

Versuche ausführen werden können, möchte ich mit dieser Notiz die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf diese Frage lenken.

Szeged Oktober 1938.

Literatur.

1. Á. v. Kiss und I. Bossányi: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48 (1929) 508.
2. Á. v. Kiss, I. Bossányi und A. Urmánczy: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 2 (1932) 210.
3. J. N. Brønsted: Z. phys. Chem. 102 (1922) 119, 115 (1925) 337.
4. A. v. Kiss und D. v. Czeglédy: Z. anorg. allg. Chem. 2 (1938).
5. J. Ábrahám: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1938).

Magy. Kir. Ferenc József Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegyteni Intézete, Szeged.
Igazgató: Dr. Kiss ÁRPÁD egyetemi tanár.

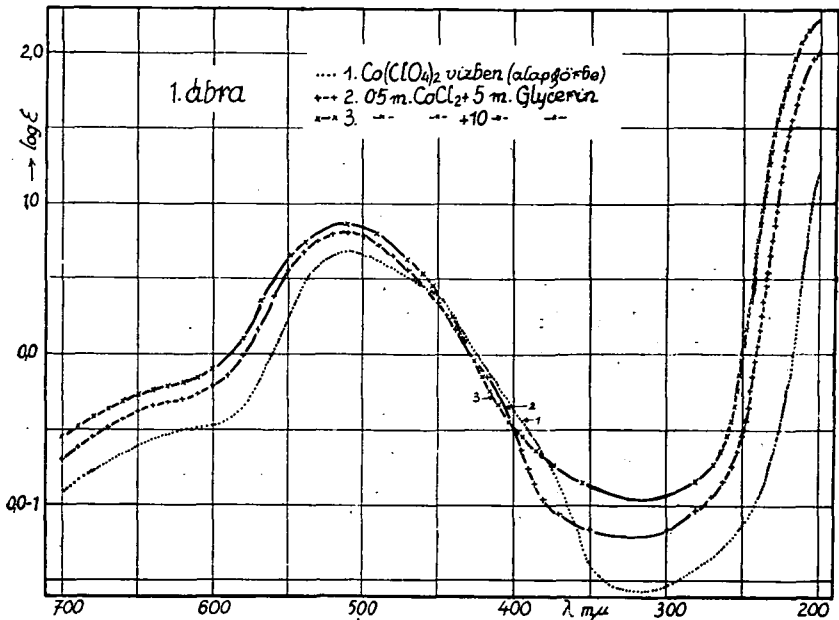
A cobaltchlorid elnyelési szinképe szerves oldószerekben.

Irta: RICHTER MARGIT.

Bevezetés.

Régebbi vizsgálatok szerint a cobaltchlorid színváltozását a hőmérséklet (1), a halogen ionok feleslegben való alkalmazása (2, 3) és az oldószer minősége (1, 4, 5, 6) befolyásolja. E jelenséget hidrat (7, 8), illetőleg a complex elmélettel magyarázzák (2, 3, 4, 5, 6, 9, 10). Az újabb vizsgálatok általában az utóbbi mellett szólnak (10): A complex elmélet a színváltozást CoCl_4 keletkezésére vezeti vissza. Brode (4, 11) sósavas és alkoholos oldatban ugyanazt a complexet tételezi fel. Szerinte az oldószer hatása csak az elnyelési sávok intenzitásának változtatásában áll, míg a sávok hullámhossza ugyanaz marad. Datta (12, 13) szerint a paramagnetikus sók híg vizes, vagy alkoholos oldat-

ban complexeket alkotnak az oldószer molekuláival. A cobalt-chloridnál nagy sósav felesleg mellett, vagy kisebb dielektromos állandójú oldószer esetén főleg nem disszociált molekulák keletkeznek. Dirking (14) szerint chlorion felesleg esetén vízben és különböző szerves oldószerekben a CoCl_4^{2-} lép fel. Tiszta szerves oldószerekben a CoCl_2L_2 chromophor keletkezhetik, ahol L az oldószer molekuláját jelenti. A CoCl_4^{2-} és a CoCl_2L_2 complexek egyensúlyban vannak egymással. Megfelelő anion



feleslegnél az egyensúly eltolódhat a CoCl_4^{2-} felé. Kiss és munkatársai (10, 15) sósavas oldatokban a CoCl_4^{2-} complex létezését igazolták. Kis chlorion felesleg esetén többmagvú complexek $(\text{CoCl}_2)^+$ képződhetnek (16).

Bár a CoCl_4^{2-} elnyelési színeképét különböző oldószerekben már sokan vizsgálták (1, 4, 5, 6), az adatok mégis hiányosak, mivel az eddigi szerzők főleg a színekép látható területét vették fel. Dirking (14) pedig 700 és 200 $\text{m}\mu$ között csak a maximumok helyzetét határozta meg. Részben ennek is tulajdonítható, hogy az egyes szerzők felfogása meglehetősen eltérő. Munkám célja egyrészt az, hogy a legutóbbi irodalmi adatokat a színekép ultravioleta területén kiegészítsem, másrészt, hogy a

vízmentes cobaltchlorid + sósav + szerves oldószerből álló rendszerek elnyelési színképét 200 és 700 $m\mu$ között meghatározzam.

Kísérleti eljárás mód.

Az elnyelési görbéket a színkép látható területén a Schmidt és Haensch cég által szállított König—Martens—Grünbaum-féle spectralphotometerrel, ultraibolya területen pedig photographicus módszerrel, a Zeiss féle Spektograph für Chemiker jelzésű készülékkel határoztam meg. A görbék finom szerkezetét a photographiai felvételeknek a Zeiss féle fényelektromos registráló photometerrel való kiértékelése révén állapítottam meg. A kísérleti eljárás mód részleteit illetőleg utalok Kiss és Gerendás (17, 18) dolgozataira. A maximumok és minimumok helyét részben a Zeiss féle registráló photometerrel (19), részben a Gerendás (20) által ajánlott módon határoztam meg. A moláris extinctio coefficientens (ϵ) értékeit egy adott hullámhossz (λ) mellett a Beer—Lambert törvény adja meg:

$$E = \frac{1}{d} \log J_0/J = \epsilon c \dots \dots \dots (1)$$

ahol (E) az oldat extinctioja, (J_0) az absorbeáló közegbe merőlegesen belépő, (J) a kilépő fény intenzitása, (c) az oldat concentratioja, grammol pro liter egységben, (d) a fényelnyelő réteg vastagsága cm-ben.

Oldószer gyanánt methyl-, aethyl-, propylalkohol, glycerin és carbamid különböző töménységű vizes oldatait, ezenkívül vízmentes methyl-, aethyl-, és propylalkoholt használtam. Az oldószereket Weigert (21) szerint tisztítottam. A cobaltchlorid Merck féle „Puriss. Nickelfrei“ jelzésű készítmény volt. Mint-hogy a különböző számú készítmények különböző színképet adtak (10), méréseimet a 73863 számú készítménnyel végeztem. A cobaltchloridot Gróh (5) szerint víztelenítettem. Az oldatok töménységét 0,1%-os hibával elektroanalýsissal határoztam meg. A felvétel előtt a vízmentes oldatokat nyomószűrőn nitrogen atmosphaerában szűrtem.

Kísérleti adatok ismertetése.

Alapgörbének a cobaltperchlorat vizes oldatának elnyelési színképét vettem (22, 23), amelynek 513 $m\mu$ körül lapos maxi-

muma van, ebbe 470 $m\mu$ -nál egy másik maximum olvad bele (1. sz. táblázat). A cobaltion 200 $m\mu$ körüli sávjának a maximumát (23) a rendelkezésemre álló berendezéssel nem tudtam meghatározni.

1. sz. Táblázat.

Anyagok.	λ	$\log \epsilon$
1. 0,5 mol. $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$	513	0,683
2. 0,5 mol. CoCl_2 + 5 mol. glycerin	513	0,801
3. 0,5 mol. CoCl_2 + 10 mol. glycerin	513	0,862
4. 0,5 mol. CoCl_2 + 2 mol. carbamid	514	0,761
5. 0,5 mol. CoCl_2 + 7 mol. carbamid	514	0,920
6. 0,5 mol. CoCl_2 + 5 mol. CH_3OH	513	0,701
7. 0,5 mol. CoCl_2 + 10 mol. CH_3OH	513	0,743
8. 0,5 mol. CoCl_2 + 15 mol. CH_3OH	514	0,774
9. 0,5 mol. CoCl_2 + 23 mol. CH_3OH	514	0,842
10. 0,1 mol. CoCl_2 + abs. CH_3OH	515	0,983
11. 0,5 mol. CoCl_2 + 5 mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	513	0,702
12. 0,5 mol. CoCl_2 + 10 mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	514	0,743
13. 0,5 mol. CoCl_2 + 15 mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	514	0,770
14. 0,5 mol. CoCl_2 + 20 mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	515	0,842
15. 0,5 mol. CoCl_2 + 5 mol. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	513	0,741
16. 0,5 mol. CoCl_2 + 10 mol. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	514	0,750
17. 0,5 mol. CoCl_2 + 15 mol. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	515	0,903

2. sz. Táblázat.

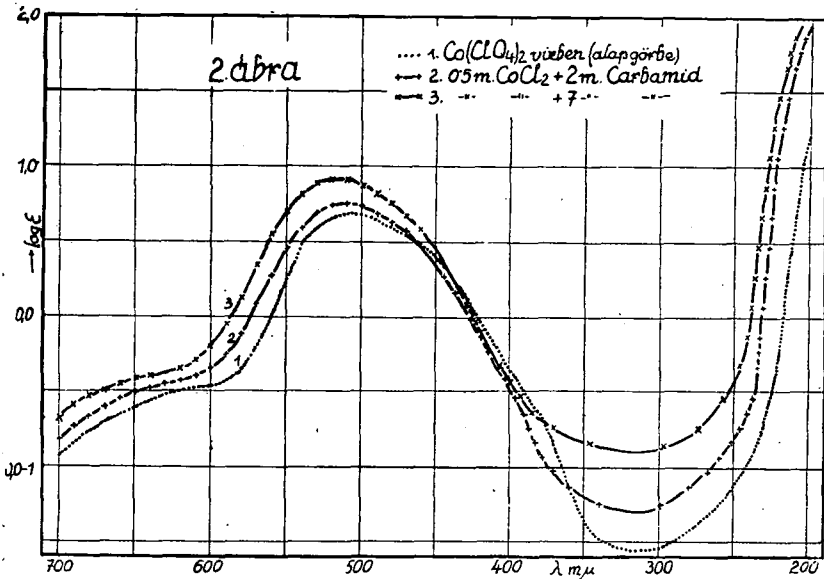
a.	a.	b.	b.	c.	d.	d.	e.	e.	f.	g.	g.	j.	j.
$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
0,280	684	0,491	684	—	0,850	684	1,640	684	685	1,650	684	2,261	684
0,301	663	0,523	663	665	0,862	663	1,682	664		1,673	663	2,334	663
0,263	640	0,463	640	643	0,833	640	1,653	640	642	1,634	643	2,323	643
0,222	623	0,444	623	626	0,762	627	1,623	627	627	1,595	628	2,262	630
0,203	607	0,462	607	607	0,664	606	1,632	607	607	1,442	608	2,192	609
0,194	591	0,543	591	591	0,573	592	1,481	592	592	1,263	592	2,101	592
				526					527	0,901	515		
									513				

a. 0,5 mol. CoCl_2 + 23 mol. CH_3OH , b. 0,1 mol. abs. CoCl_2 + abs. CH_3OH ,
 c. 0,8 mol. CoCl_2 + CH_3OH (Dirking), d. 0,5 mol. CoCl_2 + 20 mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 e. 0,1 mol. abs. CoCl_2 + abs. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, f. 0,19 mol. CoCl_2 + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (Dirking),
 g. 0,5 mol. CoCl_2 + 15 mol. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, j. 0,1 mol. abs. CoCl_2 + abs. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$.

A legkisebb hatást a glycerinnél (24, 25) és a carbamid-nál észlelhetjük (1. sz. ábra 2, 3 sz. görbe, 2 sz. ábra 2, 3 sz. görbe). Az elnyelési görbe igen hasonló a vizes cobaltchlorid oldat elnyelési színeképéhez. (ϵ) értéke a színekép egész területén

nő, ezenkívül a görbe a vörös felé tolódik el (24, 25) (1 sz. táblázat). A változás valamivel nagyobb a carbamid, mint ugyanolyan töménységű glicerín jelenlétében.

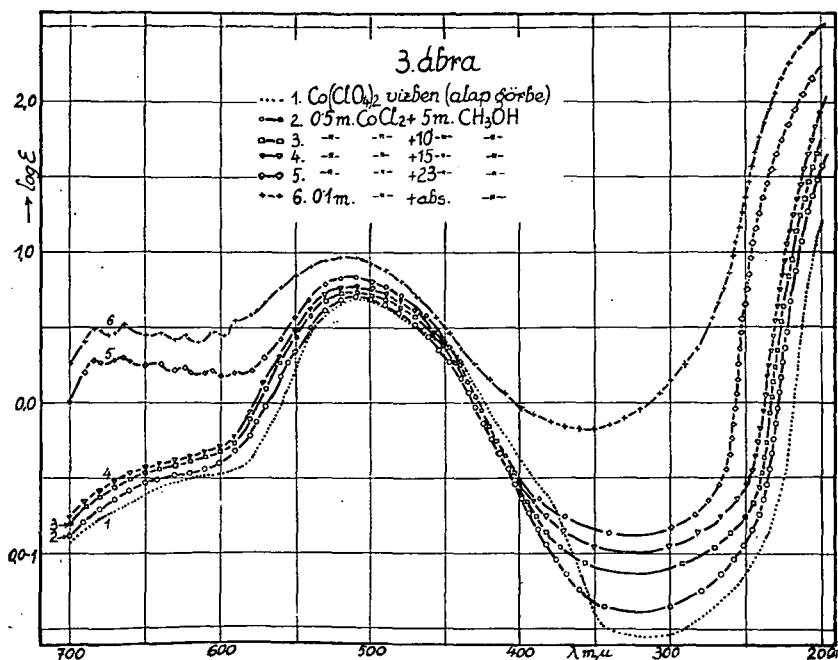
Az egyértékű alkoholoknak a cobaltchlorid színeképére kifejett hatása a szénatomok számával nő (26) (3 sz. ábra 2, 3, 4 sz. görbe, 4 sz. ábra 2, 3, 4 sz. görbe, 5 sz. ábra 2, 3 sz. görbe). Ez a hatás kisebb alkohol koncentracióknál csak az elnyelési görbe kisfokú emelkedésében és a vörös felé való eltolódásában nyilvánul (1 sz. táblázat). Nagyobb alkohol koncentraciók esetén



a görbe alakja is változik, amennyiben 580—700 $m\mu$ között széles finom szerkezetű sáv alakul ki. Az addig vörös oldat színe fokozatosan kékbe megy át (27). Ez a határ methyl- és aethylalkoholnál 20 mol. propylalkoholnál 15 mol. alkohol koncentració körül van (3 sz. ábra 5 sz. görbe, 4 sz. ábra 5 sz. görbe, 5 sz. ábra 4 sz. görbe). A maximumok két hármassávcsoportha oszthatók (2 sz. táblázat).

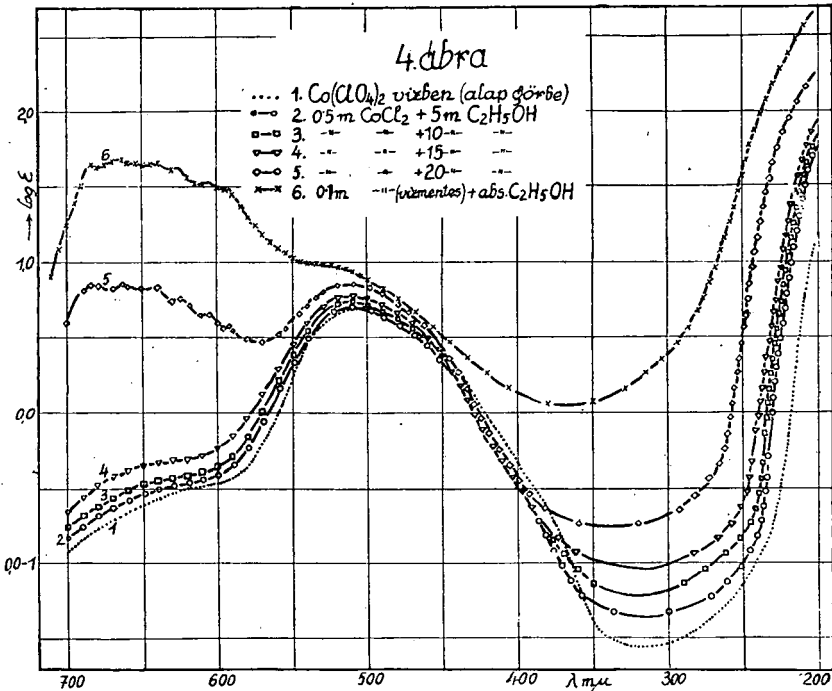
Vízmentes cobaltchloridnak abszolút methyl-, aethyl- és propylalkoholban észlelhető színeképében a maximumok helyzete ugyanaz (2 sz. táblázat). A görbe alakja azonban eltér, mert az 580—700 $m\mu$ közötti színeképrész methyl-, aethyl-, propylalkohol sorrendben emelkedik (3 sz. ábra 6 sz. görbe, 4 sz. ábra 6

sz. görbe, 5 sz. ábra 5 sz. görbe). Methylalkoholnál még jól észlelhető a cobaltchlorid vizes oldatában fellépő széles sáv is, míg propylalkoholnál ez teljesen eltűnik (3 sz. ábra 6 sz. görbe, 4 sz. ábra 6 sz. görbe, 5 sz. ábra 5 sz. görbe). Hasonló jelenséget észlelt Kiss és Gerendás (10) cobaltchlorid sósavas oldatainál. A cobaltionnak 200 $m\mu$ -nál felszálló ága alkohol hatására erősen a vörös felé mozog, ennek következtében a vizes oldat 324 $m\mu$ körüli minimuma fokozatosan emelkedik és hosszabb hullámok felé tolódik el.



A methylalkoholnál a chlorion feleslegét sósavval, aethyl- és propylalkoholnál, (hogy a képződő alkylchlorid esetleges zavaró hatását elkerüljem) többször átkristályosított és súlyállandóságig szárított lithiumchloriddal vittem az oldatba. A 0,3 mol. cobaltchlorid + 4,0 mol. sósav methylalkoholos oldatának elnyelési görbéje hasonló lefutású Kiss és Gerendás (10) által felvett 0,5 mol. cobaltchlorid + 12,5 mol. sósav vizes oldatának elnyelési görbéjéhez (6 sz. ábra 4, 5 sz. görbe). A maximumok helyzete is egyező a szinkép egész területén, csak az ultraibolyában a methylalkoholos oldatnál a sávok kisebb intenzitásúak

és elmosódottabbak (3 sz. táblázat). 0,01 mol. cobaltchlorid + 0,5 mol. lithiumchlorid aethyl- és propylalkoholos oldatainak elnyelési görbéje szintén hasonló lefutású (6 sz. ábra 2, 3 sz. görbe), mint 0,5 mol. cobaltchlorid + 12,5 mol. sósav vizes oldatának elnyelési görbéje, de az ultraibolyában lévő sávok valószínűleg a kis chlorion felesleg miatt nem lépnek fel. Nagyobb chlorion koncentraciót a lithiumchlorid csekély oldékonysága miatt nem tudtam elérni. Cobaltchlorid absolut aethylalkoholos

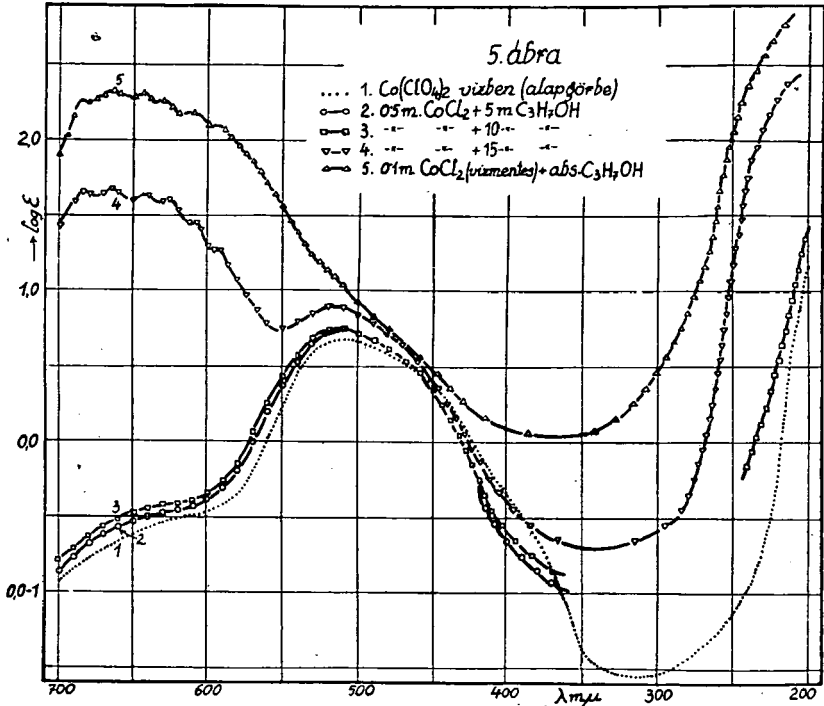


oldatában fokozatosan növelve a chlorionok koncentracióját a görbe folytonos eltolódással megy át a cobaltchlorid tömény sósavas vizes oldatának görbéjébe.

Az elnyelési görbék szerkezete és a chromophorok chemiai összetétele.

A cobaltchlorid oldatok színváltozásakor különféle összetételű komplexek keletkeznek. Eddig biztosan a vörös (28) coordinative telített (29) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ és a kék színű CoCl_4^{2-} komplexnek az összetételét ismerjük.

A vörös színű oldatokra jellemző, hogy deformálódva és a vörös felé eltolódva a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ alapszínképét adják. Ide sorolhatók a cobaltchlorid híg vizes, alkoholos, carbamidos, glicerines oldatainak szobahőmérsékleten felvett görbéi. A deformáló hatás a methyl-, aethyl-, propylalkohol, glicerin, carbamid sorrendben nő. A chromophor összetétele szerves oldószerekben biztosan nem ismeretes. Víz és nemelektrolyt elegy mint oldószer esetén $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Lehetséges azonban, hogy tömé-

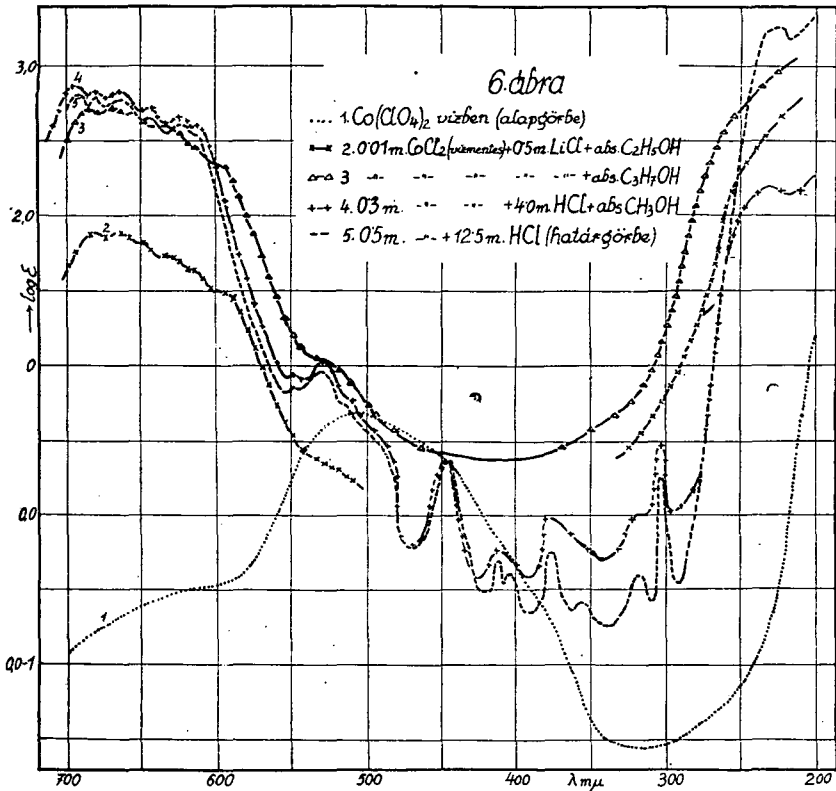


nyebb oldatokban a nemelektrolyt molekula belép a complex coordinációs övébe (30).

A chlorion felesleget tartalmazó alkoholos oldatok görbéi megegyeznek a 12,5 mol. sósavas cobaltchlorid oldat görbéjével (10). Így a chromophorjuk a CoCl_4^{2-} . Szerintem hat hármassávcsoporthból állanak, míg Dirking (14) 22 sávot mért. Ezek közül a legtöbb helyzete többé-kevésbé egyezik az általam talált sávokéval. Brode (4, 11) féle cobaltchlorid + aethylalkohol + lithiumchlorid (8 sz. ábra 1 sz. görbe) hasonlít az általam felvetthez, csak ő a finom szerkezetet nem vette fel. A Gróh

(5) féle cobaltchlorid + propylalkohol + lithiumchlorid (8 sz. ábra 2 sz. görbe) görbe erősebben eltolódott a vörös felé, mint az általam felvett. Mivel Gróh nagyobb lithiumchlorid concentratioval dolgozott, nála a CoCl_4^{2-} complex nagyobb mennyiségben képződött, mint nálam.

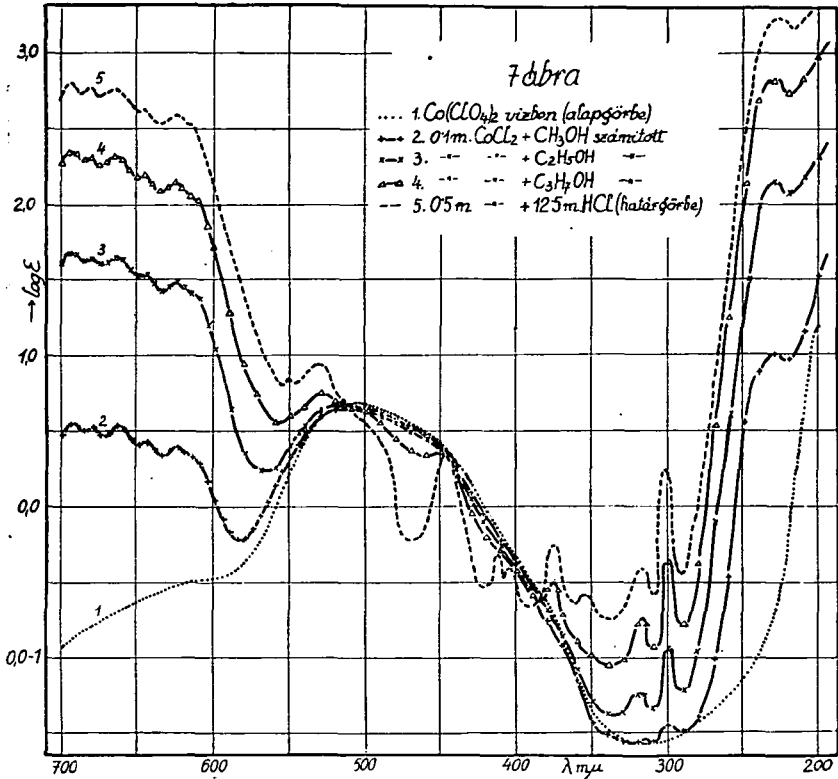
Közbülső helyet foglalnak el a kék színű (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)



alkoholos oldatok görbéi, amelyeket eddig igen hézagosan ismertünk. Talán ezért általában a chlorion felesleget tartalmazó alkoholos oldatok görbéivel együtt tárgyalták. Brode szerint ezek a görbék a CoCl_4^{2-} chromoforhoz tartoznak. Dirking (14) tekintettel az észlelt anodicus és cathodicus ionvándorlásra a CoCl_4^{2-} complex mellett a semleges CoCl_2L_2 complexet is feltételezi, ahol is L az oldószer molekulát jelenti. Lehetséges a $\text{CoCl}_4\text{L}_2^{2-}$ complex is (31).

Datta (12, 13) szerint cobaltchlorid alkoholos és sósavas

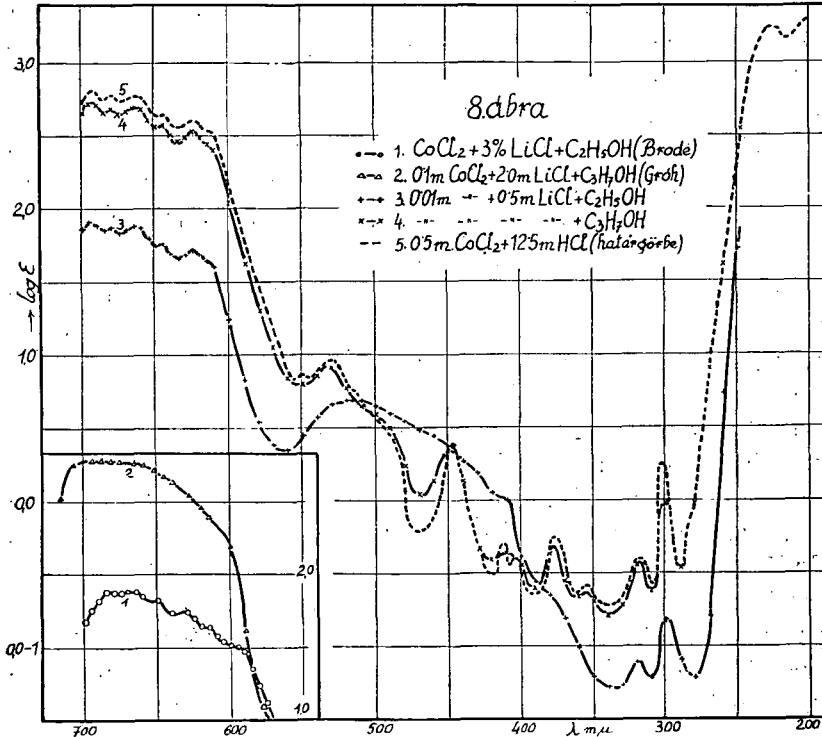
alkoholos oldataiban a disszociálatlan molekula a kék színű. A disszociáció foka az oldószer dielektromos állandójától függ (32, 33). Minél nagyobb a dielektromos állandó, annál tökéletesebb a disszociáció. Ugyanez a megállapítás érvényes a CoCl_4^{2-} komplex képződésére is. Az oldószer dielektromos állandójának csökkenésével az elektromos töltésű részek közötti Coulomb



féle erők s ezzel arányosan az asszociáció foka és ezzel a komplexképződés is nő. Alkoholoknál a dielektromos állandó a szénatomok számával csökken (34, 35). Ezzel magyarázható, hogy a nem disszociált molekulák, illetőleg a komplexek száma metyl-, aethyl-, propylalkohol sorrendben nő. Az oldószer dielektromos állandója és a CoCl_4^{2-} koncentrációja közötti összefüggést igazolja, hogy nagyobb dielektromos állandójú oldószerben nagyobb chlorion felesleg kell, hogy a CoCl_4^{2-} komplex selectív absorptiójának a helyén ugyanazt a $\log \epsilon$ értéket érjük el.

Pl.: víz esetén 12,5 mol., míg methylalkoholnál 4,0 mol. sósav szükséges.

Sokáig azt hitték, hogy csak a CoCl_4^{2-} összetételű komplex kék színű. Az ionátviteli szám, molsúly, belső surlódás stb. mérések (36) adatai közelítőleg a CoCl_4^{2-} complex mellett szóltak, de a kísérleti hibákat felülmúló eltérések mutatkoztak a talált és számított értékek között. Kiss és Gerendás (10), Dirking (14)



kísérleti adatokból arra a megállapításra jutottak, hogy a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightarrow \text{CoCl}_4^{2-}$ átalakulás fokozatos és a közbülső termékek is előfordulnak az oldatban. Lehetséges átmeneti komplexek a $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$, $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^+$, $\text{CoCl}_5(\text{H}_2\text{O})^-$, CoCl_6^{2-} (37), illetve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})$. A monocomplex kivételével (38) az asymmetricus képződmények előfordulása kevésbé valószínű. Így a lehetséges négyes, illetve hatos coordinatios számú symmetricus komplexek a CoCl_4^{2-} , $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, illetve a $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ és $\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$. Ezekhez a komplexekhez tartoznak a cobaltchlorid absolut alkoholban felvett görbéi.

Tegyük fel, hogy a CoCl_4^{2-} és a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ chromophorok között egyensúly áll fenn, ez esetben az oldat számított extinciója az 1. sz. egyenletnek megfelelően:

$$\varepsilon_{\text{szám}} = E_{\text{sz}}/c = \varepsilon_2 x/c + \varepsilon_1 (c-x)/c \quad \dots \quad (2)$$

ahol (c) a feloldott cobaltchlorid, (x) a keletkező CoCl_4^{2-} concentratioja, ε_1 a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, míg ε_2 a CoCl_4^{2-} molaris extincio coefficientense. A görbék kiszámításánál a 2. sz. egyenletbe ε_1 helyére a híg cobaltperchlorat oldat, míg ε_2 helyett cobaltchlorid 12,5 mol. sósavas oldatának extincios értékeit tettem. (x) értékét úgy választottam, hogy a számított görbe ε értékei a CoCl_4^{2-} complex jellemző sávjának területén (700—650 m μ között) a kísérletileg talált görbe értékeivel lehetőségig egybe esenek (7 sz. ábra 2, 3, 4 sz. görbe, 8 sz. ábra 3, 4 görbe).

A számított görbék sem a tiszta szerves oldószerben, sem a sósavas vizes oldatokban kapott átmeneti görbékhez nem hasonlíthatnak. Ennek oka vagy az, hogy az alapszínképek az oldószer hatására fokozatosan deformálódnak, vagy az, hogy a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex közbülső termékeken keresztül alakul át CoCl_4^{2-} complexé. Mivel az egyes oldószereknek megfelelően különböző típusú átmeneti görbéket kapunk, az átmeneti chloro-complexekben az oldószer igen fontos szerepet játszik. A vizsgált szerves oldószerekben felvett cobaltchlorid színképet a CoCl_2L_2 complexnek tulajdoníthatjuk. Kis chlorion concentratio esetén az átmeneti CoCl_2L_2 complexek többmagvú complexekké egyesülnek (16), viszont nagyobb chlorion concentratio esetén a CoCl_4^{2-} complexé alakulnak át és a CoCl_4^{2-} -ra jellemző határ-görbe épül ki.

A chromophorok színe és azok coordinatio száma közötti összefüggés.

Hantzsch (8) szerint a hatos, illetőleg négyes coordinatio szám szerint felépült cobalto complex vörös, illetőleg kék színű. Az intézetünkben dialysises módszerrel végzett ionsúly meghatározás szerint vörös színű oldatban (2 mol. natriumchlorid + 0,1 mol. cobaltchlorid) a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}^+$ complex fordul elő (30). Viszont Brintzinger (39) szerint a coordinative telített thiosulfato complex $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{2-}$ összetételű. Gerendás (40) mé-

3. sz. Táblázat.

a.	b.	c.	c.	d.	d.	e.	e.
λ	λ	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
705	697	697	2,863	—	—	—	—
687	681	681	2,831	686	2,712	684	1,891
662	663	663	2,824	670	2,710	667	1,891
642	642	642	2,702	655	2,682	650	1,882
626	623	623	2,640	634	2,601	632	1,810
610	609	610	2,604	615	2,462	615	1,732
536	547	547	0,931	594	2,331	590	1,641
527	531	531	1,021				1,472
515	515	505	0,752				
505	448	448	0,362				
462	—	—	—				
453	—	—	—				
443	—	—	—				
435	—	—	—				
414	412	412	0,782	—1			
406	405	—	—				
403	—	—	—				
378	378	378	0,982	—1			
373	356	—	—				
322	318	318	0,005				
313	303	303	0,401				
303	282	—	—				
—	225	225	3,242				

a. 0,3 mol. $\text{CoCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + 3,81$ mol. HCl (Dirking),

b. 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + 12,5$ mol. HCl (Gerendás),

c. 0,3 mol. $\text{CoCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + 4$ mol. HCl,

d. 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0,5$ mol. LiCl,

e. 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,5$ mol. LiCl.

4. sz. Táblázat.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d
a. Co^{2+} -ion	2	2	6	2	6	5	2		
b. Co^{2+} -rárakodási complex coord. sz.: 4	2	2	6	2	6	5	2	(4)	(4)
c. Co^{2+} -behatolási complex coord. sz.: 4	2	2	6	2	6	5 (4)	2	(4)	
d. Co^{2+} -rárakodási complex coord. sz.: 6	2	2	6	2	6	5	2	(6)	(6)
e. Co^{2+} -behatolási complex coord. sz.: 6	2	2	6	2	6	5 (4)	2	(4)	(2) (2)

réssei szerint a $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$ complex oldata kék színű. Így az újabb megfigyelések alapján a kék, illetőleg vörös szín nincs szigorúan a négyes, illetőleg hatos coordinációs számhoz kötve.

Hatos coordinatios szám esetén az elrendeződés oktaederes. A chlorocomplexek közül a $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, illetőleg a $\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ alakulhatnak ki ily módon. A cobaltoion elektron elrendeződése alapján (4 sz. táblázat a. sor) mind a hat coordinative kötött rész nem köthető meg egyforma erősen behatolási complexnél (4 sz. táblázat e. sor), hanem négy erősebben, kettő pedig gyengébben kötődik meg, mert a kötő elektronok külső pályára kerülnek. Nagy anion felesleg esetén a cobalt és chlorionok elektrosztatikai vonzása folytán a chlorionok közelebb jutnak és így a két oldószer molekulát kiszorítják (4 sz. táblázat c. sor). Négyes coordinatios szám kialakulásakor a négy chlorion elhelyezkedhet négyzet (41), vagy tetraeder (42) alakban. Az oldószer hatása a különböző elrendeződésű komplexekre különböző lesz. A négyzetes elrendeződésű komplexnek dipolmomentuma van, így dipol jellegű oldószerben, mint az alkoholok, az oldószer dipolmomentumától függően a complex erősebben, vagy kevésbé deformálódik. A különböző mértékben deformált complex sávjai különböző hullámhosszknál jelennek meg. Mivel különböző oldószerekben chlorion felesleg mellett ugyanazt a határgörbét kaptam, úgy a complex valószínűleg dipolmentes, azaz tetraederes elrendezésű (4 sz. táblázat c. sor). Pauling (41) szerint viszont valószínűbb a négyzetes elrendeződés.

A cobaltoion elektron elrendeződését Ray (43) szerint adtam meg (4 sz. táblázat a. sor). A legújabb felfogás szerint egy coordinatios kötéshez két elektron szükséges (41, 44). Így a négyes, illetőleg hatos coordinatios szám esetén ráarakodási (4 sz. táblázat b, d, sor) és behatolási complexek (4 sz. táblázat c, e. sor) képződésénél 8, illetve 12 elektronra van szükség. A cobaltoion elektron gyűrűjének teljes kiépüléséhez 10 elektron kell, ami ötös coordinatios szám szerint felépülő complex kialakulásával járna. Ez Kossel (45) és Magnus (46) számításai szerint nem valószínű. A lezárt pályához közelebb jutunk (4 sz. táblázat c. sor), ha négy ion kötődik coordinative, így érthető, hogy ha ez lehetséges, a CoCl_4 complex képződik. Hasonló szerkezetű lehetséges complexek és $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}$ és $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$. Ezek a complexek érzékenyek az oldószer hatására, mert szimmetriájuk kisebb, mint a CoCl_4 -é. A vízmentes alkoholban kapott görbék második harmas sávcsoportja valóban érzékeny az

oldószer hatására, kézenfekvő tehát, hogy ezeket a sávokat a complexben lévő oldószer coordinative kötő elektronjaihoz rendeljük.

Ray (43) mágneses mérései szerint a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ráakadási complex. Vagyis a coordinative kötő elektronok mind külsőbb pályákon vannak, mint a központi mag saját elektronjai (4 sz. táblázat d. sor). Egy ilyen rendszernél az elektronok elrendeződését az oldószer erőtere nagymértékben befolyásolja (47). Ha az elektron belső, védett pályára kerül, az elektronugrás kombinálódhatik a mag rezgési energiájával és így a sávok finom szerkezete kialakulhat. A cobaltchlorid kék színű oldataiban a finom szerkezet folytán valószínű a behatolási complexek kialakulása (4 sz. táblázat c, e. sor). Amíg a cobaltionnál a diamágneses sajátság a behatolási complexek képződésére vall, addig a cobaltoion behatolási complexei paramágnesesek, mert a 3d pályán egy elektronnak az ellentett spinű elektronja nincs meg. A cobaltoion behatolási complexeinek létezését tehát a szokásos mágneses momentum mérésekkel igazolni nem tudjuk. Egyelőre a finom szerkezettel bíró sávok megjelenését kell ennek bizonyítékául elfogadnunk.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von Kobaltchlorid in verschiedenen konzentrierten wässerigen Lösungen von Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Glycerin und Carbamid, weiterhin in wasserfreiem Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 $m\mu$ aufgenommen.

An Hand dieses Versuchsmaterials wurde auf die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution der Komplexe hingewiesen.

In den roten wässerigen Lösungen von Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Glycerin und Carbamid absorbiert das Komplex $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Die wasserfreien, Chlorionen im Überschusse enthaltenen, methyl-, aethyl- und propylalkoholischen Lösungen von Kobaltchlorid geben die Extinktionskurve der salzsauren wässerigen Lösungen. So wird das Chromophor die Zusammensetzung CoCl_4^{2-} haben.

Da in wasserfreien Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol das Kobaltchlorid anders strukturierte Extinktionskurven gibt, als in denselben Lösungsmitteln im Falle eines Chlorionüberschusses, so wird das Chromophor die Zusammensetzung CoCl_2L_2 bzw. CoCl_2L_4 haben. D. h. die Lösungsmittelmoleküle werden in die Koordinationszone des Komplexes eindringen.

Es wird der Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe diskutiert.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dolgozatomat a m. kir. Ferenc József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem.

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

Szeged, 1938 november hó.

Irodalom.

1. *I. Rohde* és *E. Vogt*: Z. phys. Chem. (B) 15 (1932) 353.
2. *F. G. Donnan* és *H. Bassett*: Journ. Chem. Soc. London 81 (1902) 939. *V. Kohlschütter*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 37 (1904) 1153. *H. G. Denham*: Z. phys. Chem. 65 (1904) 641. *O. R. Howell*: Journ. Chem. Soc. London (1927) 158 és 2039.
3. *G. Spacu* és *J. G. Murgulescu*: Z. phys. Chem. (A) 170 (1934) 62.
4. *W. R. Brode*: Journ. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 2457.
5. *J. Gróh*: Z. anorg. allg. Chem. 146 (1925) 305.
6. *J. Gróh* és *R. Schmidt*: Z. anorg. allg. Chem. 162 (1927) 321.
7. *H. G. Jones* és *H. S. Uhler*: Journ. Amer. Chem. Soc. 37 (1907) 126 és 207. *G. N. Lewis*: Z. phys. Chem. 56 (1906) 223.
8. *A. Hantzsch*: Z. anorg. allg. Chem. 162 (1927) 273 és 166 (1927) 241.
9. *R. Brdicka*: Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 2 (1930) 545.
10. *Kiss Á.* és *Gerendás M.*: Z. phys. Chem. (A) 180 (1937) 117.
11. *W. R. Brode* és *R. A. Morton*: Proc. Roy. Soc. London (A) 120 (1928) 21.
12. *S. Datta* és *M. Deb*: Philos. Mag. J. Sci. (7) 20 (1935) 1121.
13. *S. Datta*: Science and Culture: 2 (1936) 58.
14. *H. Dirking*: Z. anorg. allg. Chem. 233 (1937) 321.
15. *Gyulai L.*: Bölcsészeti doktori értekezés. Szeged (1937).
16. *E. Doehleman* és *H. Fromherz*: Z. phys. Chem. (A) 171 (1934) 353.

17. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta. Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934) 272.
18. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta. Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 5 (1936) 153.
19. Zeiss: jénai cégnek Mess. 270 sz. ismertetője.
20. Gerendás M.: Bölcsészeti doktori értekezés. Szeged (1931).
21. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie A. V. G. Leipzig (1927) 212.
22. H. Ley: Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 278.
23. Kiss Á.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1937) 101.
24. H. C. Jones: Journ. Amer. Chem. Soc. 42 (1909) 89.
25. Gmelin—Kraut: Handbuch. anorg. Chem. 8 Aufl. Berlin, Syst. No. 58 A. (1932) 291.
26. G. Mazetti: Gazz. Chim. Ital. 56 (1926) 589.
27. A. Hantzsch és H. Carlsohn: Z. anorg. Chem. 160 (1927) 19.
28. H. Brintzinger: Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 113.
29. Kiss Á.: Magy. Chem. Foly. 42 (1936) 185.
30. Gegő M.: Bölcsészeti doktori értekezés. Szeged (1938).
31. Kiss Á. és Richter M.: Sajtó alatt.
32. H. Falkenhagen: Elektrolyte. S. Hirzel Leipzig (1932) 215.
33. Van Arkel és de Boer.: Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. Deutsche Ausgabe w. L. Klemm. u. W. Klemm. S. Hirzel, Leipzig, (1931) 206.
34. E. Toporescu: Compt. rend. 192 (1931) 280.
35. J. Gubeau: Z. Phys. Chem. (B) 36 (1937) 45.
36. O. R. Howell és A. Jackson: Proc. Roy. Soc. London A. 142 (1933) 587.
37. Gerendás M.: Magy. Chem. Foly. 43 (1937) 32.
38. H. Fromherz és H. J. Walls: Z. phys. Chem. (A) 178 (1938) 1.
39. H. Brintzinger és W. Eckardt: Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936) 107.
40. Gerendás M.: Magy. Chem. Foly. 43 (1937) 169.
41. L. Pauling: Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 988.
42. A. Eucken: Lehrbuch der Chemischen Physik. III. Aufl. Akad. Verlags. Ges. Leipzig (1930) 900.
43. P. Ray: Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928) 189.
44. K. Jellinek: Lehrbuch d. phys. Chem. F. Encke Stuttgart 5 (1935) 440.
45. W. Kossel: Ann. Phys. 49 (1916) 229.
46. A. Magnus: Z. anorg. allg. Chem. 124 (1922) 293.
47. B. J. Stark: Elektrische Spektralanalyse Chemischer Atome Leipzig (1914).