron eloszlás. Ehelyett a  $3d$  pálya elfoglalt volta miatt, a  $3d^2$ ,  $4s^2$ ,



$4p^6$  és  $4d^2$  lehet az elektronok elhelyezése. Ray szerint a  $4p^6$  és  $4d^6$  elektron elrendeződés lehetséges.

A megvizsgált komplex vegyületek fényelnyelésében részt vesznek a központi ionnak és a koordinatív kötések alkatrészeknek az elektronjai, továbbá a koordinatív kötő elektronok (16).

Ha elfogadjuk a Pauling-féle modellt és feltesszük, hogy a szomszédos molekulák zavarása folytán csak az első elektron átmenet lehetséges, akkor a koordinatív kötő  $3d^2$ ,  $4p^2$  és  $4p^4$  elektronoknak, továbbá a nickel-ion saját  $3d^8$  elektronjainak egy egy sáv fog megfelelni. Ezek a sávok kisebb intenzitásúak. Ha az első gerjesztések a kötésnek csak a lazítását jelentik, akkor még annyi ionizációs és disszociációs sáv várható, ahány különböző erősségű kötés van a komplexekben. Ezek a sávok erősebb intenzitásúak. Ezekhez jönnek még a megkötött gyökök abszorpciójától származó sávok. A sávok helyzete az alap és gerjesztett állapot energia viszonyától, míg azok magassága az átmenetek valószínűségétől függ. Ezekből a részlet sávokból épülnek fel egyelőre ismeretlen módon a polycyklosos nickel belsőkomplexek elnyelési görbéi.

A nickel-ionnak és a koordinatív kötő elektronoknak fényelnyeléséről a nickelglykokoll (1. ábra 2. görbe) adhat felvilágosítást, mivel a megkötött gyökök fényelnyelése elhanyagolható. Itt a részlet sávok két széles szerkezet nélküli sávva olvadnak össze. A  $260 \text{ m}\mu$ -nál kezdődő felszálló ág pedig az ionizációs és disszociációs sávokat tartalmazza.

A vizsgált vegyületek legtöbbször a koordinatív megkötött gyökök benzol származékai (VII—XII, XIV—XVI, XX—XXI). A benzol gyűrű  $\pi$  elektronjai gerjesztésének az ultraibolyában két sáv felel meg. Ha a molekulába több benzol gyűrűt viszünk be, a benzol gyűrűk számával közel arányos lesz a benzol sávok magasságának növekedése.

Ha a benzol gyűrűk hidrogén atomjait  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_3$ , stb. gyökökkel helyettesítjük, a gyűrű  $\pi$  elektronjai fellazulnak. Ennek következménye, hogy a sávok a vörös felé tolnak el és a magasságuk erősen nő (VIII—XII, XVII—XVIII).

Ujabban Hertel és Schinzel (17) a Schiff-féle bázisok elnyelési görbéinek elemzése útján arra az eredményre jutottak, hogy az azomethyn csoport és a phenyl gyök, mint önálló

kromoforok működnek. Így a Schiff-féle bázisoknál az ultrabolya területén tapasztalt erős abszorpció az azomethyn csoporthoz tartozik.

A látható színkép határán megjelenő sáv a hidrogén-híd sávja (2). Polycyklusos komplexeknél a nickel-ion és a nitrogén atom között lévő mellékvegyérték kötések helyettesítik a hidrogén-hidat. A komplexek stabilitásával a sávok élesedését kellene várnunk. Ahol a részlet sávok egymásra helyeződése nem zavar, ez valóban látható is (II, XIII, XIV).

### *Kromoforok kölcsönhatása.*

A nickel-ion és a megkötött gyökök kölcsönhatásának kimutatása céljából

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + n\varepsilon_2$$

képlet szerint kiszámítottam a II, V, VIII, XI, XIV komplexek extinkciós görbéit a glykokollnickel és megkötött gyökök (Schiff-féle bázisok) fényelnyeléséből.  $\varepsilon_1$  és  $\varepsilon_2$  a glykokollnickel és megkötött gyökök moláris extinkció koefficiensét jelenti,  $n$  pedig a komplexbe beépített kiindulási anyagok molekuláinak a számát. Ezeknek a számításoknak az extinkciók összegezhetőségén kívül a következő feltevések képezik az alapját.

Mindenik komplexnél elektront adók a nitrogén atom és az oxigén-ion. Mivel a glykokoll csak 200  $m\mu$  közelében abszorbeál, így a glykokoll nickel elnyelési görbéje a nickel-ionnak és a koordinatív kötésnek fényelnyelését adja meg. Ezt a görbét az erősen abszorbeáló aromás csoportok abszorpció görbéivel kell összegeznünk, hogy az említett komplexek fényelnyelését megkapjuk.

Mint látható (5 ábra 5 görbe, 2 ábra 5 görbe, 1 ábra 4 görbe, 3 ábra 7 görbe) az V—VII, IX—XII komplexeknél a talált és számított görbe (szaggatott vonal) között az eltérés olyan erős, hogy nem beszélhetünk a központi ion és a megkötött gyökök fényelnyelésének additivitásáról.

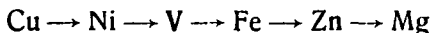
A nickel-ionnak és megkötött gyököknek az egymásra gyakorolt hatása kölcsönös. A nickel-ion erősen megváltoztatja a megkötött aromás gyökök extinkcióját, viszont az aromás gyökök erősen emelik a nickel-ion fényelnyelését.

A megkötött gyökök extinkciójának megváltozását a vegyérték szögeknek komplexképződés által létrehozott deformációja okozza. A molekula deformációra felvilágosítást nyújthat a komplex molekula térbeli modellje (3a, 18). A szénvegyületek térkémiája szerint a szén atom négy vegyértéke a tetraéder négy csúcsa felé irányul. A vegyérték irányok egymással  $109^{\circ}28'$  szöget zárnak be (19). A szög nagysága az egyes alkotórészek vonzó, vagy taszító hatása következtében megváltozhat. Ez által a molekulában bizonyos feszültség lép fel, ami az energia tartalom megnövekedésével jár (20). A molekulában a szomszédos alkotórészek kölcsönhatása következtében az egyes külső elektrongyűrűk deformálódnak és így a kromoforok elnyelési görbéinek az alakja megváltozik. A megkötött gyökök extinkciójának megváltozásánál a molekula polarizáció is szerepet játszik (3a, 18). A belső komplexeknél a fém-ion elektromos erőtere a sík elrendeződésű molekula töltés eloszlását megváltoztatja, ennek következtében megváltozik a molekula fényelnyelése is. A kation erőtere által előidézett nagy fokú molekula polarizáció eltorzítja a kromofor fényelnyelő elektronjainak a pályáit, ennek következtében bizonyos elektron ugrások könnyebben, vagy nehezebben, esetleg egyáltalán nem mehetnek végbe, így egyes fényelnyelési sávok nagy mértékben megváltozhatnak, esetleg eltűnhetnek.

A komplex képződés folytán nem alakul ki egy egységes  $\pi$  elektron rendszer (3b). A fényelnyelés nem az egységesnek képzelt  $\pi$  elektron rendszer gerjesztésében áll, hanem a kiindulási anyagok eltorzult elnyelési sávjait fel lehet ismerni a nickel komplexek (II, V—VII, XI—XIV) elnyelési görbéiben. A kromoforok bizonyos mértékig megtartják jellemző elnyelési sávjukat (21). Beszéltünk bizonyos kromofor csoportokhoz (benzolmag, azomethyn csoport) tartozó  $\pi$  elektronok gerjesztéséről. A nickel-ionhoz közelebb lévő csoport  $\pi$  elektronjainak gerjesztési energiája a nickel-ion erőterének hatására erősebben változik, mint a távolabb levőké. Erre vall a mellékmaximumok, fordulópontok fellépte (III, V, VII, XI, XII, XV—XVIII, XIX, XX). A különböző hullámhosszúságú részletsávok egybeolvadása folytán a sávok ellaposodnak, ha a benzolgyűrűk számát szaporítjuk (VII, XI, XII).

Pfeiffer (22) szerint különböző központi mag, de azonos

megkötött gyökök esetén a komplex állandósága a következő sorban csökken:



A komplex állandósága a kötés erősségével, az viszont a koordinatív kötések elektronoknak a különböző pályákon való elhelyezkedésével függ össze (16, 23). Állandóbb komplexeknél a mélyebben fekvő pályákra lép az elektron, mint a bomlékonyaknál, így a gerjesztésük nagyobb energiával jár és így az elnyelési sávjaik az ibolya felé tolódnak el. Így a sávok helyzete, illetve az egész színekép felépítése felvilágosítást nyújt a komplexek állandóságára.

A II, VII, VIII, XI, XIII, XIV komplexekkel azonos felépítésű uranil (24) és réz (3a) komplexeknél az elnyelési görbék összehasonlítását az alapvegyületek elnyelési színeképehez viszonyítva elvégeztem. A II kiindulási anyaga az uranil komplexnél tartja meg legjobban saját abszorpciós sávjait, míg a nickel és réz komplexeknél az utraibolya és látható határán egy új sáv jelenik meg. A VII, illetőleg XII kiindulási anyagainak színeképe a nickel, illetőleg nickel és uranil komplexeknél változik meg kevésbé, réz komplexeknél legnagyobb a sávok deformálódása. A VII, VIII, XI, XII, XIV típusú réz és nickel komplexeknél a Schiff bázisok elnyelési görbéi erősebb elváltozást szenvednek, mint az uranil komplexeknél. A XIII esetében a stabilisabb réz és nickel komplexeknél a salicylaldehyd-aethyléndiimin molekula saját abszorpciója kevesebb változást szenved, mint a bomlékonyabb uranil komplexnél. Ez elmondottakból nyilvánvaló, hogy a kötés erősség mellett még más befolyások is szerepet játszanak az elnyelési színekép kialakulásában.

### *Szerkezet és a fényelnyelés összefüggése.*

Ha a részletsávok száma és keletkezésük mechanizmusa egyforma is, az egyes komplexek kísérletileg talált extinkciós görbéje a következő okokból lehet különböző szerkezetű.

A komplexek összetételétől függően a részletsávok helyzete és magassága változhat. Az egymáshoz közel eső sávok különböző módon olvadhatnak össze széles sávokká. Ezáltal az egyes komplexeknél az extinkciós görbék sávjainak száma kü-

lönböző lehet. Továbbá a helyzetük alapján megfelelőnek vélt sávok különböző eredetű részletsávokból állhatnak. Ezek a körülmények megnehezítik a fényelnyelés és a kémiai szerkezet közötti összefüggés felderítését:

Aromás csoportokat tartalmazó polycyklusos komplexeknek (II—VII, XI—XX) az ultraibolyában két magas, többé kevésbé éles sávja van. Ezek az azomethyn csoport és benzolmag  $\pi$  elektronjainak gerjesztéséhez tartoznak (16, 3b). A mellékmaximumok és fordulópontok a benzolmag  $\pi$  elektronjainak a nickel-ion, illetőleg a gyökök által okozott befolyásolására vallanak. A 260  $m\mu$  környékén fekvő felszálló ág az ionizációs sávokat tartalmazza. A nickel-ion saját abszorpcióját a látható és ultraibolya határán fellépő sáv tartalmazza, a koordinatív kötés sávja pedig a látható területre esik.

A II, IV, V, VI polycyklusos komplexeknek hasonló szerkezetű elnyelési görbéjük van, ami arra vall, hogy az ötös gyűrű (V és VI) kialakulása, illetőleg annak hiánya (II és IV), továbbá a bekapcsolt aliphas amin szén atom számának növelése (II és IV) nem okoz az extinkciós görbék szerkezetében változást. Így az ilyen szerkezeti különbségek az elnyelési görbe alapján nem állapíthatók meg.

A benzol gyűrűre kapcsolt  $-\text{OH}$  és  $-\text{OCH}_3$  csoportok hatására létrejött sáv eltolódás és az extinkció érték növekedése jól látható a XIII és XVIII, III és XVII komplexek elnyelési görbéiből. A  $=\text{CO}$  és  $-\text{CN}$  csoportoknak nincs lényeges befolyásuk (II, illetőleg XIII—XVI). A  $=\text{CN}=\text{NH}$  csoport a látható területen extinkció növekedést okoz (XIX, XX). A II, III, XIII komplexek sávjai a megadott sorrendben kiélesednek, ami a komplex stabilitásával van összefüggésben.

Bi- (II—VII, XI—XII, XVII), illetve tricyklusos (XIII—XVI, XIX, XX) komplexek nem rendelkeznek az illető csoportra jellemző extinkciós görbével. Nagyobb különbség van ezen csoport egyes képviselőinek (VIII, XI, XII, XIV, XV) extinkciós görbéi között, mint a különböző csoportokba tartozó komplexeknél. Így a VIII komplexnél az OH csoportnak 2', 3', 4' helyzetbe való vitele jelentős változást okoz az elnyelési görbénél (XI, XII). Ugyan ez áll a tricyklusos sorzatba tartozó XIV komplexre is. Így ha a két amino csoport meta helyzetű (XIV, illetőleg XV), az extinkciós görbe lényegesen eltér. A

VIII komplexnél pyridin és ammonia addíció a sávok vörösfelé való eltolódását okozza. Az ultraibolya második sávja pedig ellaposodik (IX és X).

A sávok elmosódásában valószínűleg a molekulák polimerizációja is közre játszik.

### *Zusammenfassung.*

Es wurden die Extinktionskurven von mehreren polyzyklischen Nickelkomplexen und deren Ausgangsstoffe bei Zimmertemperatur zwischen 700 und 200  $m\mu$  möglichst genau ausgemessen.

Es wurde der Mechanismus der Lichtabsorption und die Struktur der Komplexe besprochen und gezeigt, dass sich die Extinktionskurven verwickelter Weise aus der Lichtabsorption des Nickelions und der Liganden aufbauen.

Wegen der starken Wechselwirkung zwischen Nickelion und Liganden ist die Extinktion der Komplexe keine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe. Während der Komplexbildung erleidet sowohl die Extinktion des Zentralions als die der Liganden eine tiefgreifende Änderung.

Die Stärke der Bildung, weiterhin die Deformation und die Polarisation der Molekeln der gebundenen Liganden beeinflussen in verwickelter Weise deren Lichtabsorption, so dass die Extinktion der Komplexe keine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe ist.

Ein einfacher Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Konstitution der Komplexe liess sich — aus erwähnten Gründen — nicht ableiten.

\*

Dolgozatomat a szegedi Egyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem. Ezen a helyen is hálás köszönetet mondok Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak, hogy állandó szíves útbaigazításával és az intézet eszközeinek rendelkezésemre bocsátásával dolgozatom elkészítését lehetővé tette.

Szeged, 1942. május.

## Irodalom.

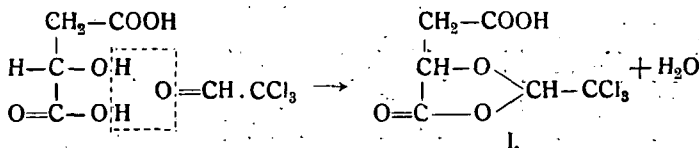
1. *P. Pfeiffer és munkatársai:* a) J. prakt. Chem. 129 (1931) 163.  
b) Liebig's Ann. Chem. 503 (1933) 84. c) J. prakt. Chem. 149 (1937) 217.  
d) Angew. Chem. 53 (1940) 93.
2. *R. Tsuchida és T. Tsumaki:* Bull. Chem. Soc. Japán 13 (1938) 527, *T. Tsumaki:* Bull. Chem. Soc. Japán 13 (1938) 252.
3. *a. Kiss Á., Csokán P., Nyiri G.:* Z. physik. Chem. (A) 190 (1942) 65, *Kiss Á., Bácskai G., Csokán P.:* J. prakt. Chem. 160 (1942).
4. *Kiss Á. és Gerendás M.:* Acta chem. mineral. et phys. Univ. Segediensis 4 (1934—35) 124, 272; 5 (1936—37) 153; Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 117.
5. *F. Weigert:* Optische Methoden der Chemie Akad. Verlagsg. Leipzig (1927) 212.
6. *L. Gattermann:* Praxis des organischen Chemikers. Walter de Gruyter & Co. Berlin (1939).
7. *H. J. Emelius és J. S. Anderson:* Ergebnisse und Problemen der modernen anorg. Chemie. J. Springer Berlin (1940).
8. *P. Pfeiffer és H. Krebs:* J. prakt. Chem. 155 (1940) 77.
9. *H. Ley:* Ber. deutsch. Chem. Ges. 42 (1909) 354; Z. Elektrochem. 10 (1940) 954.
10. *P. Pfeiffer és H. Krebs:* J. prakt. Chem. 155 (1940) 77; *I. Litschitz és J. G. Bos:* Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940) 407.
11. *E. G. Cox és munkatársai:* J. chem. Soc. (London) (1935) 731; (1936) 775.
12. *J. D. Smith:* Chemistry and atomic structure (London) (1924); *E. C. Stoner:* Philos. Mag. J. Sci. (6) 48 (1924) 719.
13. *P. Ray:* Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928) 189.
14. *L. Pauling:* J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 988.
15. *P. Ray:* Z. anorg. allg. Chem. 174. (1928) 189.
16. *Kiss Á. és Czeglédy D.:* Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938) 407.
17. *E. Hertel és M. Schinzel:* Z. physik. Chem. 48. (1941) 289.
18. *Csokán P. és Nyiri G.:* Magyar Chem. Folyóirat 47 (1941) 149.
19. *W. Hückel:* Theor. Grundlagen der org. Chem: Akad. Verlags. Leipzig. (1932).
20. *W. Hückel:* Spannungstheorie: Akad. Verlags. Leipzig. (1933).
21. *G. Kortüm és B. Pinckh:* Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 32.
22. *P. Pfeiffer és munkatársai:* J. prakt. Chem. 152 (1938) 145.
23. *Kiss Á. és Csokán P.:* Z. anorg. allg. Chem. 245 (1941) 335.
24. *Kiss Á. és Nyiri G.:* Z. anorg. allg. Chem. (Sajtó alatt).

Institut für Organ.- und Pharmazeut.-Chem. der K. Ung.  
Horthy Miklós Universität in Szeged.  
Direktor: Prof. V. Bruckner.

## Über das Äpfelsäurechloralid.

Von Elemér Vinkler und Emil Börcsök.

Zum Aufbau gewisser schwefel- und stickstoffhaltiger, kondensierter Heterocyklen, über die in einer späteren Mitteilung berichtet werden soll, schienen uns solche Äpfelsäureabkömmlinge geeignet, in denen die alkoholische Gruppe und die ihr benachbarte Carboxylgruppe blockiert ist. Zur Darstellung solcher Äpfelsäurederivate dachten wir das bereits von *Wallach*<sup>1</sup> dargestellte Äpfelsäurechloralid (I) mit Erfolg heranziehen zu können. Die genannte Verbindung (I) ist aus Äpfelsäure und freiem Chloral leicht zu gewinnen, wenn man diese Komponenten bei höherer Temperatur im Schiessrohr aufeinander einwirken lässt:



Die Reaktion ist nicht auf Äpfelsäure beschränkt, sondern sie lässt sich mit jeder  $\alpha$ -Oxysäure durchführen, wobei immer ein sogenannter Chloralidring entsteht, der mit einer Trichloräthylidenätherestergruppe gekennzeichnet ist.

*Wallach* arbeitete mit aktiver *l*-Äpfelsäure und konnte mit seinem Verfahren (siehe oben) nur mässige Ausbeuten erreichen. Viel bessere Ausbeuten erreichte später *Yorston*<sup>2</sup> durch eine wesentliche Abänderung der Arbeitsweise, die dadurch gekennzeichnet ist, dass man Chloralhydrat und Äpfelsäure bei 30° mit konz. Schwefelsäure behandelt. Dieselbe Methode wurde dann auch von *Shah* und *Alimchandani*<sup>3</sup> zur Darstellung des *dl*-Äpfelsäurechloralids herangezogen und führte in diesem Falle zu einer 90%-igen Ausbeute. Unsere



Untersuchungen wurden mit *dl*-Äpfelsäure-chloralid durchgeführt, das wir nach den Angaben letztgenannter Forscher darstellten.

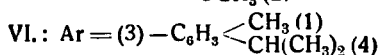
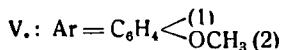
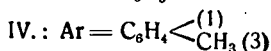
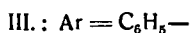
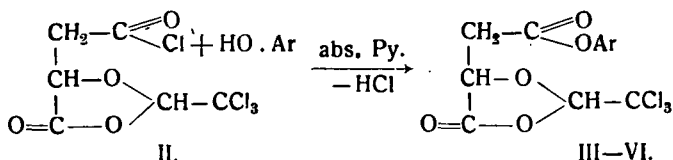
Wir setzten uns das Ziel, die frei gebliebene Carboxylgruppe des Chloralids so abzuändern, dass der Chloralidring unverändert bleibe. Wenn es nun gelänge auf diese Weise Ringsysteme an Stelle des Carboxyl-hydroxyls einzuführen und hierauf den Chloralidring hydrolytisch zu sprengen, so würde durch Einwirkung entsprechender Kondensationsmittel die Entstehung kondensierter Ringsysteme ihren Lauf nehmen.

Als geeignete Ausgangssubstanz zur Darstellung von an der Carboxylgruppe derivierten *dl*-Äpfelsäure-chloraliden erwies sich das Säurechlorid. Das rohe *l*-Äpfelsäurechloralid-chlorid ist schon von *Wallach*<sup>4</sup> mittels Phosphorpentachlorid dargestellt worden. Ein so gewonnenes, unreines Praeparat wurde später von *Meldrum* und *Bhatt*<sup>5</sup> zur Darstellung des *l*-Äpfelsäurechloralid-aethylesters herangezogen. Das *dl*-Äpfelsäure-chloralid-chlorid wurde bisher weder in reinem, noch in rohem Zustand dargestellt. Um diese Verbindung gleich in möglichst reinem Zustand zu gewinnen, haben wir vor allem das *dl*-Äpfelsäure-chloralid mit Thionylchlorid<sup>6</sup> umzusetzen versucht. Diese Bemühungen schlugen jedoch fehl, da auf diese Weise keine Umsetzung des Chloralids zu erzwingen war. Wir waren also gezwungen zur Umsetzung mittels  $\text{PCl}_5$  zu greifen, die in der Tat ohne Schwierigkeit ein Rohprodukt des *dl*-Äpfelsäure-chloralid-chlorids (II.) lieferte. Aus diesem Rohprodukt konnte nun durch Vakuumdestillation in vorzüglicher Ausbeute ein ganz reines Produkt in Form schneeweisser Kristalle gewonnen werden. Die analytische Identifizierung des Chlorids war — wegen seiner Zersetzlichkeit — nur so möglich, dass es in den Methyl- und Aethyl-ester überführt wurde.

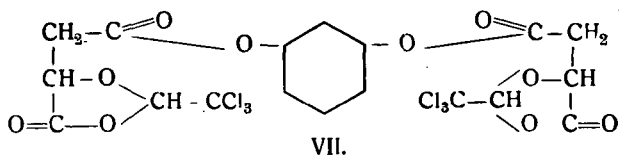
Der Besitz des reinen *dl*-Äpfelsäurechloralid-chlorids bot uns die Möglichkeit die verschiedensten Derivate des Chloralids darzustellen und die Eigenschaften, weiterhin Umsetzungsmöglichkeit dieser Verbindungen weitgehend zu studieren. Wir haben das Chlorid zum Aufbau drei verschiedener Verbindungstypen herangezogen, und zwar: *a*) Arylester (durch Acylierung von Phenolen), *b*) Säureamidé (durch

Acylierung von Aminen), *c*) Ketone (durch Acylierung aromatischer Kohlenwasserstoffe nach *Friedel-Crafts*).

a) Zur Darstellung der Arylester wurden zwei verschiedene Wege eingeschlagen. Einerseits wurden Phenole in aetherischer Lösung in Gegenwart von Pyridin mit dem Chloralidchlorid acyliert, andererseits Na-Thiophenolate unter Feuchtigkeitsausschluss mit dem Säurechlorid umgesetzt. Der erste Reaktionsweg:

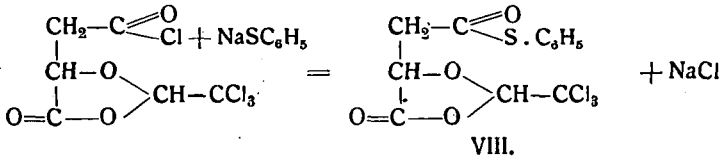


führte zum Phenyl- (III), m-Kresyl- (IV), Guajacyl- (V) und Thymylester (VI) des *dl*-Äpfelsäure-chloralids. Auf diese Weise konnte auch Resorcin acyliert werden, wobei immer das bisacylierte Produkt (VII) entstand, und zwar auch dann, wenn Resorcin in grossem Überschuss anwesend war.

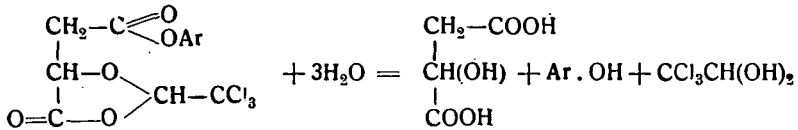


Die isologen Thiolester (z. B. VIII.) liessen sich mit der Pyridinmethode nicht darstellen. Wir können mit Recht annehmen, dass die eigentliche Bildung der Thiolester nicht ausbleibt, nur können sie aus dem Reaktionsgemisch — infolge ihrer leichten Verseifbarkeit — nicht isoliert werden. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches der Pyridinmethode wird nämlich ein erheblicher Teil des Thiolesters wiederum verseift. Diese Schwierigkeit konnte durch den zweiten Reaktionsweg behoben werden, da bei dieser Methode die Behandlung des

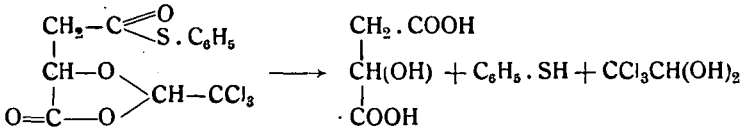
Reaktionsgemisches mit verdünnter Säure bzw. Lauge fortfällt:



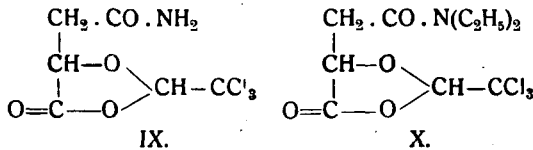
Die oben dargestellten Ester sind gut krystallisierende Verbindungen. Die auffallendste Eigenschaft dieser Körper ist ihre leichte Verseifbarkeit, die durch Einwirkung von verdünnten Säuren oder Laugen folgend verläuft:



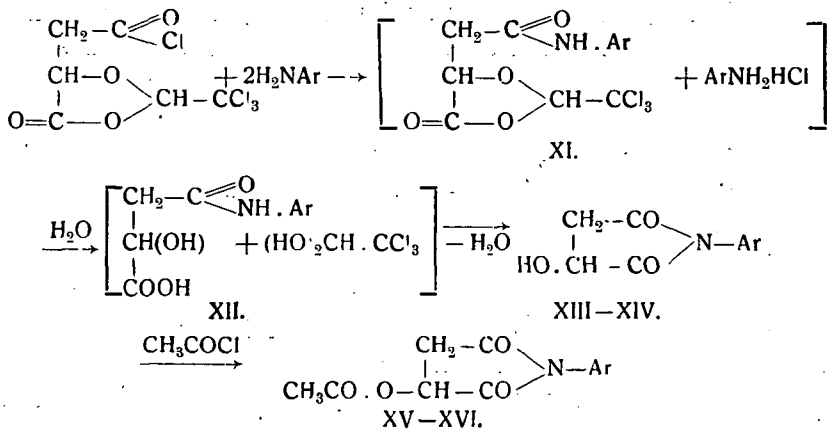
Die isologen Thiolester sind noch empfindlicher, da ihre Hydrolyse schon durch Einwirkung siedenden Wassers stattfindet:



b) Um Säureamide zu gewinnen, wurde das Säurechlorid mit Ammoniak, weiterhin Diaethylamin, Anilin und  $\beta$ -Naphthylamin umgesetzt. Es wurde nun gefunden, dass nur die zwei erstgenannten Komponenten Verbindungen vom Typ des Äpfelsäurechloralidamids (Amid IX und Diaethylamid X) lieferten. Beide Verbindungen entstehen äusserst leicht, ohne nennenswerte Verharzung; ihr Chloralidring lässt sich schon durch Kochen mit Wasser verseifen.



Während nun in den unter *a*) behandelten Verbindungen vom Estertyp die Aethyl- bzw. Arylreste auf die Stabilität des Chloralidringes keinen nennenswerten Einfluss haben, liegen die Verhältnisse in der Reihe der Amide ganz anders, da von einer verhältnismässig genügender Stabilität des Chloralidringes nur beim einfachen Amid und dessen N-Alkylabkömmlingen (z. B. Diaethylamid) gesprochen werden kann. Versucht man nämlich N-Arylderivate des Säureamids darzustellen, so kommt der „negativierende“ Einfluss der Arylreste (z. B. Phenyl-,  $\beta$ -Naphtyl-) zur Geltung. Demzufolge waren die erwarteten Chloralide diesen Typs (XI) nicht zu fassen, sondern sie fielen — wahrscheinlich bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches — einer hydrolytischen Spaltung anheim. Als Endprodukt erschien das *dl*-Malanil (XIII) bzw. *dl*-Malnaphtyl (XIV), Verbindungen, die vermutlicherweise aus dem bei der Hydrolyse primär entstandenen Äpfelsäure-N-arylhalbamid (XII) hervorgegangen sind:

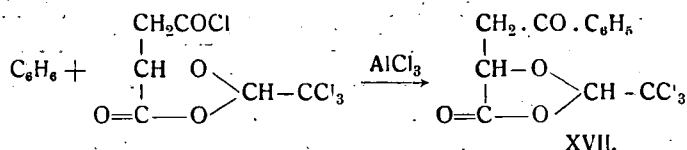


XIII. bzw. XV.: Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> -    XIV. bzw. XVI.: Ar = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub> - ( $\beta$ )

Beide Verbindungen haben wir auch durch ihre Acetyl-derivate (XV u. XVI) charakterisiert. *l*-Malanil wurde von *Giustiniani*<sup>7</sup> aus *l*-Äpfelsäure-halbanilid, *l*-Malnaphtyl von *Bischoff* und *Nastvogel*<sup>8</sup> aus *l*-Äpfelsäure und  $\beta$ -Naphtylamin bereits dargestellt, doch konnten auf diese Weise die Substanzen nur als Nebenprodukte gewonnen werden, da die Umsetzung in mehrere Richtungen verlief. Dem gegenüber waren

die Verbindungen, die übrigens recht geeignete Ausgangskörper zur Herstellung stickstoffhaltiger Heterocyclen darstellen, nach unserer Methode in ziemlich guter Ausbeute fassbar.

c) Es gelang nach der bekannten *Friedel-Crafts*-Reaktion bei Gegenwart von sublimiertem Aluminiumchlorid Benzol mit dem reinen Säurechlorid zu acylieren. Es resultiert das racemische  $\beta$ -Benzoyl- $\alpha$ -dl-milchsäure-chloralid (XVII).



Über die Verwendung einiger dl-Äpfelsäure-chloralid-derivate zur Synthese kondensierter Heterocyclen soll später an anderer Stelle berichtet werden.

### Beschreibung der Versuche.

*dl*-Äpfelsäure-chloralid-chlorid (II.) 52,7 g ( $\frac{1}{5}$  Mol) trockenem, schwefelsäurefreiem *dl*-Äpfelsäure-chloralids wurden mit 42 g  $\text{PCl}_5$  in einem Claisen-Schwertkolben durch Schütteln vermischt, das Ansatzrohr mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen und das Gemisch in ein Glycerinbad getaucht, welches allmählich auf  $70-80^\circ$  erwärmt wurde. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Erwärmen wurde das Ansatzrohr mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, das entstandene  $\text{POCl}_3$  abdestilliert und nachher aus dem Schwert entfernt. Nach sorgfältiger Reinigung des Schwertes wurde das Säurechlorid mit freier Flamme im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Es ging als wasserhelle Flüssigkeit bei 22 mm bei  $124^\circ$  über und erstarrte sofort zu einer schneeweissen Krystallmasse. Ausbeute 45 g, = 80% d. Th. Die Substanz ist in Aether und Benzol leicht löslich. Durch Wasser wird sie rasch zur freien Säure zersetzt. An der Luft zersetzt sie sich allmählich, weshalb ihre Identifizierung über den aus ihr leicht gewinnbaren Methyl- bzw. Aethylester erfolgte (s. unten).

*dl*-Äpfelsäure-chloralid-methylester. Man kochte eine Lösung von 2,8 g Säurechlorid (II) in 6 ccm abs. Methanol 5 Mi-

nuten lang und goss sie danach unter starkem Rühren in Eiswasser. Die so erhaltenen farblosen Krystalle wurden aus Alkohol umgelöst. Farblose Prismen. Schmp. 72—73°. Ausbeute fast quantitativ.

4,964 mg Subst.: 5,502 mg CO<sub>2</sub>, 1,200 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> Ber. C 30.28% H 2.54%  
 Gef. C 30.23% H 2.70%

*dl-Äpfelsäure-chloralid-aethylester*. Wurde aus 2.8 g Säurechlorid (II) und 6 ccm abs. Aethanol — wie beim Methyl-ester beschrieben — gewonnen. Aus Ligroin farblose Nadeln, Schmp. nach zweimaligem Umlösen 76—77°.

4.706 mg Subst.: 5.737 mg CO<sub>2</sub>, 1.432 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> Ber. C 32.94%, H 3.11%  
 Gef. C 33.22%, H 3.45%

*dl-Äpfelsäure-chloralid-phenylester* (III). Eine Lösung von 2.8 g Säurechlorid (II) in 15 ccm abs. Aether wurde unter Eiskühlung allmählich mit einer Lösung von 1 g Phenol in 6 ccm wasserfreiem Pyridin versetzt. Man liess das rotbraune, mit Pyridinchlorhydrat Krystallen durchsetzte Reaktionsgemisch über Nacht stehen, versetzte es danach mit Wasser, wusch die aetherische Lösung mit verdünnter Natronlauge und schliesslich mit Wasser. Die mittels Calciumchlorid getrocknete Lösung hinterliess nach Abtreiben des Aethers eine gelbliche Krystallmasse, die aus Alkohol umgelöst werden konnte. Farblose Prismen. Schmp. 126°.

4.496 mg Subst.: 6.940 mg CO<sub>2</sub>, 0.995 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> Ber. C 42.42%, H 2.67%  
 Gef. C 42.12% H 2.47%

*dl-Äpfelsäure-chloralid-m-kresylester* (IV). wurde nach der beim Phenylester (III) beschriebenen Methode gewonnen. Ansatz: 2.9 g Säurechlorid, 15 ccm abs. Aether, 1.1 g m-Kresol und 6 ccm abs. Pyridin. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umgelöst. Schmp. 103°.

2.608 mg Subst.: 4.229 mg CO<sub>2</sub>, 0.716 mg H<sub>2</sub>O  
 C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> Ber. C 44.13%, H 3.14%  
 Gef. C 44.20%, H 3.07%

*dl-Äpfelsäure-chloralid-guajacylester* (V.) wurde nach der beim Phenylester (III) beschriebenen Methode gewonnen.

Ansatz: 2.8 g Säurechlorid, 15 ccm abs. Aether, 1.24 g Guajacol und 6 ccm abs. Pyridin. Das Rohprodukt wurde aus Alkohol umgelöst. Schmp. 76—77°.

4.835 mg Subst.: 7.448 mg CO<sub>2</sub>, 1.376 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>Cl<sub>3</sub> Ber. C 42.22%, H 3.00%

Gef. C 42.04%, H 3.19%

*dl*-Äpfelsäure-chloralid-thymylester (VI.) Eine Lösung von 5.6 g Säurechlorid in 20 ccm abs. Aether wurde unter starker Aussenkühlung (Kältegemisch) in sehr kleinen Anteilen mit einer eiskalten Lösung von 3 g Thymol in 10 ccm abs. Aether + 10 ccm abs. Pyridin versetzt. Das dunkelbraune Reaktionsgemisch wurde nach 1 stündigem Stehen üblicherweise verarbeitet. Als Rohprodukt wurde ein dunkelbraunes Öl gewonnen, das nach 12 stündigem Stehen im Kältegemisch erstarrte. Es wurde in wenig heissem Alkohol aufgenommen, die Lösung mit Tierkohle behandelt und filtriert; aus dem Filtrat schied sich die Substanz anfangs ölig ab, erstarrte jedoch nach dem Reiben mit einem Glasstabe. Zur Analyse wurde die Substanz noch sechsmal aus Alkohol umgelöst. Schmp. 107—108°.

3.062 mg Subst.: 5.432 mg CO<sub>2</sub>, 1.155 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>5</sub>Cl<sub>3</sub> Ber. C 48.56%, H 4.33%

Gef. C 48.41%, H 4.22%

*Bis*-(*dl*-äpfelsäure-chloralid)-resorcylester (VII.) wurde nach der beim Phenylester (III.) beschriebenen Methode dargestellt. Ansatz: 5.6 g Säurechlorid, 20 ccm abs. Aether, 1.1 g Resorcin und 6 ccm Pyridin. Zur Analyse wurde das Rohprodukt aus Alkohol dreimal umgelöst. Schmp. 124—125°.

5.028 mg Subst.: 6.608 mg CO<sub>2</sub>, 0.855 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>10</sub>Cl<sub>6</sub> Ber. C 35.96%, H 2.01%

Gef. C 35.86%, H 1.90%

*dl*-Äpfelsäure-chloralid-thiol-phenylester (VIII.) Eine Lösung von 1.1 Thiophenol in 5 ccm abs. Benzol wurde mit 0.23 g fein verteiltem Natrium versetzt und längere Zeit gekocht. (Fein verteiltes Natrium wurde gewonnen, indem man das Natrium unter abs. Xylol schmolz, das Gemisch kräftig durchschüttelte und nach Abgiessen des Xylols das Natrium mit abs. Aether wusch). Durch Einwirkung des Natriums auf Thio-

phenol entstand fein verteiltes Na-thiophenolat, das in benzolischer Suspension mit einer Lösung von 2.8 g Säurechlorid (II) in 5 ccm abs. Benzol unter Eiskühlung umgesetzt wurde. Nachdem die heftige Reaktion beendet war, wurde das Gemisch noch kurz erwärmt und nach dem Abkühlen das ausgeschiedene Kochsalz abfiltriert. Durch Einengen des Filtrates bei Unterdruck blieb ein rotbraunes Öl zurück; es wurde in Aether aufgenommen und die Lösung in offener Schale sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine rotbraune Krystallmasse zurück, die aus Alkohol — unter Anwendung von Tierkohle — umgelöst werden konnte. Zur Analyse wurde das Rohprodukt insgesamt viermal umgelöst. Schmp. 133—136°. Die Substanz enthält Schwefel und Chlor (qualitative Prüfung).

4.250 mg Subst.: 6.268 mg CO<sub>2</sub>, 1.040 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> SCl <sub>3</sub>	Ber. C	40.56%	H	2.56%
	Gef. C	40.22%	H	2.73%

*dl-Äpfelsäure-chloralid-amid* (IX.) Eine Lösung von 2.8 g Säurechlorid (II) in 10 ccm abs. Aether wurde in kleinen Anteilen zu 25 ccm einer gesättigten abs. aetherischen Ammoniaklösung gegeben. Nach einigem Stehen wurde das — ausgeschiedenes Ammoniumchlorid enthaltende — Gemisch im Scheidetrichter mit Wasser wiederholt gewaschen, die wässrigen Auszüge mit Aether ausgeschüttelt und die vereinigten aetherischen Lösungen trockengedampft. Das krystalline, fast farblose Rohprodukt wurde aus wenig Aethanol umgelöst. Farblose Blättchen. Schmp. 164°. Lassaigue-Probe positiv.

3.828 mg Subst.: 3.892 mg CO<sub>2</sub>, 0.787 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>4</sub> NCl <sub>3</sub>	Ber. C	27.45%	H	2.31%
	Gef. C	27.74%	H	2.30%

*dl-Äpfelsäure-chloralid-diaethylamid* (X.) Eine abs. aetherische Lösung von 2.8 g Säurechlorid (II) wurde unter Aussenkühlung portionsweise mit einer Lösung von 1.46 Diaethylamin in 10 ccm abs. Aether versetzt, wobei der Überschuss des Diaethylamins als Chlorhydrat sofort zur Ausscheidung gelangte. Man versetzte das Gemisch mit Wasser und wusch die aetherische Phase zuerst mit verdünnter Salz-



säure, dann mit Wasser. Nach dem Verdunsten des Aethers blieben farblose Krystalle zurück, die aus Aether umgelöst werden konnten. Schmp. 92—93°.

7.278 mg Subst.: 0.292 ccm N<sub>2</sub>, 20° C, 744 mm

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N Cl<sub>3</sub>. Ber. N 4.39%

N 4.57%

*dl-Malanil; N-Phenyl-dl-malimid* (XIII.) Man versetzte eine abs. aetherische Lösung von 2.8 g Säurechlorid (II) unter Eiskühlung mit einer Lösung von 1.87 g frisch destilliertem Anilin in 10 ccm abs. Aether. Nach einigen Stunden wurde der Aether abgedampft, der Rückstand mit Wasser öfter gewaschen und danach aus Alkohol umgelöst. Das Produkt wurde in Vakuum bei 100° über Calciumchlorid getrocknet. Radial zusammengewachsene Nadeln vom Schmp. 184°. Die Substanz ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich.

2.308 mg Subst.: 5.320 mg CO<sub>2</sub>, 0.946 mg H<sub>2</sub>O

4.878 mg Subst.: 0.310 ccm N<sub>2</sub>, 20°C, 756 mm.

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N Ber. C 62.80%, H 4.75%, N 7.34%

Gef. C 62.90%, H 4.59%, N 7.16%

*dl-Acetyl-malanil* (XV.) 2 g *dl*-Malanil wurden mit 15 ccm Acetylchlorid rückfließend solange gekocht, bis alles Malanil in Lösung ging (ungefähr 3 Stunden). Man goss die abgekühlte Lösung in stark gerührtes Eiswasser und kristallisierte das ausgeschiedene, farblose Rohprodukt aus Alkohol um. Farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 143—144°.

4.468 mg Subst.: 10.158 mg CO<sub>2</sub>, 1.952 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 61.78%, H 4.76%

Gef. C 62.00%, H 4.91

*dl-Mal-N-(β-naphtyl); N-(β-naphtyl)-dl-malimid* (XIV.) Eine Lösung von 5.6 Säurechlorid (II) in 20 ccm abs. Aether wurde mit einer Lösung von 5.8 g β-Naphtylamin in 20 ccm abs. Aether unter Eiskühlung vermischt. Die Verarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte nach der beim Malanil (XIII) angegebenen Methode. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 197—198°.

3.820 mg Subst.: 9.706 mg CO<sub>2</sub>, 1.632 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> O <sub>3</sub> N	Ber. C 69.68%, H 4.60%
	Gef. C 69.30%, H 4.78%

*Acetyl-dl-mal-N-(β-naphtyl)* (XVI.) wurde ganz so gewonnen wie das Acetyl-malanil (XV). Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 164°.

4.084 mg Subst.: 10.210 mg CO<sub>2</sub>, 1.708 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> N	Ber. C 67.82%, H 4.62%
	Gef. C 68.18%, H 4.68%

*β-Benzoyl-α-dl-milchsäure-chloralid* (XVII.) Eine Lösung von 5.6 g Säurechlorid in 25 ccm abs. Benzol wurde — unter Feuchtigkeitsausschluss — portionsweise mit 5 g fein zerriebenem subl. Aluminiumchlorid versetzt. Während dessen schüttelte man das Gemisch einigemal gründlich durch. Nach einigem Stehen zersetzte man das Reaktionsprodukt mit Eis und säuerte es mit konz. Salzsäure stark an. Das ausgeschiedene gelbe Reaktionsprodukt wurde in Chloroform aufgelöst, die Lösung mit Wasser gewaschen, nach dem Trocknen bei Unterdruck eingedampft und zur vollständigen Entfernung des Chloroforms im Vakuumexsiccator über Paraffin aufbewahrt. Das so gewonnene Produkt wurde aus Alkohol dreimal umgelöst. Schmp. 149°.

2.686 mg Subst.: 4.410 mg CO<sub>2</sub>, 0.764 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub>	Ber. C 44.54%, H 3.10%
	Gef. C 44.80%, H 2.80%

### Schrifttum:

1. O. Wallach: Ann. Chem. 193, (1878) 42.
2. F. H. Yorston: Rec. trav. Chim. Pays-Bas 46, (1917) 712.
3. N. M. Shah u. R. L. Atimchandani: Chem. C. II. (1934) 3743.
4. O. Wallach: l. c.
5. A. N. Meldrum u. D. M. Bhatt: Chem. C. I. (1935) 3128.
6. Vgl. z. B. H. Meyer: Monath. Chem. 22, (1901) 109, 415, 777.
7. E. Giustiniani: Gazz. Chim. Ital. 23, I. (1893) 178.
8. C. A. Bischoff u. O. Nastvogel: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 23, (1890) 2047.

Institut für Experimentalphysik der k. unğ. Horthy Miklós Universität  
in Szeged.

Direktor: Prof. P. Fröhlich.

---

## Die Abklingung der Gelatine-Farbstoffphosphore.

von Stefan Benkő.

### I. Einleitung

Die Abklingung der Phosphoreszenzemission von manchen Phosphoren — besonders die der Kristallphosphore — wurde aus den verschiedensten Gesichtspunkten ausführlich untersucht (1). Ähnlicherweise ist auch die Abklingung der Fluoreszenzemission der Farbstofflösungen gründlich geprüft worden (2). Aber über die Phosphoreszenz der Gelatine-Farbstoffphosphore sind solche Untersuchungen kaum zu finden (3). *Pospielow* beobachtete die Abklingung von Eosin in Bezug auf die Feuchtigkeit. Seine Resultate sind im Wesentlichen nur qualitativ, weil er Gelatineplatten von unbestimmter Konzentration und Dicke benützte.

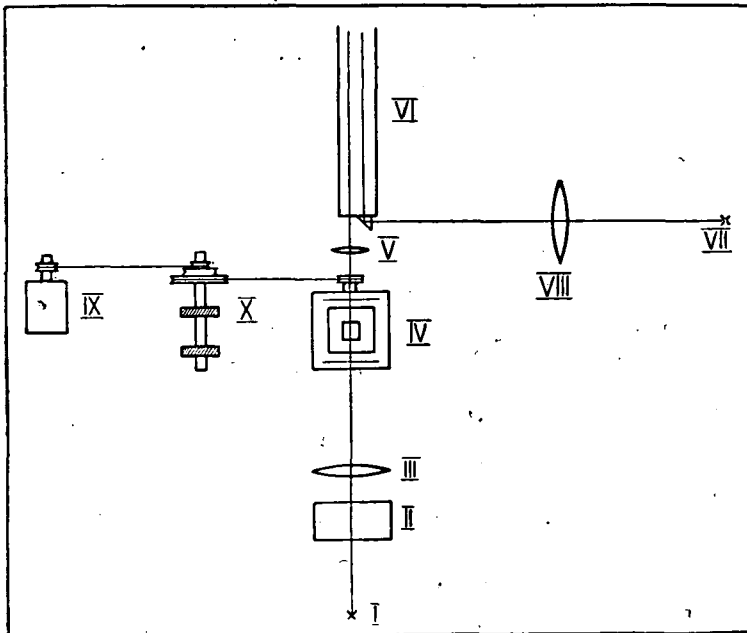
Vorliegende Untersuchungen beziehen sich auf den Gelatinephosphor von Eosin. A. Salzfrei. Ich bestimmte die Abklingung bei diesem Farbstoffe und auch ihre Abhängigkeit von der Konzentration, von der Wellenlänge und von der Temperatur. Es wurden bei den Messungen Farbstoffplatten von der Dicke 0.1 mm benützt. Ihre Herstellung ist in Arbeiten von *Fröhlich* ausführlich beschrieben (4).

### II. Messeinrichtung.

Das Grundprinzip meiner Messungen war folgendes: Der Phosphor wurde mit intensivem Licht erregt, und nach Schluss der Beleuchtung im Zeitintervall von 0.005 sec. bis 0.0468 sec. bei verschiedenen Zeitpunkten die Intensität der Phosphoreszenzemission gemessen.

Dementsprechend wurde die Messeinrichtung zusammengestellt (Siehe Figur 1).

Zur Beleuchtung als erregende Lichtquelle diente eine Projektionslampe (Tungsram Fabrikat) von 220 Volt, 5000 Watt (I.), deren Glühspirale mit einer Linse (III) von 25 cm Focus auf die Gelatineplatte abgebildet wird. Um die schädliche Wärme zu vermeiden, wurde eine Wasserzirkulation (II) angebracht. Der Phosphor kam in ein Becquerelsches (5)



Figur I. Versuchsanordnung.

I. Erregende Lichtquelle. — II. Wasserkühlung. — III. Linse. — IV. Phosphoroskop. — V. Linse. — VI. Photometer. — VII. Vergleichs-Lichtquelle.  
— VIII. Linse. — IX. Elektromotor. — X. Übertragungs-Scheibe.

Phosphoroskop (IV). An beiden Phosphoroskopscheiben waren vier Öffnungen in der Form eines Kreissektors von  $22,5^\circ$  angebracht, und die Scheiben waren gegeneinander um  $45^\circ$  verdreht. Zwischen den zwei Scheiben war eine heizbare und kühlbare Metallkassette (6). In diese kam die gefärbte feste Gelatineplatte. Der elektrische Heizkörper, beziehungsweise das entsprechende Kühlmaterial wurde in den doppelwandigen Teil der Metallkassette gebracht. Der Phosphor selbst kam in den inneren Teil der Kassette, und er war mit einem entspre-

chenden Metallrahmen versehen. Um den Weg des Lichtstrahles frei zu machen, war die Metallkassette von einer Röhre durchbohrt, die sich den Phosphoroskopöffnungen anschloss, und in der Kassette den Kühlraum, beziehungsweise den Heizraum vom Lichtstrahl separiert abschloss. Der innere Raum der Kassette, der den Phosphor enthielt, war mit einem Metalldeckel zugesperrt. Am Deckel war eine Öffnung, durch welche ein Thermometer unmittelbar in die Nähe des Phosphors gebracht wurde.

Die Intensität der Phosphoreszenzemission wurde mit einem König-Martens'schen Spektralphotometer (7) gemessen (VI).

Die leuchtende Fläche der Phosphorplatte bildete ich mit einer Linse (V.) von 4.5 cm Focus auf den einen Spalt des Spektralphotometers, auf den anderen Spalt wurde das Licht der Vergleichslichtquelle (VII.) mit einer Linse (VIII.) und mit dem geradwinkeligen Prisma des Photometers gebracht. Als Vergleichslichtquelle benützte ich eine Tungsram'sche Glühlampe mit einem „Edison-Kopf“ von 12 V, 36 W, in der Entfernung 1 Meter vom Photometer. Der Effekt der Glühlampe ist mit einem beständig eingeschaltetem Volt- und Amperemeter kontrolliert geworden.

Zum Drehen der Phosphoroskopscheibe diente ein Elektromotor (IX.) von 0.5 KW. Es war sehr wichtig die Umlaufzahl des Phosphoroskops zu kennen, und deswegen war die Achse des Motors beständig mit einem Tachometer in Verbindung. Die Umlaufzahl konnte teilweise durch die Verschiebung der Motorbürsten reguliert werden. Bei grösserer Variation der Umlaufzahl musste zwischen den Motor und das Phosphoroskop eine Übertragungsscheibe (X.) mit vier Stufen angebracht werden.

Da man mit dem Spektralphotometer sehr kleine Lichtintensitäten zu vergleichen hatte, musste der störende Einfluss der sehr intensiven erregenden Lichtquelle beseitigt werden. Deswegen war die ganze Apparatur von der erregenden Lichtquelle mit einem dichten schwarzen Vorhange getrennt. Am Vorhang war nur eine Öffnung, die der Phosphoroskopöffnung entsprach, und beide waren knapp aneinander gebracht. Auch die Vergleichslichtquelle war mit einer schwarzen

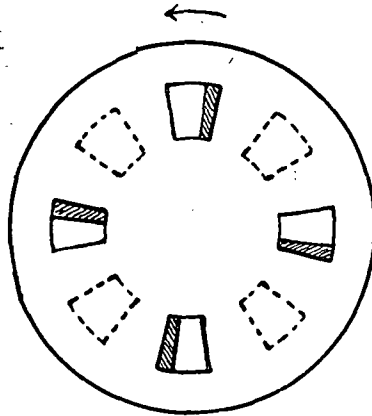
Kassette umhüllt, letztere erlaubte nur denjenigen Strahlen einen Austritt, die auf das Reflexionsprisma gelangen.

### III. Messergebnisse.

a) *Unersuchung der Vollerregung.* Wie schon oben erwähnt, war das Grundprinzip meiner Messungen, dass die Intensität des emittierten Lichtes nach Absperrern des erregenden Lichtes in verschiedenen Zeitpunkten gemessen wurde. Die Einrichtung musste vor allem so eingestellt werden, dass zwischen den schon oben erwähnten Grenzen das Zeitintervall von der Einstellung der Erregung bis zum Moment der Beobachtung willkürlich variiert werden kann. Dies konnte durch verschiedenen schnellem Drehen des Phosphoroskops erreicht werden. Bei Änderung der Umlaufszeit ändert sich natürlich auch die Dauer der Erregung, also diejenige Zeit, unter welcher sich die an das erregende Licht gewendete Phosphoroskopscheibe um  $22.5^\circ$ , nämlich um eine Öffnungsbreite vorbei dreht. Ebenso ändert sich auch auf der anderen Seite des Phosphoroskops diejenige Zeitdauer, unter welcher das emittierte Licht zum Beobachter gelangt. Was dies letztere anbelangt, bereitete diese Zeitänderung keine Schwierigkeit, denn bei nicht gar zu kleiner Umlaufszahl ist das Talbot'sche Gesetz gültig. Die Emission nimmt auch während der Umlaufszeit eines Sectors ab, und so bedeutet die gemessene Intensität immer einen Mittelwert. Dies könnte bei verschiedenen schneller Rotation einen Fehler verursachen, doch blieb dieser bei den gebrauchten Umlaufzeiten immer unter der Grenze der Messgenauigkeit. Es musste aber besonders untersucht werden, wie die Emission von der Änderung der Erregungszeit beeinflusst wird.

Für diesen Zweck bereitete ich die erste Scheibe des Phosphoroskops an der Seite des erregenden Lichtes aus einer zweifachen Metallscheibe, so dass die eine Scheibe gegen die andere an der Achse verdrehbar war. Beim Drehen dieser Scheibe wurde ein Teil der Öffnungen verdeckt. Die Verhältnisse sind in Figur 2. schematisch dargestellt. Die Sektoröffnungen mit gestrichelten Linien bedeuten die Öffnungen der anderen Scheibe an der Seite des Beobachters. Wenn also die

Phosphoroskopscheibe bei konstanter Umlaufszahl sich in der Richtung des Pfeiles bewegte, war das Zeitintervall von Schluss der Erregung bis zur Beobachtung grösser, als bei entgegengesetzter Drehung (und zwar um so viel grösser, wie viel Zeit für die den gestrichelten Teil entsprechende Bewegung notwendig ist). Man kann aber die Umlaufszahl auch so wählen, dass das Zeitintervall zwischen Schluss der Erregung und Beobachtung bei Drehung des Phosphoroskops in entge-



Figur 2.

gegengesetzter Richtung dasselbe sei. In diesem Falle muss in der Richtung des Pfeiles eine grössere Umlaufszahl angewendet werden. Damit wird natürlich auch die Erregungszeit kleiner.

Man kann also durch Variieren der Drehrichtung Messungen unternehmen, bei denen der Zeitverlauf von Erregung bis zur Beobachtung gleich gross ist, die Erregungszeit selber aber verschieden war. Ist die Emission von der Erregungszeit abhängig, so müssen die so gemessenen Intensitäten verschieden sein.

Meine diesbezügliche Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Wie man aus der Tabelle sieht, stimmen die zu denselben  $\tau$  gehörenden  $\varphi$  Werte gut überein, trotzdem die T Werte verschieden sind. Sollte die Emission von der Erregungsdauer beeinflusst werden, so müsste sich bei der angewendeten Differenz der T Werte eine bedeutende, gut bemerkbare

Tabelle 1.

$\tau$ sec.	T sec.	$\varphi$	$\tau$ sec.	T sec.	$\varphi$
0·0234	0·0104	6·7°	0·00937	0·0041	13·1°
	0·0085	6·8°		0·0034	13·3°
0·0117	0·0052	11°	0·00684	0·0030	15·—°
	0·0042	11°		0·0023	15·2°

$\tau$  ist das Zeitintervall zwischen Schluss der Erregung bis zum Moment, wo der Mittelpunkt der Sektoröffnung auf der Beobachtungsseite beim Phosphor vorbeigeht. — T bedeutet die Zeitdauer der Erregung. —  $\varphi$  ist der am Analysator des Spektrometers abgelesene Winkel, dessen Tangens-Quadrat die relative Intensität angibt.

Differenz der Emission ergeben. Man könnte also bei längerer Dauer der Erregung eine grössere Emission (grössere  $\varphi$  Werte) erwarten. Solche Resultate sind aus meinen Messungen nicht zu erkennen. Die kleinen Differenzen, die sich in den  $\varphi$  Werten zeigen, sind ganz unwesentlich. Die Tabelle bezieht sich auf den Farbstoff Eosin A Salzfrei, auf die Konzentration --2.5. (Als Konzentration wird überall der Logarithmus der Konzentration angegeben. --2.5 bedeutet also  $10^{-2.5}$  gr Farbstoff per  $\text{cm}^3$  Gelatine.) Die Messungen wurden bei der Lichtwellenlänge 558  $\mu\mu$  vollendet. Ganz ähnliche Resultate bekam ich bei anderen Konzentrationen und bei anderen Wellenlängen.

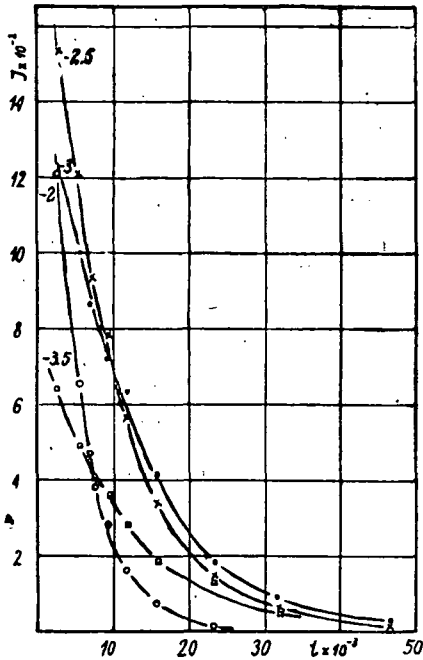
Dies bedeutet kurz, dass der Farbstoff bei den gegebenen Beleuchtungs-Verhältnissen *in der Zeit* vollerregt war, die Beleuchtungszeit war also auch bei der grössten angewendeten Umlaufszahl lang genug, dass die Emissionsintensität bei weiterer Vergrösserung dieser Zeit (also bei Abnahme der Umlaufszahl) nicht beeinflusst wird. Was aber die *Intensität* des erregenden Lichtes betrifft, war meine Lichtquelle trotz ihrer Grösse nicht imstande eine Vollerregung zu bewirken. Die Emission konnte nämlich durch veränderte Intensität der erregenden Lichtquelle in grossem Masse verändert werden. Es wurde aber die erregende Lichtquelle konstant gehalten, und so waren die Messungen von dem erwähnten Umstand nicht beeinflusst.

b) *Die Beziehung zwischen Abklingung und Konzentration.* Die nächste Aufgabe war zu bestimmen, wie die Abklingung von der Konzentration abhängt. Die Messungen wurden bei der Wellenlänge 558  $\mu\mu$  vollendet, wo sich bei den sämtlich untersuchten Konzentrationen, von nur kleinen Abwei-



chungen abgesehen, das Emissionsmaximum der Kurzwelligen Bande dieses Farbstoffes befindet (8). Da die gebrauchte Spaltbreite ziemlich gross war (1 mm), bedeutet die angegebene Wellenlänge immer einen Mittelwert.

Die Messungen wurden stets bei zweimaligem vollständigen Umdrehen des Analysators am Spektralphotometer voll-



Figur 3.

Tabelle 2.

Konzentration	-2	-2.5	-3	-3.5
$\alpha$	186	106	84.6	82
	194	116	94	80
	212	123	85.8	81
	193	111	98.5	84.6
		109	99	84
		102	88	
			86	
$\alpha$ Mittelwert	196	111	90	82

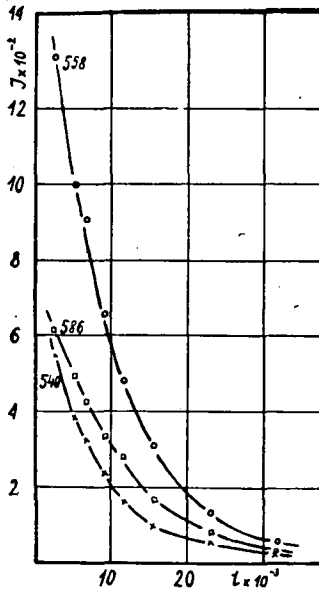
bracht, die Berechnung der Intensität geschah also aus dem Mittelwerte von acht abgelesenen Winkelwerten.

Es wurde vorausgesetzt, dass die Abklingungskurve von kleineren Korrekturen abgesehen durch das Exponentialgesetz  $I = I_0 e^{-\alpha t}$  gegeben werden kann. Ich setzte also voraus, dass das für die Kristallphosphore festgestellte Gesetz auch hier gültig ist (9). Diese Voraussetzung zeigte sich für richtig, da sämtliche aus der obigen Formel berechneten  $\alpha$  Werte von kleineren Abweichungen abgesehen gut übereinstimmen.

Die Abklingungskonstante  $\alpha$  ergab sich  $\alpha = \frac{2.302 (\log I_2 - \log I_1)}{t_1 - t_2}$

(10). Bei der Bestimmung von  $\alpha$  wurde zuerst die Abklingungskurve mit Hilfe der Messdaten gezeichnet, und die zur Berechnung von  $\alpha$  notwendige  $I$  Intensitätswerte wurden von der Kurve selbst abgelesen. Die Zeitdifferenz  $t_1 - t_2$  war immer  $5 \cdot 10^{-3}$  sec.

Bei solchen Spektralmessungen, wo die Emissionsintensität von der Konzentration und von der Wellenlänge im gros-



Figur 4.

Tabelle 3.

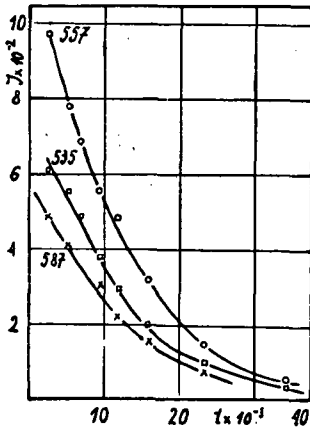
Wellenlänge	540	558	586
$\alpha$	124	104	89
	192	114	97
	126	108	100
	117	115	95·4
	117	112	88·4
$\alpha$ Mittelwert	123	109	96—

sen Masse abhängig ist, dient zur Charakterisierung der Abklingung die Kenntniss der Abklingungskonstante am besten. Sie erlaubt die Vergleichung der Abklingungsgeschwindigkeit unabhängig von der Intensität. Die Abklingungskonstante ist das Mass der Abklingungsgeschwindigkeit.

Figur 3. zeigt die Abklingungskurven bei vier verschiedenen Konzentrationen. Mit Hilfe dieser Kurven bestimmte ich die  $\alpha$  Werte auf der schon erwähnten Weise. Die Resultate wurden in der Tabelle 2. zusammen gefasst. Wie aus der Figur und aus der Tabelle zu sehen ist, wird der Wert von  $\alpha$  mit zunehmender Konzentration grösser, die Abklingungsgeschwindigkeit nimmt also zu, unabhängig davon, ob die Kon-

zentrationenänderung eine Zunahme oder Abnahme der Emissionsintensität mit sich bringt. Es scheint im ersten Augenblick, als ob dies mit der klassischen Erregungstheorie im Widerspruch wäre. Denn wenn die Emissionsfähigen Zentren in grösserer Zahl vorhanden sind, so müsste auch die Abklingungszeit länger sein. Die Resultate beweisen aber, dass der störende Effekt der Nachbarmolekülen die Abklingung beschleunigt.

c) *Die Abhängigkeit der Abklingung von der emittierten Wellenlänge.* Es wurde auch die Abhängigkeit der Abklingung von der Wellenlänge untersucht. Ich bestimmte die  $\alpha$  Werte



Figur 5.

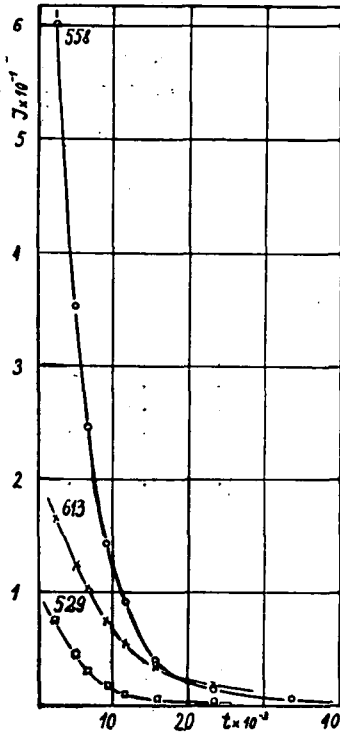
Tabelle 4.

Wellenlänge	535	557	587
$\alpha$	93.5	86.—	85
	100.—	96.4	83
	93.9	88.3	81
	119.—	98.4	95.9
$\alpha$ Mittelwert	101.—	92.—	86.—

für den Farbstoffphosphor von der Konzentration — 2.5 mit Hilfe der Figur 4 und die Resultate wurden in Tabelle 3 zusammengefasst.

Ganz ähnlich sind die Ergebnisse in Figur 5. und Tabelle 4, die sich auf die Konzentration — 3 beziehen. Die Messungen sind in beiden Fällen bei drei verschiedenen Wellenlängen vollendet worden. Leider konnte wegen der schwachen Emission die Wellenlänge nur in einem verhältnissmässig kleinen Intervall variiert werden. So ist auch die Variierung der  $\alpha$  Werte klein, aber doch genügend ausgeprägt, um daraus schliessen zu können, dass gegen längere Wellenlängen die  $\alpha$  Werte klein, aber doch genügend ausgeprägt, um daraus schliessen zu können, dass gegen längere Wellenlängen die  $\alpha$  Werte kleiner werden,

die Abklingungsgeschwindigkeit also abnimmt. Diese Resultate stimmen mit denen bei Kristallphosphoren gefundenen übereins, wo die Abklingung der ineinander greifenden Banden verschiedenartig verläuft. Der Grund davon ist, dass ein Teil des emittierten Lichtes eine sekundäre Phosphoreszenz verursachen kann. Ausserdem kann auch ein Auslöschungseffekt



Figur 6.

Tabelle 5.

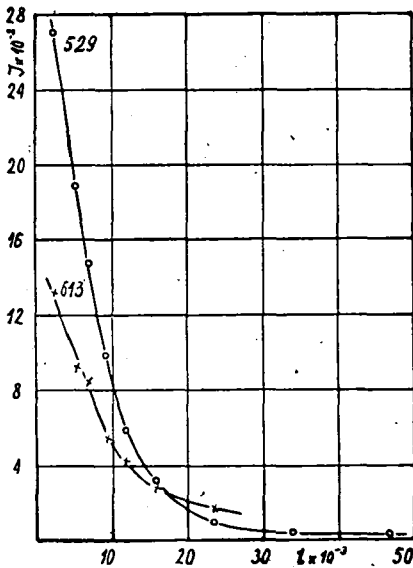
Wellenlänge	529	558	613
$\alpha$	212	193	110
	223	186	114
	208	200	107
		190	154
$\alpha$ Mittelwert	214	192	111

der langen Wellen vorkommen. Diese auslöschende Wirkung erscheint allgemein in zwei parallelen Prozessen. Bei infraroter Bestrahlung übergeht ein Teil der in dem Phosphor aufgespeicherten Energie in Lichtenergie, der andere Teil übergeht in Wärme, wodurch sich die Emissionsfähigkeit vermindert (11). Die erregten lange Wellen beschleunigen also infolge der auslöschenden Wirkung die Abklingung der kurzen Wellen.

Um die vorstehenden Ergebnisse zu kontrollieren, wur-

den ähnliche Messungen über dieselben Konzentrationen auch bei höherer Temperatur (100°C) vollendet. Figur 6 und Tabelle 5 beziehen sich auf die Konzentration —2.5, Figur 7 und Tabelle 6 auf die Konzentration —3.

Die Resultate stimmen mit den vorherigen ganz überein. Da die Emissionsintensität bei dieser Temperatur grösser ist, konnte sogar in einem grösseren Wellenlängenbereiche gemessen werden, und die Gesetzmässigkeit zwischen  $\alpha$  und  $\lambda$  zeigte sich im erhöhten Masse.



Figur 7.

Tabelle 6.

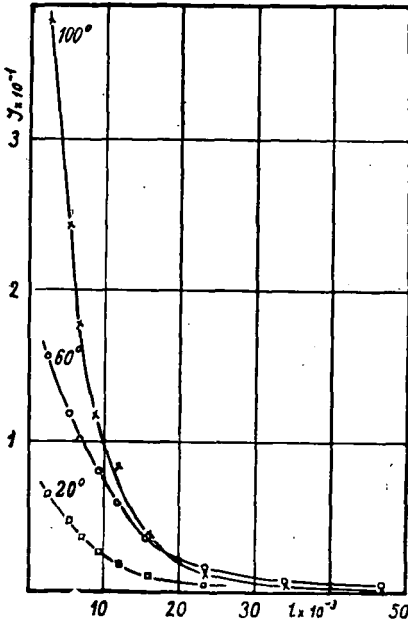
Wellenlänge	529	613
$\alpha$	155	115
	154	113
	159	100
	147	
	157	
$\alpha$ Mittelwert	154	109

Alle diese Untersuchungen zeigen also, dass die Geschwindigkeit der Abklingung bei diesem Farbstoff für alle untersuchten Konzentrationen und Temperaturen bei längeren Wellenlängen abnimmt.

d) *Die Abhängigkeit der Abklingung von der Temperatur.* Meine weiteren Untersuchungen beziehen sich auf die Abhängigkeit der Abklingung von der Temperatur. Die Messungen wurden hier alle in der Nähe des Emissionsmaximums, bei 558  $\mu\mu$  durchgeführt.

Ich muss noch bemerken, dass die Phosphoreszenzemission der Farbstoffplatten bei hoher Temperatur während der

Untersuchung in grossem Masse abnimmt, der Farbstoff verbleicht nämlich. Um diesen Fehler zu vermeiden, wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt. Eine Reihe in der Richtung von wachsendem  $t$ , und eine fortsetzungsweise in der Richtung von abnehmendem  $t$ . Es wurde der Mittelwert der einzelnen  $I$  Werte genommen, und so graphisch dargestellt. Dadurch wurde die Kurve auf eine Intensität reduziert, als wenn der



Figur 8.

Tabelle 7.

Temperatur	20°	60°	100°
$\alpha$	82	104	163
	93	102	152
	94	104	155
	84.6	96	151
	90		165
$\alpha$ Mittelwert	88	101	157

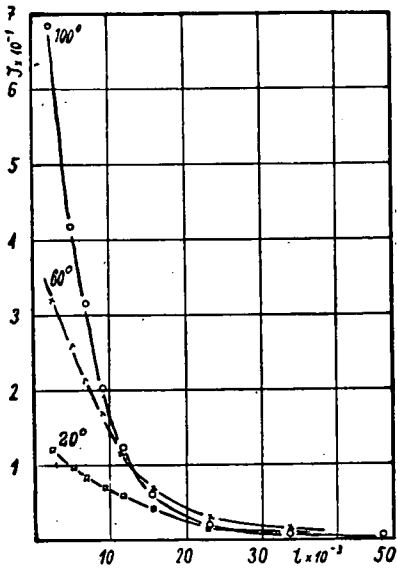
Phosphor einer Messreihe entsprechende Zeit (cca 40 sec) schon beleuchtet gewesen wäre.

Figur 8. zeigt die Abklingungskurve von der Konzentration  $-3.5$  bei den Temperaturen 20, 60, und 100°C. Hier erhöht sich, wie zu sehen, die Emission mit wachsender Temperatur in ausserordentlich grossem Masse. Die auf Grund dieser Figur berechneten  $\alpha$  Werte sind in Tabelle 7. zu finden. Wie die Tabelle zeigt, wächst auch die Geschwindigkeit der Abklingung mit wachsender Temperatur,  $\alpha$  wird nämlich immer grösser.

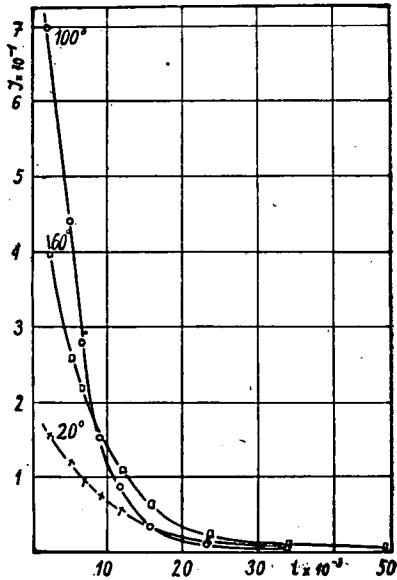
Figur 9. und 10., und die laut diesen zusammengestellte

Tabelle 8. geben ebenfalls den Zusammenhang zwischen der Abklingungskurve, beziehungsweise der Abklingungskonstante und der Temperatur bei den Konzentrationen  $-3$  und  $-2.5$ . Die Resultate stimmen mit den vorherigen überein.

In Figur 11 sieht man die Abklingung für die Konzentration  $-2$  bei den Temperaturen  $20^{\circ}\text{C}$  und  $100^{\circ}\text{C}$ . Bei dieser



Figur 9.



Figur 10.

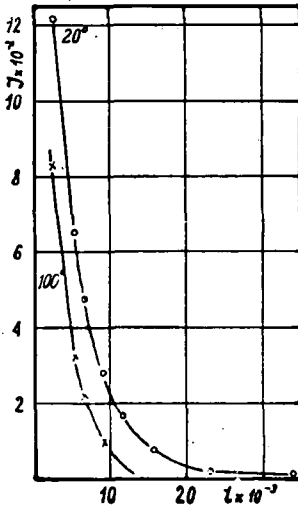
Tabelle 8.

Konzentration	-3			-2.5		
	20°	60°	100°	20°	60°	100°
$\alpha$	84.6	103	176	106	138	205
	94	104	183	116	138	240
	85.8	113	163	123	138	197
	98.5	102	155	111	130	226
	99	100	166	109	129	
	88	110		102		
	86					
$\alpha$ Mittelwert	90.	108	174	111	134	217

Konzentration ist das Temperaturoptimum von den bisherigen Fällen abweichend bei niedriger Temperatur. Hier wird die Intensität gegen grössere Temperaturen kleiner. Zur Erklärung dieser Erscheinung sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Trotzdem ist aus der Tabelle zu sehen, dass auch bei dieser Konzentration die Abklingung bei höheren Temperaturen schneller vor sich geht,  $\alpha$  ist nämlich grösser.

Aus der eben beschriebenen Messreihe ergibt sich also ein merkwürdiges Resultat, dass nämlich die Geschwindigkeit der Abklingung, die Abklingungskonstante mit wachsender Temperatur grösser wird, ganz unabhängig davon, wie sich die Emissionsintensität ändert.



Figur 11.

Tabelle 9.

Temperatur	20°	100°
$\alpha$	186	404
	194	414
	212	193
$\alpha$ Mittelwert	196	409

Diese Resultate zeigen zu den Kristallphosphoren eine gewisse Ähnlichkeit. Lenard unterscheidet auf Grund seiner Untersuchungen drei Zustände des Phosphors. Bei tiefen Temperaturen ist der Phosphor im unteren Momentan-Zustand. Hier kommt keine Phosphoreszenzemission vor, die eingestrahelte Energie wird im Phosphor nur aufgespeichert. Dann kommt der Phosphor in einem mittleren Temperaturintervall in den sogenannten Dauerzustand, wo der Phosphor emissionsfähig ist. Der Phosphor emittiert während der Errögun, und auch nachher. Bei hohen Temperaturen entsteht der sogenannte obere Momentan-Zustand. Hier ist keine Energieaufspeicherung mehr möglich, und dem entsprechend geht der Ausstrahlungsprozess so schnell vor sich, dass die Phosphoreszenz gänzlich fehlt. Die Abklingung ist also um so kürzer,



je höher die Temperatur ist. Die entsprechenden Temperaturintervallen sind je nach den einzelnen Phosphormaterialien verschieden, und sogar bei demselben Phosphor kann sich bei den verschiedenen Banden ein Unterschied ergeben. Vergleicht man meine Resultate mit denen über Kristallphosphore, so sieht man, dass meine Untersuchungen in dem den Kristallphosphoren entsprechenden mittleren Temperaturintervall geschahen. Der Verlauf der Abklingung ist ähnlich, wie bei den Kristallphosphoren. Setzt man den unteren und oberen Temperaturzustand auch bei den Farbstoffphosphoren voraus, so ist in diesen die Bestimmung der Abklingungskurve nicht möglich. Die Emission geht nämlich bei tiefen Temperaturen unendlich langsam vor sich (sie ist auch sehr schwach), und bei hohen Temperaturen klingt sie unendlich schnell ab. Hier ist nur mehr eine Fluoreszenzemission zu finden. Diese extreme Zustände waren aus technischen Gründen nicht zu untersuchen.

Vergleicht man die Resultate der Figuren 8, 9, 10, 11 untereinander, so sieht man, dass der Phosphor auch bei hohen konstanten Temperaturen die Eigenschaft besitzt, mit wachsender Konzentration einen grösseren  $\alpha$  Wert, also eine schnellere Abklingung zu haben.

#### IV. Zusammenfassung.

Die Abklingung der Farbstoffphosphore folgt einer Exponentialgleichung.

Mit zunehmender Konzentration nimmt auch die Geschwindigkeit der Abklingung zu, unabhängig von der Änderung der Emissions-Intensität. Dasselbe ist auch bei einer hohen, aber konstanten Temperatur gültig.

Mit wachsender Wellenlänge nimmt die Geschwindigkeit der Abklingung ab. Dies ist auch bei einer hohen, aber ständigen Temperatur gültig.

Bei einer hohen Temperatur verläuft die Abklingung schneller, unabhängig von der Änderung der Konzentration und Intensität.

Die Resultate über die Abklingung der Phosphoreszenz-Emission der Farbstoffphosphore zeigen eine grosse Übereinstimmung mit den bei den Kristallphosphoren gewonnenen Ergebnissen.

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Experimentalphysik der K. Ung. Nikolaus Horthy Universität vollendet. Auch hier möchte ich Herrn Professor und Institutsdirektor Dr. *Paul Fröhlich* für die wertvollen Ratschläge und Überlassung der Messeinrichtungen meinen innigsten Dank aussprechen. Auch Frl. Dr. *Helene Mischung*, Frl. Dr. *Gizella Bános* und Herrn *Joseph Dombi* danke ich für manche freundliche Beihilfe bestens. Die Experimentelle Einrichtung danke ich der Rockefeller Stiftung.

Szeged, 1942. Mai.

### Schrifttum.

1. E. Becquerel: Ann. Chim. et Physic. 62. (1861.)
- P. Lenard u. W. Hauser: Heidelb. Ber. (1912) 12 Abh.
- P. Lenard: Über Lichtsunnen bei Phosphoren. Heidelb. Winter (1912.)
- P. Lenard u. W. Hauser: Abklingen. Heidelb. Winter (1912.)
- W. Hauser: Dissertation Heidelberg, (1913.)
- P. Lenard: Ausleuchtung und Tilgung. Heidelb. Ber. 5 u. 7 Abh. (1917.)
- P. Pringsheim: Fluorescenz u. Phosphorescenz. I. Springer, Berlin (1928.)
- Handb. d. Exp. Physik. XXIII. 1., 2. Akad. Verlagsg. Leipzig.
- N. Riehl: Physik u. technische Anwendungen d. Luminescenz. I. Springer, Berlin. (1941.)
2. Gaviola: Z. Physik. 35. (1926.) 748.
- A. Jablonski: Z. Physik 103. (1936.) 526.
- F. Duschin'sky: Z. Physik 81. (1933.) 23.
- E. Gaviola: Ann. Physik 81. (1926.) 681.
- R. Delorme u. Perin: J. Physic et Radium VI. 10. (1929.) 177.
3. A. Pospelow: Verh. Deutsch. Phys. Ges. 16. (1914.) 411.
4. Fröhlich P.: Math. Termtud. Értésítő. 47. (1930.) 80.
5. Handbuch d. Exp. Phys. XXIII. 1. Akad. Verlagsg. Leipzig (1928.) 107.
6. Mischung I.: Acta chem. mineral. et physic. univ. Segediensis 6. (1938.) 16.
7. F. F. Martens u. F. Grünbaum: Ann. Physik. 12. (1903.) 985.
8. Fröhlich P.: Acta chem. mineral. et physic. univ. Segediensis 4. (1934.) 1.
9. E. Wiedemann: Wiedemann Ann. 34. (1888.) 446.
- Handbuch d. Exp. Phys. XXIII. 1. Akad. Verlagsg. Leipzig. (1928.)
10. E. Wiedemann: Wiedemann Ann. 34. (1888.) 446.
11. P. Pringsheim: Fluorescenz u. Phosphorescenz. I. Springer, Berlin (1928.)
- N. Riehl: Phys. u. Techn. Anw. d. Luminescenz. I. Springer, Berlin (1941.) 77.

## Referatenteil.

### Sitzungsberichte.

*Naturwissenschaftliche Abteilung des Vereins der Universitätsfreunde in Szeged.*

*Sitzung am 12. Februar 1941.*

*Á. v. Kiss: Zur Bestimmung von Ionengewichten nach der Dialysenmethode.*

Der Vortragende weist darauf hin, dass die von *H. Brintzinger* bearbeitete Dialysenmethode von *Brintzinger* und seinen Mitarbeitern zur Bestimmung von Ionengewichten wiederholt benützt worden ist. Die Brauchbarkeit dieses Verfahrens zur Bestimmung des Hydratationsgrades hat *O. Schmitz-Dümont* besprochen. Vor einigen Jahren hat *M. Gegö* in dem hiesigen Institut in konzentrierten Salzlösungen unter Anwendung von Cuprophan- und Cellophan-Membranen Resultate erhalten, welche die Brauchbarkeit der Dialysenmethode in Frage gestellt haben. Nachher haben *G. Jander* und *H. Spandau* zur Bestimmung von Ionengewichten Cellophan und Cuprophan als ungeeignet, dagegen Cella-Filter als geeignet gefunden. Auf Grund der im hiesigen Institut gewonnenen Versuchsdaten bespricht der Vortragende im Weiteren die Brauchbarkeit und die möglichen Fehlerquellen der Dialysenmethode und zeigt, dass der Wert der aus den Dialysenkoeffizienten berechneten Ionengewichte von den benützten Membranen abhängt. Diesbetreffend vgl. *A. v. Kiss* u. *V. Ács*: *Z. anorg. allg. Chem.* 190 (1941) 247.

*Á. v. Kiss: Zur Lichtabsorption der innerkomplexen Verbindungen.*

An Hand des durch *G. Bácskai* gewonnenen Versuchsmaterials weist der Vortragende darauf hin, dass die Lichtabsorption der innerkomplexen Kuprisalze sich verwickelter Weise aus der Eigenabsorption des Kupriions der koordinativen Bindungselektronen und aus der Eigenabsorption der Liganden zusammensetzt. Während der Komplexbildung erleidet sowohl die Extinktion des Kupriions, als auch die der Liganden eine

tiefgreifende Änderung. Die Stärke der Bindung, weiterhin die Deformation und Polarisation der gebundenen aromatischen Liganden beeinflussen in verwickelter Weise dessen Lichtabsorption, so dass eine rechnerische Verfolgung dieser Fragen einstweilen wenig Erfolg verspricht. So ist die nächste Aufgabe das Sammeln eines reichen und zuverlässigen Versuchsmaterials. Vgl. Á. v. Kiss, G. Bácskai u. P. Csokán, J. prakt. Chem. N. F. 160 (1942) 1.

*Paul Csokán: Absorptionsspektren der Opiumalkaloide.*

Es wurden die Absorptionsspektren der wässrigen Lösungen einiger Opiumalkaloide, bzw. ihrer Chlorhydrate bestimmt. Die beim Morphin erhaltene Extinktionskurve zeigt das Bild eines stark gestörten Benzolspektrums, etwa eines durch aliphatische Seitenketten mehrfach substituierten Benzolringes. Die vom Morphin grundsätzlich abweichende Struktur des Apomorphins lässt sich auch in seiner Extinktionskurve erkennen. In der Gruppe des Papaverins werden strukturelle Unterschiede, die zwischen den einzelnen Gliedern bestehen, auch in den Extinktionskurven geltend. Die Banden des Papaverins sind zweifellos der Lichtabsorption bestimmter Chromophore eines Isochinolinabkömmlings zuzuordnen. Es ist zu bemerken, dass das Narcotin und Narcein kein typisches Isochinolinskelett enthalten, sondern die Heteroringe derselben gewissermassen hydriert sind; dementsprechend wurden auch Extinktionskurven erhalten, die von den Extinktionskurven typischer Isochinoline abweichen. Nach Versuchen des Vortragenden wäre der von *Pyman* angenommene Ringschluss des Cotarninmoleküls nicht zu bestätigen, d. h. es scheint eher die offene Struktur zu bestehen. Das Zustandekommen der ausserordentlichen Extinktionskurve des Cotarnins wurde durch eine mesomere Umlagerung befriedigend erklärt.

*Sitzung am 17. März 1941*

*D. Köszegi u. A. Solt: Jodometrische Bestimmung von Erdalkalihydroxyden in Gegenwart von Carbonaten.*

Lässt man in Anwesenheit überschüssigen Sauerstoffes

auf eine Lösung von Mangan(2)-Ionen Hydroxyl-Ionen einwirken, so entsteht Mangan(3)-hydroxyd in einer Menge, die mit der Menge der einwirkenden Hydroxyl-Ionen äquivalent ist. Da Erdalkalicarbonate in wässrigem Medium keine Hydrolyse erleiden und somit keine Hydroxyl-Ionen erzeugen, konnte man auf Grund obiger Tatsache eine jodometrische Bestimmung von Erdalkalihydroxyden ausarbeiten, die durch folgende Umsetzungen gekennzeichnet ist:

1.  $2 \text{OH}^- + \text{Mn}^{2+} = \text{Mn}(\text{OH})_2$
2.  $2 \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = 2 \text{Mn}(\text{OH})_3$
3.  $\text{Mn}(\text{OH})_3 + 3 \text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$

Im Sinne dieser Vorgänge bindet jedes Mangan(2)-Ion zwei Hydroxyl-Ionen und das aus dem so entstandenen Mangan(2)-hydroxyd durch Oxydation hervorgegangene Mangan(3)-hydroxyd setzt bei der jodometrischen Bestimmung ein Atom Chlor in Freiheit. Hinsichtlich der Hydroxyl-Ionen-Bestimmung entsprechen also jedem Chlor bzw. Jodatome zwei Hydroxyl-Ionen. Demgemäss stimmen die Äquivalentgewichte der Erdalkalihydroxyde mit ihren Molekulargewichten überein. (Erschienen: Z. analyt. Chem. 122. (1941) 51.)

*Elemér Vinkler: Verlauf der Beckmann-schen Umlagerung bei Thioaether-ketoximen.*

Der Verlauf der Beckmannschen Umlagerung, der bisher bei Thioaetherketoximen noch kaum untersucht wurde, konnte im Falle des (Phenyl)-phenyl-thio-methylketoxims erforscht werden. Da durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid diese Verbindung in das isomere Phenyl-thioglykolsäure-anilid — dessen Konstitution durch Synthese bewiesen werden konnte — übergeht, so kann man mit Recht annehmen, dass — falls bei der Umlagerung der Platzwechsel im Sinne der *Meisenheimerschen* Regel zwischen den in trans-Stellung stehenden Substituenten stattfindet — das untersuchte Oxim das (Anti-phenyl)-phenyl-thiomethylketoxim war. (Erschienen im J. prakt. Chem. N. F. 159 (1941) 115.)

*K. Laki: Resonanz-Energie und Redoxpotential.*

Das Redoxpotential von Chinonen ist aus der Differenz

der Bildungs- bzw. Resonanz-Energien des Chinons und des ihm entsprechenden Hydrochinons zu berechnen. Nimmt man die Werte der Bildungsenergien als konstant an, so können die Redoxpotentiale als nur von den verschiedenen Werten der Resonanz-Energien abhängig betrachtet werden. Es wurde für substituierte und kondensierte Chinone tatsächlich erwiesen, dass die Werte der Redoxpotentiale von der Grösse der Resonanz-Energie abhängen.

*Sitzung am 24. März 1941.*

*Ella B. Hatz: Wirkung des Aethylens auf die Verzuckerung der Stärke.*

Es ist schon seit einigen Jahren bekannt, dass Aethylen das Reifen des Obstes sehr beschleunigt, doch lagen bisher über den Mechanismus der Aethylenwirkung keine Untersuchungen vor. Da für den Prozess des Reifens die Änderung des Stärkegehaltes sehr charakteristisch ist, wurde vor allem die Wirkung des Aethylens auf das System Diastase + Stärke *in vitro* untersucht, wofür verschiedene Diastase-Praeparate des Handels herangezogen wurden. Aus den Untersuchungen ging hervor, dass die fermentative Wirkung des Praeparates „Witte-Diastase“ schon durch äusserst geringe Aethylen Mengen erheblich gesteigert wird und dass sich diese Wirkung mit der Konzentration des Aethylens erhöht. Nun wurde die Verzuckerung der Stärke in zwei verschiedenen Phasen (I. Dextrinbildung aus Stärke, II. Zuckerbildung aus Dextrin) untersucht und gefunden, dass Aethylen in der II. Phase die fermentative Wirkung der Diastase erheblich steigert. (Erschienen in ungarischer Sprache: Magyar Orvosi Archivum 42, 1. (1941) 1.)

*Margarete Kovács Oskolás: Versuche zur Synthese des Glutaminsäure-Polypeptids.*

Untersuchungen von G. Ivánovics und V. Bruckner erbrachten den überraschenden Beweis, dass die immunspezifische Kapselsubstanz der Milzbrandbazillen ein *d*-(-)-Glutaminsäure-Polypeptid darstellt. Es wurde versucht ein derartiges synthetisches Produkt aus der natürlichen 1-(+)-Glutaminsäure dar-

zustellen, um die durch Abbau ermittelte Konstitution des nativen Polypeptids auch von dieser Seite her zu beweisen. Diesbezügliche Versuche boten aber grosse Schwierigkeiten, da die Glutaminsäure selbst, ferner auch viele ihrer durch Abänderung des Carboxyls gewonnenen Derivate, äusserst leicht in Pyrrolidon-Derivate übergehen. Demzufolge führte weder die thermische Autokondensation (vgl. *E. Pacsu*, *Nature* 114, (1939) 552) verschiedener Glutaminsäureester, noch die Methode von *Yukichi Go* und *Hisaya Tani* (*Bull. Chem. Soc. Japan* 14, (1939) 510) zum erwünschten Ergebnis. Es wurde an Hand dieser Versuche eine Reihe neuer Glutaminsäure-Derivate dargestellt.

*Viktor Bruckner: Über eine neue Synthese des Dioxynor-ephedrins.*

Frühere Untersuchungen des Vortragenden (Liebig's Ann. Chem. 518, (1935) 226) über die  $\psi$ -Nitrosite propenylhaltiger Phenolaether liessen auf eine neue Möglichkeit der Synthese des 3,4-Dioxynor-ephedrins schliessen, die den bisher bekannten Synthesen gewissermassen überlegen wäre. Diese Möglichkeit wurde in Gemeinschaft mit *G. v. Fodor* und *L. Bence* experimentell erprobt. Als Ausgangssubstanz diente Safrol, dessen Methylendioxy-Ring vorest durch Einwirkung von methanolischer Kalilauge gesprengt wurde; das so erhaltene uneinheitliche Spaltprodukt liess sich in das Diacetat des 3,4-Dioxy-propenylbenzols überführen, dessen Acetylgruppen ohne Schwierigkeit gegen Benzylgruppen ausgetauscht werden konnten. Das  $\psi$ -Nitrosit des so gewonnenen Benzylaethers konnte durch acetylierende Zersetzung und darauf folgende elektrolytische Reduktion in das  $\alpha$ -(3,4-Dibenzyl-oxy-phenyl)- $\beta$ -acetyl-amino-propanol überführt werden. Die Entacetylierung und Entbenzylierung des letzteren bot jedoch erhebliche Schwierigkeiten; um diese zu überwinden, wurden weitere Untersuchungen in Gang gesetzt.

*Sitzung am 28. April 1941.*

*A. Budó: Einfluss der Molekülform und der Molekülstruktur auf die dielektrische Relaxation.*

Es wird der Einfluss der Molekülform und der Molekülstruktur auf die dielektrischen Verluste in verdünnten Lösungen diskutiert. Die experimentellen Ergebnisse für Molekeln verschiedener Form lassen sich zahlenmässig viel besser beschreiben, wenn man die Molekeln als Ellipsoide auffasst, als durch die einfache Annahme eines mittleren Durchmessers für eine reibende Kugel. Für Molekeln mit frei drehbaren Dipolgruppen ergibt die Theorie, dass statt einer Relaxationszeit mehrere auftreten, deren Grösse man bei gegebener Molekülstruktur wenigstens abschätzen kann. Dadurch erklärt sich die Erfahrung, nach welcher solche Moleküle unter gleichen Bedingungen kleinere Verluste zeigen, als etwa gleich grosse Moleküle mit festem Dipolmoment.

*Sitzung am 12. Mai 1941.*

*F. Bruno Straub: Häminenzyme und die Cytochrome.*

Unter Häminenzymen versteht man die spezifisch wirkenden, konjugierten Eiweisskörper, die aus verschiedenen Eiweissanteilen durch Kombination mit Protohämin IX entstehen. Man kann die verschiedenen Häminenzyme klassifizieren, wenn man ihre Spektren und deren Verhalten gegen komplexbildende Substanzen, wie HCN, CO usw., betrachtet. Demnach unterscheidet man drei Gruppen: Hämoglobin-, Methämoglobin- und Hämochromogen-ähnliche Häminenzyme. Die Häminenzyme, die in der Zellatmung eine elektronübertragende Rolle spielen, fallen in die letzte Gruppe. Vortragender beschäftigt sich mit der Extraktion der unlöslichen A-Komponenten. Unter Einwirkung von Na-chölat bekommt man aus der Muskelsuspension kolloidale Lösungen, an denen folgende neue Beobachtungen gemacht wurden: Cytochrom A und A<sub>3</sub> absorbieren in den gleichen Spektralgebieten, jedoch absorbiert im Rot Cytochrom A, im Blau Cytochrom A<sub>3</sub> stärker. HCN und CO geben mit Cytochrom A keine Komplexe, sie reagieren jedoch mit Cytochrom A<sub>3</sub> genau so, wie mit anderen Hämochromogenen. Demgemäss ist Cytochrom A kein echtes Hämochromogen. Cytochrom A<sub>3</sub> gehört zur Klasse der Hämochromogene und ist mit dem Atmungsferment von *Warburg* wahrscheinlich identisch.



*Sitzung am 19. Mai 1941.*

*Helene Mischung: Über die Erregung von Gelatine-Farbstoffphosphoren.*

Es wurde die Teilnahme der verschiedenen Absorptionsbanden in der Emissionserregung der Gelatine-Farbstoffphosphore geprüft. Bei der Fluoreszenzemission hat die Absorptionsbande im Sichtbaren und auch die im Ultravioletten eine intensiv erregende Wirkung. Für die Phosphoreszenzemission scheint die im Sichtbaren überwiegend verantwortlich zu sein. Die Absorptionsbanden folgen dem Beerschen Gesetze nicht, die Absorption ist bei kleineren Konzentrationen verhältnismässig grösser. Diese Erscheinung ist mit der Abhängigkeit der Erregungsfähigkeit von der Konzentration zu deuten. Die spektrale Verteilung der Fluoreszenzemission scheint von der erregenden Wellenlänge unabhängig zu sein. Die Rolle der ultravioletten Absorptionsbanden bei der Fluoreszenzemission wird noch untersucht, so auch die Frage, wie die spektrale Verteilung der Phosphoreszenz von der erregenden Wellenlänge abhängt.

*Peter Vass und Irene V. Bossányi: Bestimmung der Schärfe des Paprikas (Bestimmung des Capsaicin Gehaltes).*

Der scharfe Geschmack des Paprikas ist auf sein Capsaicin Gehalt zurückzuführen. Schon vor geraumer Zeit fand *K. Fodor* im Vanadiumoxychlorid ein geeignetes Reagens, das mit Capsaicin und analogen Verbindungen intensive Farbreaktionen liefert, und zwar bei geringen Capsaicinmengen eine gelbbraune-grünlichbraune, bei grösseren Capsaicinkonzentrationen eine stark grüne bzw. dunkelblaue Färbung. Diese Reaktion wurde nun zu einer kolorimetrischen Schärfestimmung des Paprika-Mahlproduktes herangezogen, wodurch die Schärfe zahlenmässig charakterisiert werden könnte. Die Bestimmungen wurden mit Hilfe des Lange-Roth-schen Photometers — wie folgt — durchgeführt: 0,4 g des Mahlproduktes wurden mit 25 ccm wasserfreiem Aceton übergossen, dann auf der Maschine  $\frac{1}{2}$  Stunde geschüttelt und nach einigem Stehen 15 ccm der überstehenden klaren Lösung in einer 10 mm Küvette kolorimetrisch ausgemessen (Skalenteile: *a*). Danach übergoss man

die Lösung in ein Reagenzglas, versetzte sie mit 8 Tropfen konz. Salzsäure und mit 0,1 g Ammoniumvanadat, schüttelte 10 Sekunden lang (eingeschliffener Stopfen), liess dann 50 Sekunden stehen (Absetzung des Niederschlages) und unterwarf in derselben Küvette, die auch zuvor angewandt wurde, die klare Lösung der kolorimetrischen Bestimmung (Skalenteile: *b*).  $b - a$  ergibt den sogenannten „Capsaicinwert“. Die verschiedenen Handelssorten des Paprika-Mahlproduktes werden durch verschiedene Capsaicin-Grenzwerte (17-42) charakterisiert.

*Sitzung am 27. Oktober 1941.*

*A. v. KISS: Zur Lichtabsorption der Uranylkomplexe.*

An Hand eines von G. Nyiri gewonnenen Versuchsmaterials weist der Vortragende darauf hin, dass bei den innerkomplexen Uranylsalzen kein einfacher Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Konstitution der Komplexe besteht. Es kann von keiner gemeinsamen Anregung des einheitlich gedachten Elektronensystems die Rede sei. Die Lichtabsorption besteht in der lokalisierten Anregung der äussersten Elektronen des Uranyliions und der koordinativen Bindungselektronen. Im Falle von Schiffischen Basen als Liganden gesellt sich noch die Anregung der  $\pi$ -Elektronen der Phenylkerne und der Azomethingruppe dazu. Die Komplexbildung verändert die Eigenabsorption der aromatischen Liganden und des Uranyliions. So ist die Lichtabsorption der Komplexe keine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe. Die durch die Komplexbildung verursachte Deformation und Polarisation beeinflussen verwickelter Weise ihre Eigenabsorption. Auch die selektive Absorption des Uranyliions wird ganz spezifisch geändert. Die durch Säurezusatz verursachte Extinktionsänderung beruht auf der Zersetzung der Komplexe. Der spezifischen Laugenwirkung kann erstweilen keine Erklärung gegeben werden. Die ganz spezifische Wirkung der Lösungsmittel: Aethylalkohol, Chloroform und Pyridin lässt sich mit der auf das ganze Komplexmolekül ausgeübten Wirkung der Kraftfelder der Dipole des Lösungsmittels bzw. mit der Anlagerung von

Lösungsmittelmolekülen an bestimmten Stellen des Komplexes erklären. Vgl. *Á. v. Kíss* u. *G. Nyiri*: Z. physik. Chem. (A) im Druck.

*E. A. Kocsis: Analytische Studien.*

Der Vortragende macht uns mit dem o-Methoxybenzaldehyd, o-Phenylendiaminhydrochlorid, p-Phenylendiamin und Morin als Indikator bekannt. Nur Morin ist bei allen Mineralsäuren gut brauchbar, während die übrigen beim Titrieren mit Salpetersäure nicht indizieren. Alle indizieren bei  $p_H = 8,0-9,8$ . Der Farbumschlag des p-Methoxybenzaldehyds ist von grün in farblos, des p-Phenylendiamins von farblos nach grün und des Morins gelbgrün-farblos-smaragdgrün. Sämtliche Indikatoren sind zum Titrieren farbiger Lösungen geeignet. Morin ist auf Grund seiner zwei Umschlagpunkte sogar zur Bestimmung von Alkalikarbonaten neben Alkalihydroxyd brauchbar. Morin ist bis jetzt der zweite Lumineszenzindikator mit zwei Umschlagpunkten, Vgl. Z. anal. Chem. im Druck.

*Sitzung am 17. November 1941.*

*Gy. Eperjessy: Kutikuläre Excretion von Pflanzenblättern bei übermässiger Ernährung.*

Die Versuche wurden mit der Kohlrübe, einer typisch „salzempfindlich“-en Pflanze, durchgeführt. Bei übermässiger Ernährung vermindert sich die anfangs sehr intensiv einsetzende Auslaugung mineralischer Substanz später sehr stark, weil der auf der Blattoberfläche entstandene Wachsüberzug die Durchfeuchtung der Blätter hindert. Obwohl der Wachsüberzug der Blattoberfläche das Auftreten der kutikulären Excretion erschwert, entwickeln sich die überernährten Pflanzen mit gewaschenen Blättern dennoch viel besser, als die Kontrollpflanzen. Demzufolge müssen wir die Zunahme des Aschegehaltes bei den überernährten Pflanzen mit gewaschenen Blättern hauptsächlich dem in grösserer Menge aufgenommenen Kali zuschreiben.

## Dissertationen.

*Gizella Bácskai: Zur-Lichtabsorption der innerkomplexen Salicylaldimin-Kupferverbindungen.* Inaugural-Dissertation Szeged 1940. (Ungarisch).

Erschienen in Magyar Chem. Folyóirat 46 (1940) 125. Vgl. Á. v. Kiss, E. Bácskai u. P. Csokán J. pakt. Chem. N. F. 160 (1942) 1.

*Vilma Ács: Ionengewichtsbestimmungen nach der Dialysenmethode,* Inaugural-Dissertation Szeged 1941. (Ungarisch).

Es wurden die Genauigkeit und die Fehlerquellen der von H. Brintzinger bearbeiteten Dialysenmethode behandelt, und in Übereinstimmung mit den Versuchsdaten von G. Jander und H. Spandau gezeigt, dass die von Brintzinger vorgeschlagenen Cellophan- und Cuprophan-Membranen zu Ionengewichtsbestimmungen nicht geeignet sind. Die Cella-Filter haben sich dagegen gut bewährt. Es ist ein auffallendes und einstweilen nicht erklärbares Versuchsergebnis, dass mit Cella-Filtern bei einer Anzahl von Ionen der Schwermetalle das Gewicht der Hydrathülle nicht zu bestimmen ist. Bei stabilen Komplexionen erhält man mit Cella-Filtern die den stöchiometrischen Formeln entsprechenden Gewichte. Die Cellophan- und Cuprophan-Membranen geben dagegen falsche Resultate. Nach den mit Cella-Filtern gewonnenen Versuchsdaten sind die Chlorokomplexe der Kupfer-, Nickel- und Kobaltionen nach der Koordinationszahl vier aufgebaut. Cuprophan- und Cellophan-Membranen geben dagegen schwer deutbare Ionengewichte. Zur Genauigkeit und Fehlerquellen der Messmethode vgl. Á. v. Kiss u. V. Ács Z. anorg. allg. Chm. 247 (1941) 190.

*Susanna Holló: Kapillaranalyse der wichtigsten Opiumalkaloide.* Inaugural-Dissertation Szeged 1941. (Ungarisch).

Es wurden die folgenden Opiumalkaloide bzw. ihre Salze nach der Methode der Kapillaranalyse untersucht: salzsaures Morphin, Aethylmorphin, Diacetylmorphin, Apomorphin, Codein, salzsaures Codein, phosphorsaures Codein, salzsaures Thebain, Papaverin, salzsaures Papaverin, Narcotin, salzsaures Narcotin, Narcein und salzsaures Narcein. Es wurden die Ka-

pillaranalytischen Bilder beschrieben und ihre Lumineszenz im filtrierte ultravioletten Lichte besprochen. Es wurde gezeigt, dass die einzelnen Komponenten eines Gemisches von Opiumalkaloiden nach der Kapillaranalyse nicht nachzuweisen sind. Papaverin verdeckt die übrigen Alkaloide. In Arzneimittelgemischen können Alkaloide nach der Kapillaranalyse nachgewiesen werden. Vgl. *E. A. Kotsis* u. *S. Holló* Z. anal. Chem. im Druck.

*Emil Börösök: Über einige neue Derivate des dl-Äpfelsäure-chloralids.* Inaugural-Dissertation Szeged 1941. (Ungarisch).

Siehe die Abhandlung „Über das Äpfelsäurechloralid“ von *E. Vinkler* u. *E. Börösök* Acta Chem. Physic Univ. Segediensis 1 (1942) 72.

*Ladislav Bence: Über eine neue Synthese des 3,4-Dioxy-nor-ephedrins* Inaugural-Dissertation Szeged 1941. (Ungarisch).

Siehe den referierten Vortrag von *V. Bruckner* Acta Chem. Physic Univ. Segediensis 1 (1942).

*Alexander Tonelli jun.: Synthese von spasmolytisch wirksamen neuen Isochinolinbasen. Synthese des 1,3-Dimethyl-6-methoxy-7-benzyloxy-isochinolins.* Inaugural-Dissertation. Szeged, 1941. (Ungarisch, anhängend deutscher Auszug).

Pharmakologische Untersuchungen ergaben, dass auch solche Isochinolinbasen spasmolytisch wirksam sein können, die in Stellung 1. nicht eine Aryl- oder Aralkylgruppe, sondern eine kurze Alkylgruppe, in Stellung 6. oder 7. hingegen eine Aralkylgruppe enthalten. Es lag nahe die Isochinolin-Synthese von *Bruckner* und Mitarbeiter (J. prakt. Chem. N. F. 145, (1936) 293; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 71, (1938) 541), die aus propenylhaltigen Phenolaethern ihren Ausgang nimmt, auch zur Darstellung derartiger Isochinolinderivate heranzuziehen. Zu diesem Zwecke wurde aus dem Benzylaether des Isoeugenols zuerst das  $\psi$ -Nitrosit dargestellt, dieses dann durch acetylierende Zersetzung und hierauf folgende elektrolytische Reduktion in das  $\alpha$ -(3-Methoxy-4-benzyloxy-phenyl)- $\beta$ -acetylamino-

propanol überführt, das durch Einwirkung von Phosphoroxchlorid 1.3-Dimethyl-6-methoxy-7-benzyloxy-isochinolin liefert. Analogerweise wurde auch die Umsetzung anderer Arylkylaether des Isoeugenols versucht. Die Arbeit enthält auch eine eingehende kritische Besprechung der bisher bekannten Synthesen von spasmolytisch wirksamen Isochinolinbasen und behandelt schliesslich die Zusammenhänge, die zwischen chemischer Konstitution und spasmolytischer Wirkung bestehen.

*Ladislav Bodnár: Synthese neuer  $\alpha$ -Aryl- $\beta$ -acylamino-propanole und 3-Methyl-isochinolinderivate.* Inaugural-Dissertation Szolnok, 1940. (Ungarisch).

Die Isochinolin-Synthese von *Bruckner* und Mitarbeiter (J. prakt. Chem. N. F. 145, (1936) 293; Ber. Deutsch. Chem. Ges. 71, (1938) 541) konnte auch vom Anethol ausgehend durchgeführt werden. Das durch acetylierende Zersetzung aus dem Anethol- $\psi$ -nitrosit gewonnene  $\alpha$ -Anisyl- $\beta$ -nitro-propanolacetat liess sich auf elektrolytischem Wege oder mittels Zinkstaub und Essigsäure zur entsprechenden Aminoverbindung reduzieren, dessen Acetylgruppe leicht gegen verschiedene Acylgruppen ausgetauscht werden konnte. Die so erhaltenen Acylamine lieferten durch intramolekularen Wasserentzug in Stellung 1. substituierte 3-Methyl-7-methoxy-isochinoline. Es wurden insgesamt 9 Isochinolinbasen letzterem Typs beschrieben; sie führen in Stellung 1. verschiedene Alkoxy-aryl- bzw. Alkoxy-arylalkylgruppen.

*Paul László: Über die Neutralsalzwirkung der Reaktion zwischen Monobromacetat- und Thiosulfat-Ionen.* Inaugural-Dissertation Szeged 1941. (Ungarisch).

Es wurde die Geschwindigkeit der Reaktion bei 25° C in verschieden konzentrierten Lösungen einiger Neutralsalze bei kleinen Ionenstärken gemessen. In Gegenwart von einwertigen Kationen befolgt die positive kinetische Salzwirkung die Regel von *Brönsted*. Dabei zeigen sich aber bei den einzelnen Kationen und Anionen ausgeprägte spezifische Wirkungen. In Gegenwart von zweiwertigen Kationen versagt die *Brönsted-Deyle-Hückelsche* Gleichung vollständig.

## INDEX TOM. I. FASC. 1.

### I. kötet 1. füzetének tartalomjegyzéke:

	Pog.
<i>Auer György</i> : Kobalti rhodanato komplexek elnyelési színképéről — — — — — — — — — —	1—18
<i>Major Eleonora</i> : A nickel sók elnyelési színképéről — — — — —	19—34
<i>Nyiri Gabriella</i> : Uranil sók fényelnyeléséről — — — — —	35—51
<i>Szabó Róza</i> : Polycyklosos nickel belsőkomplexek elnyelési színképéről — — — — — — — — — —	52—71
<i>Etiémér Vinkler und Emil Börcsök</i> : Über das Äpfelsäurechloralid	72—82
<i>Stefan Benkő</i> : Die Abklingung der Gelatine-Farbstoffphosphore	83—98
<i>Referatenteil</i> . Sitzungsberichte — — — — — — — — — —	99—107
Dissertationen — — — — — — — — — —	108—110

Az értekezések tartalmért és nyelvezetéért a szerzők felelősek.

Für den Inhalt und die Schreibart der einzelnen Abhandlungen sind die Verfasser verantwortlich.