

Zur Lösungsmittelabhängigkeit der Extinktionskurven von polycyclischen Komplexen.

Von A. Kiss und S. Szóke.
 (Eingegangen im Januar 1948).

1. Einleitung.

Der Einfluss des Lösungsmittels wurde bereits in den früheren Arbeiten (1) gestreift. Die Beantwortung dieser verwickelten Frage ist die Aufgabe der jetzigen Arbeit.

Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf frühere Arbeiten (2). Die Komplexe: 2-Oxybenzalanilin-Nickel (I), Salicylaldehyd-aethylendiimin-Nickel (II), 2-Aminobenzaldehyd-2'-phenylendiimin-Nickel (III), 2-Oxybenzalanilin-Kupfer (IV), 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin-Kupfer (V), 8-Oxychinolin-Kupfer (VI), wurden wie früher (1) beschrieben hergestellt. Die Lösungsmittel wurden nach Weigert (3) gereinigt. Die Reinheit der Komplexe, bzw. die Konzentration der Lösungen wurden analytisch kontrolliert.

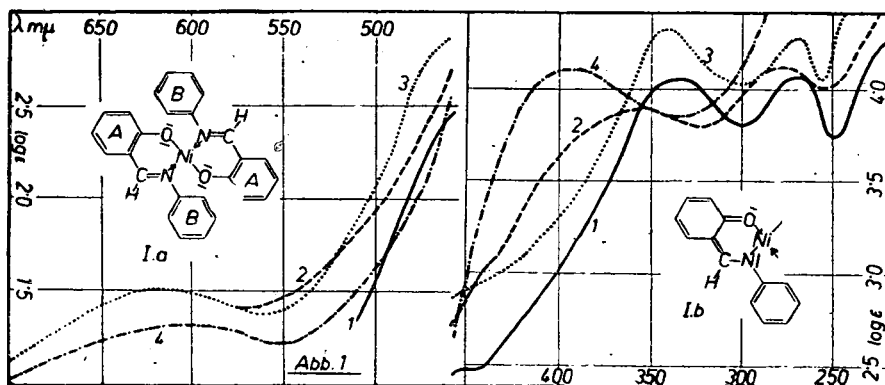


Abb. 1. 2-Oxybenzalanilin-Nickel (I). Kurve 1: Aethanol, K. 2: Propanol, K. 3: Chloroform, K. 4: Pyridin.

2. Komponenten des Lösungsmiteleinflusses.

Durch die Lösungsmittel werden die Extinktionskurven der Komplexe verwickelter Weise geändert. Es sind zwei idealisierte Wirkungsarten zu unterscheiden.

A) Die zwischen dem Komplex und den Molekülen des polaren Lösungsmittels wirkenden Kräfte beeinflussen das ganze Molekül des Komplexes. Als eine Folge dieser, von mehreren Lösungsmittelmolekülen ausgeübten Wirkungen ist z.B. die Solvation des gelösten Moleküls, welche zu keiner Absättigung nach stöchiometrischen Gesetzen führt.

B) Die an den unbesetzten Koordinationsstellen, bzw. an den reaktionsfähigen Atomen des Komplexes angelagerten Lösungsmittelmoleküle führen, wegen der Lokalisierung der Wirkungskräfte, zur Bildung von Verbindungen nach stöchiometrischen Gesetzen.

Beide Wirkungen treten oft gemeinsam auf. So ist die isolierte Feststellung beider Effekte schwer durchzuführen. Ausserdem kann das Lösungsmittel den Assoziationsgrad der Komplexe ändern (4). Da bei den untersuchten Komplexen gefunden wurde, dass ihre Extinktionskurven beinahe konzentrationsunabhängig sind, so kann die Assoziation kaum eine grössere Rolle spielen und kann deshalb ausser Betracht gelassen werden.

Die untersuchten Komplexe sind mit planer Anordnung der Liganden (6) nach der Koordinationszahl vier aufgebaut. Somit überwiegt die unter B erwähnte Wirkung. Die polaren Lösungsmittelmoleküle werden durch eine semipolare Bindung festgehalten.

Im Falle einer planen Anordnung der Liganden (6) wird mindestens der Ring B (Vgl. Ia, Ic, und Va Abb. 1, 2 und 8) aus

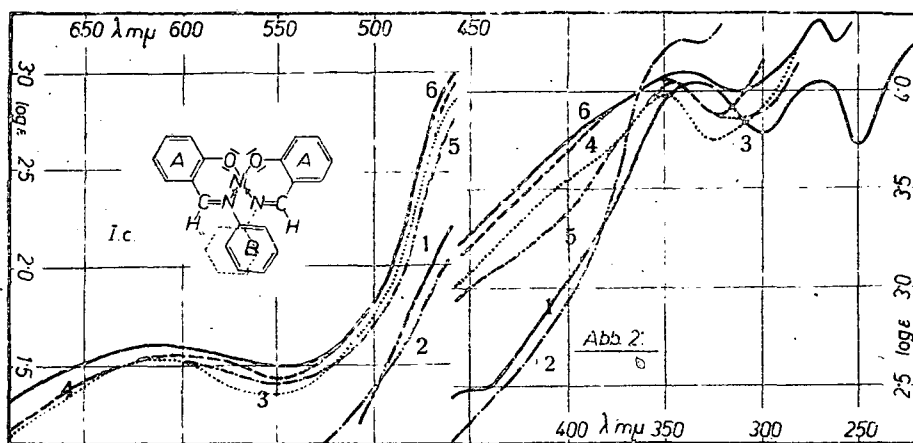


Abb. 2. 2-Oxybenzalunilin-Nickel. (1). Kurve 1: Aethanol. K. 2: Aceton. K. 3: Benzol. K. 4: Toluol. K. 5: Xylol. K. 6: Kohlenstofftetrachlorid.

der Ebene des Komplexes hinausgedrängt. Die sterische Hinderung ist bei der Form Ic (Abb. 2) grösser, als bei der Form Ia (Abb. 1). Gleich sind die Verhältnisse bei V, es wurde deshalb die Form Vc bei diesem Komplex nicht angegeben (Vgl. Ic, Abb. 2). Wegen der starken sterischen Hinderung kann anstatt der streng planen Anordnung der Liganden ein Übergangstyp der planen und Tetraeder-Konfiguration sich ausbilden (Vgl. 7). Da dieser Umstand den Lösungsmittel einfluss wesentlich nicht beeinflusst, beabsichtigen wir dieser Frage erst nach Beendigung der dipolmoment Messungen, nachzugehen.

3. Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Die Kurven der untersuchten Komplexe bauen sich verwickelter Weise aus der Eigenabsorption des Zentralions der koordinativen Bindungselektronen und der Liganden auf (1)

Wenn auch in den Komplexen je ein einsames Elektronenpaar der Stickstoff- und Sauerstoffatome durch die Komplexbildung fest-

gehalten wurde, kann doch eine Resonanz der Grenzstrukturen der Liganden bestehen (1). Bei den benzoidalen (Ia Abb. 1), bzw. chinoidalen (Ic Abb. 1) Grenzformen bindet das Sauerstoff-, bzw. das Stickstoffatom mit den Hauptvalenzen. Dies bestätigt der experimentelle Befund (1), dass die selektive Absorption der Liganden in ihren polycyclischen innerkomplexen Verbindungen beibehalten bleibt. Dies zeigt uns ein Vergleich der Kurven der Ausgangsstoffe und dieser ihrer Komplexe (1).

Die Wirkung *A* kann die Übergangswahrscheinlichkeit, die Anregungsenergie und die relative Häufigkeit der Grenzstrukturen des Grund- und Anregungszustandes beeinflussen (1 vgl. auch 4). Somit ruft sie keine neue Anregungsvorgänge hervor (1). Wirkung *B* kann, besonders im Falle von semipolar gebundenen Lösungsmittelmolekülen mit neuen Anregungsvorgängen die Kurve des Komplexes ändern.

Die Strukturänderung der Kurven können bedingt sein durch die Lagen- und Höhenänderung einer konstanten Anzahl von Banden (Wirkung *A*), bzw. durch Auftreten von neuen Banden

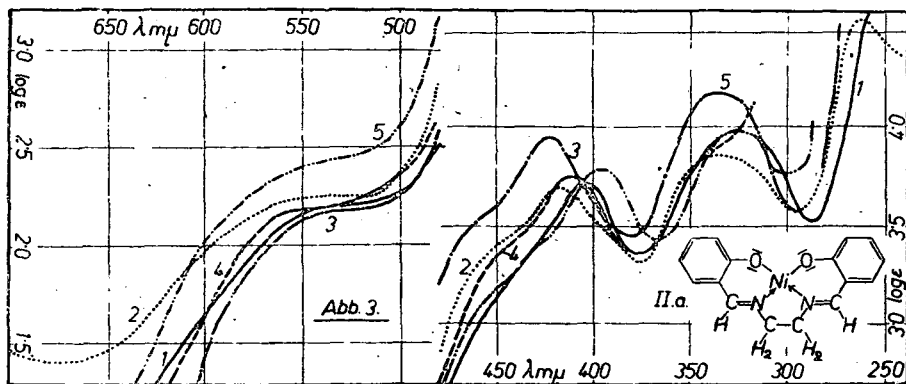


Abb. 3. Salicylaldehyd-äthylendiimin-Nickel. (II). Kurve 1: Äthanol. K. 2: Chloroform. K. 3: Benzol.-K. 4: Aceton. K. 5: Pyridin.

(Wirkung *B*). Somit ist es in einem gegebenen Falle schwer zu entscheiden, welche der beiden Wirkungen die Strukturänderung der Kurven verursacht. Dazu kommt noch, dass bei grösseren organischen Molekülen, wie es z.B. die Liganden der untersuchten Komplexe sind, die einzelnen Teile des Moleküls demselben Lösungsmittel gegenüber sich verschieden verhalten. Weiterhin sind die Wirkungen der Lösungsmittel bei den einzelnen Komplexen ganz spezifisch (1). Somit kann man einstweilen kaum voraussagen, welche der beiden Wirkungsarten die Kurven des betreffenden Komplexes beeinflussen wird. Es kann weder die Richtung, noch die Grösse beider Wirkungen nach keiner Theorie abgeschätzt werden. So ist man einstweilen an das Sammeln von zuverlässigen Versuchsdaten angewiesen.

4. Die Besprechung der Versuchsdaten.

Bei der Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses (im Sinne des im Kap. 2 und 3 Gesagten) sollten die im Normalbenzin gemessenen Extinktionskurven als Bezugsspektren gewählt werden. Da

jedoch die untersuchten Komplexe in Hexan durchaus unlöslich sind, mussten die in Aethanol erhaltenen Kurven als Bezugsspektren gewählt werden, was wegen des spezifischen Lösungsmiteleinflusses die Aufklärung der gestellten Fragen erschwert. Dieser Umstand, dass die Verbindungen nur in polaren Lösungsmitteln gut löslich sind, zeigt, dass beim Lösen die Solvataion, bzw. die Wirkung *B* eine grosse Rolle spielt.

Zur ersten Orientierung wurden die Kurven von möglichst verschieden zusammengesetzten polycyclischen innerkomplexen Ver-

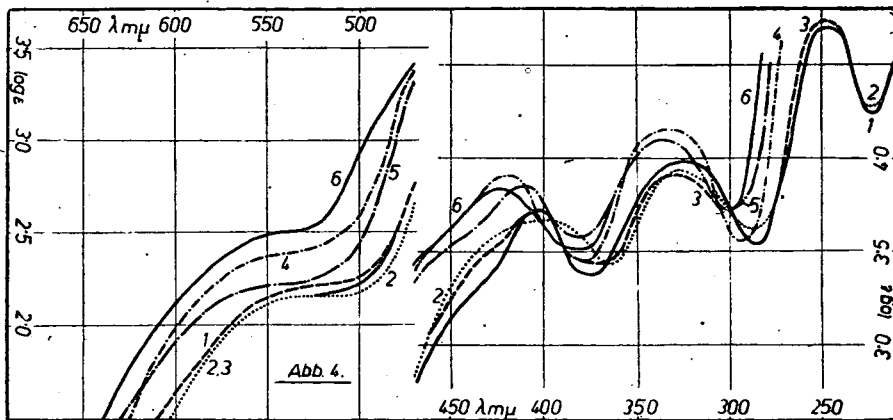


Abb. 4. Salicylaldehyd-äthylendiamin-Nickel (II). Kurve 1: Aethanol. K. 2: Methanol. K. 3: Benzol. K. 4: Aceton. K. 5: Pyridin.

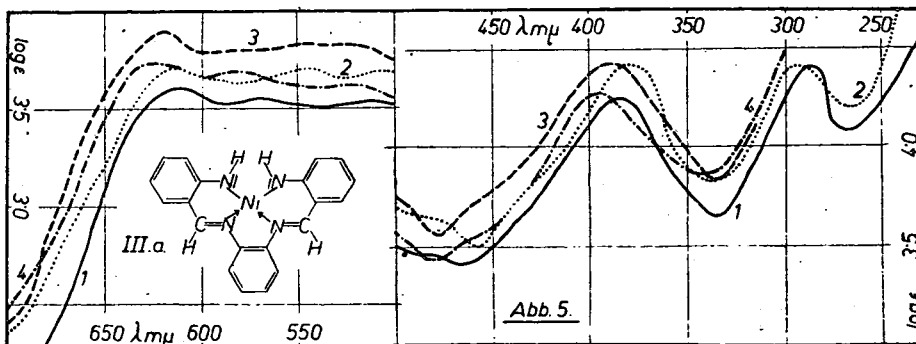


Abb. 5. 2-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiamin-Nickel. (III). Kurve 1: Aethanol. K. 2: Chloroform. K. 3: Benzol. K. 4: Pyridin.

bindungen des Kupfers und Nickels ausgemessen. Die systematische Untersuchung von Detailfragen wird für späteren Beiträgen vorbehalten:

Der Kürze wegen sehen wir von der Besprechung der in Abb. 1 bis 10 wiedergegebenen einzelnen Kurven ab. Wie ihr Verlauf zeigt, ist der Lösungsmiteleinfluss im Sichtbaren und an der Grenze desselben stärker, als im Ultraviolett. Dies zeigt, dass die Eigenabsorption des Kupfer- und Nickelions und diese der koordinativen Bindungselektronen stärker geändert wird, als diese der aromati-

schen Liganden. Dies steht mit der Bindungsstärke, bzw. mit der Anregungsenergie der Erwehnten Elektronen in Zusammenhang (1). Diese Frage kann aber an Mangel von entsprechenden Elektronenverteilungs-Modellen der Komplexe einstweilen nicht näher nachgegangen werden. Auch in dieser Richtung sind weitere Untersuchungen im Gange.

Die Lösungsmittel wirken bei den einzelnen Komplexen ganz spezifisch (Abb. 1—10). Die Ursache dessen ist, dass die Wechselwirkungskräfte so von den Lösungsmitteln, als auch von den gelösten Komplexen abhängen. Der Lösungsmiteleinfluss ist bei den Nickelkomplexen allgemein grösser, als bei den Kupferverbindungen (Abb.

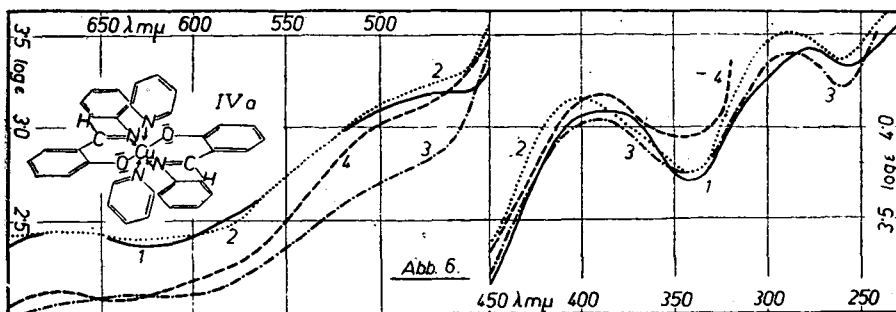


Abb. 6. 2-Oxybenzalanilin-Nickel (IV). Kurve 1: Aethanol, K. 2: Chloroform, K. 3: Kohlenstofftetrachlorid, K. 4: Aceton.

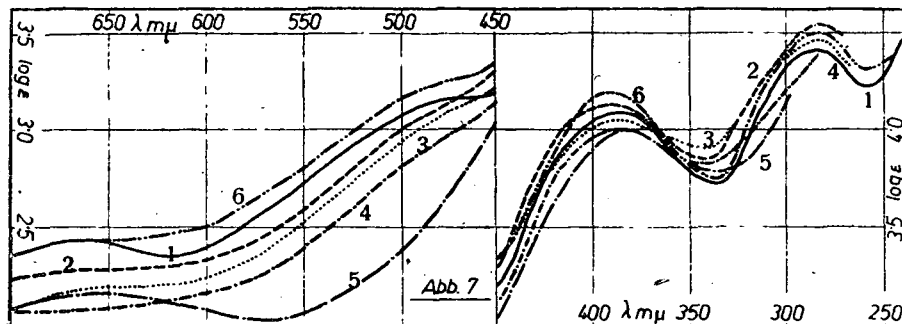


Abb. 7. 2-Oxybenzalanilin-Kupfer (V). Kurve 1: Aethanol, K. 2: Benzol, K. 3: Toluol, K. 4: Xylol, K. 5: Pyridin, K. 6: Propanol.

1 u. 2, bzw. 6 u. 7). Da die letztgenannten allgemein stabiler sind, so spielt auch die Stabilität der Komplexe eine Rolle. So verursachen bei I (Abb. 1 u. 2) die polaren Lösungsmittel eine stärkere Extinktionszunahme und Verschiebung der Banden nach den langen Wellen, als bei IV (Abb. 6 u. 7). Bezogen auf die aethanolische Kurve wird die Extinktion durch Benzol bei I erhöht (Abb. 2), bei IV (Abb. 7) verringert.

Wie früher gezeigt wurde (1) ist der Lösungsmiteleinfluss bei den, nach der Koordinationszahl 3 aufgebauten Komplexen des 2-Oxybenzal-2-oxyanilins besonders stark. Hier dringt das Lösungsmittelmolekül in die unbesetzte vierte Koordinationsstelle ein.

Darauf weist der grosse Unterschied der in Pyridin und in ammoniakalischer Lösung gemessenen Kurven bezogen auf die aethanolische Kurve hin (1). Diese Frage wird in einem späteren Beitrag ausführlicher behandelt.

Die Verwischung der Struktur der in Pyridin gemessenen Kurven (Abb. 3, 5, 7, 8 u. 9) weist auf die starke Wechselwirkung zwischen Pyridin und Komplex hin. Es entstehen wahrscheinlich komplexe mit zwei Pyridinmolekülen in trans Stellung (Vgl. IVa Abb. 6).

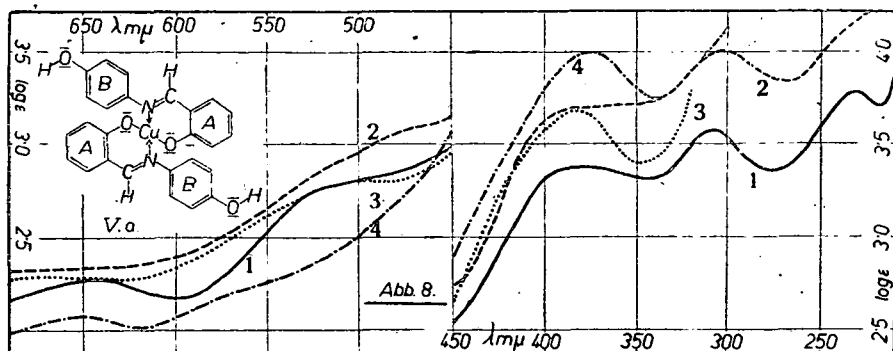


Abb. 8. 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin-Kupfer (V). Kurve 1: Aethanol. K. 2: Chloroform. K. 3: Aceton. K. 4: Pyridin.

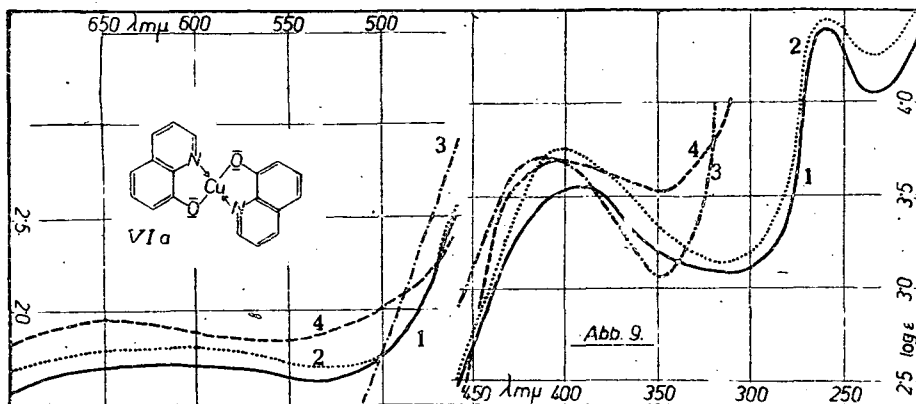


Abb. 9. 8-Oxychinolin-Kupfer (VI). Kurve 1: Aethanol. K. 2: Propanol. K. 3: Aceton. K. 4: Pyridin.

Von der Wirkung der einzelnen Lösungsmittel kann zusammengefasst noch folgendes gesagt werden.

In Propanol nimmt die Extinktion in langwelligem Spektralgebiet allgemein zu (Abb. 1, 4, 7 u. 9), und zwar in grösserer Masse bei Nickel- (Abb. 1 u. 4), als bei Kupfer-Komplexen (Abb. 7 u. 9). Die Eigenabsorption der Liganden wird kaum geändert.

In Benzol, Xylol und Toluol nimmt die Extinktion in der angeschriebenen Reihe (Abb. 2, 4, 5 u. 10), mit Ausnahme des Komplexes IV (Abb. 6 u. 7) zu, und die Kurve wird nach den

langen Wellen verschoben. Gleicher Weise wirken Kohlenstofftetrachlorid und Aceton (Abb. 2, 3, 8, 9 u. 10). Bei IV (Abb. 6 u. 7) wird die Extinktion durch Benzol, Xylol, Kohlenstofftetrachlorid und Aceton geschwächt (Abb. 6 u. 7). Chloroform wirkt bei den untersuchten Komplexen ganz spezifisch (Abb. 1, 3, 5, 6 u. 8).

Nach Scheibe (8) besteht eine einfache Gesetzmässigkeit zwischen dem Dipolmoment des Lösungsmittels und der Extinktion des homeopolaren, gelösten Stoffes. Dies besteht nicht bei den untersuchten Komplexen, was im Sinne des im Kap. 2 und 3 Gesagten vorauszu sehen ist.

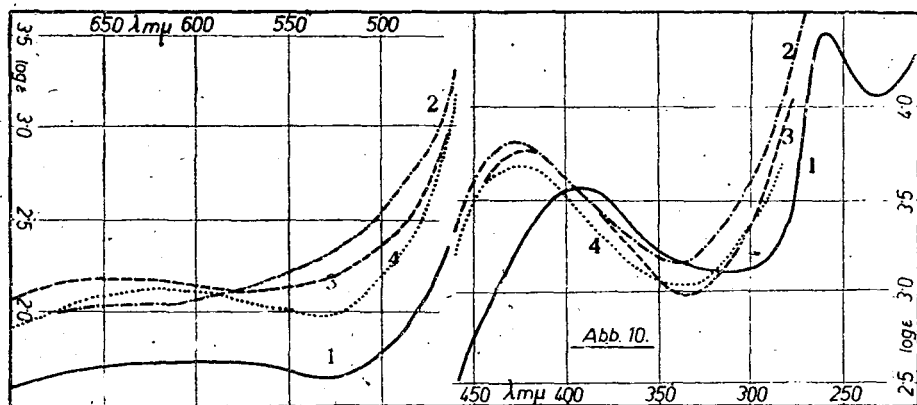


Abb. 10. 8-Oxychinolin-Kupfer (VI). 1: Aethanol. K. 2: Benzol. K. 3: Xylol. K. 4: Kohlenstofftetrachlorid.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von sechs polycyclischen innerkomplexen Verbindungen in Methanol, Aethanol, Propanol, Aceton, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Benzol, Toluol, Xylol und Pyridin zwischen 200 und 700 $m\mu$ ausgemessen.

Durch die erwähnte Lösungsmittel werden die Eigenabsorptionen des Zentralions und der koordinativen Bindungselektronen stärker geändert, als diese der aromatischen Liganden.

Der ganz spezifische Einfluss der Lösungsmittel dürfte bedingt sein: durch auf das ganze Molekül des Komplexes ausgeübte Wirkung A, bzw. durch eine Anlagerung der Lösungsmittelmoleküle in trans Stellung an die zwei freien Koordinationsstellen des Komplexes, oder an die reaktionsfähigen Atome der Liganden (Wirkung B). Durch beide Effekte wird die Anregungsenergie und die Übergangswahrscheinlichkeit verwickelter Weise geändert.

Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Szeged (Ungarn) Januar 1948.

Schrifttum.

1. Á. Kiss, G. Bácskai u. P. Csokán; J. prakt. Chem. 249 (1942) 340. Á. Kiss u. R. Szabó; Z. anorg. allg. Chem. 252 (1943) 172. Á. Kiss u. G. Nyiri; Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942) 340.

2. Á. Kiss u. M. Geréndás; Acta chem. mineral. physica Univ. Szeged. 4 (1934—35) 124, 172. 5 (1936—37) 153.

3. *F. Weigert*: Opt. Methoden. Chem. Akad. Verlagsg. Leipzig 1927 S. 212.
4. *G. Scheibe*: Angew. Chem. 52 (1939) 63. Vgl. dort die weitere Literatur.
5. *Á. Kiss u. G. Auer*: Z. physic. Chem. A. 184 (1941) 289. *Á. Kiss u. K. Sándorfy*: Acta chem. physica Univ. Szeged, 2 (1948) 71.
6. a) *P. Pfeiffer u. Mitarbeiter*: J. prakt. Chem. (2) 129 (1931) 163. 149. (1937) 217. 150 (1938) 261, 261 (1939) 300. Liebigs Ann. Chem. 503 (1933) 84.
b) *K. Klemm u. K. H. Raddatz*: Z. anorg. allg. Chem. 250 (1942) 207. *J. Lifschitz u. K. M. Dijkema*: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas 60 (1941) 591. *G. N. Tyson u. S. C. Adams*: J. Amer. Chem. Soc. 62 (1940) 1228. *W. Klemm, B. Jacobi u. H. Tilk*: Z. anorg. allg. Chem. 201 (1931) 21. *L. Cambi u. L. Szegő*: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 64 (1931) 2591.
7. *K. Klemm u. K. H. Raddatz*: Z. anorg. allg. Chem. 250 (1942) 207. *J. Lifschitz u. K. M. Dijkema*: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas 60 (1941) 581.
8. *G. Scheibe*: Molekülspektren von Lösungen u. Flüssigkeiten, Eucken—Wolf—Hand. u. Jahrb. Chem. Phys. Leipzig 1936 S. 931.

Institute of Theoretical Physics of the University of Szeged (Hungary)
Direktor: Prof. K. SZÉLL

On the absolute entropy of diatomic and polyatomic gases

K. SZÉLL

(Received December 15 1948)

The quantum statistics of the monatomic gases were treated by Planck¹ in two papers. In his first paper he considered continuous phase points in the phase space, in the second paper he only assumed definite phase points.

In my paper I generalise Planck's fundamental assumptions. I calculate with simple statistical methods the absolute entropy of the diatomic and polyatomic gases. My assumptions are as follows: The diatomic and polyatomic gas are ideal gases. The molecules are considered to be rigid, the motions of the atoms and electrons are not taken into consideration. By the counting of the phase probability, it is not necessary to treat independently the phase probability referring to the rotational coordinates.

1. Let us consider a gramme molecule of a diatomic gas consisting of N molecules, having volume V and temperature T . To calculate the probability of the given state we divide the 10^N dimensional phase space of the gas — a molecule has 3 translational and 2 rotational coordinates and 5 corresponding momenta — into cells. The cells may be equal or different in volume. To maintain the generality I investigate cells of different size: $P_1 h^{5N}$, $P_2 h^{5N}$, ..., in which h is Planck's constant, P_1, P_2, \dots denote the statistical weight of cells. The thermodynamical behaviour of the gas is determined by the following equation of free energy

$$F = -kT \log \left(\sum P_n e^{-\frac{u_n}{kT}} \right) \quad (1)$$