

ÜBER DIE LICHTABSORPTION VON KOORDINATIV GESÄTTIGTEN CHLOROKOMPLEXEN

(Vorläufige Mitteilung)

Von J. CSÁSZÁR, J. BALOG und L. LEHOTAI

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 8. Juni 1956)

Wir haben die Extinktionskurven der koordinativ gesättigten Chloro-Komplexe von Ti(III)-, Cr(II)-, Mn(II)-, Fe(II)-, Os(III)-, Pt(IV)-, Rh(III)-, Co(II)-, Re(IV)-, Ni(II)-, Pd(II)-, Au(III)- und Cu(II)-Ionen in 11,14 mol HCl bei Zimmertemperatur ausgemessen. Es wurde festgestellt, dass die Theorie der Termaufspaltung auch für diese Komplexverbindungen gültig ist bzw. dass die O_h Symmetrie schon bei diesen einfachen Komplexen nur selten vorkommt.

1. Einleitung

In mehreren Arbeiten [1] hat KISS die Theorie der Lichtabsorption von Komplexverbindungen mit elektrovalenter und kovalenter Bindungsart behandelt. Mit Hilfe dieser Arbeiten werden die einzelnen Teilprobleme bei den koordinativ gesättigten Chloro-Komplexen besprochen.

2. Strukturfragen und Symmetrieverhältnisse

Da in koordinativ gesättigten Chloro-Komplexen nur die Bindungsarten Ion — Ion vorhanden sind, so werden das Zentralion und die Liganden ihre eigene Elektronenverteilungen behalten.

Die Übergangsmetalle mit unaufgefüllter d-Schale bilden ihre elektrovalenten Komplexe im allgemeinen mit der Koordinationszahl sechs. Sind alle Bindungsabstände gleich ($a = b = c$), so ist die Symmetrie des Komplexes O_h . Werden zwei Liganden in trans-Stellung mit anderem Bindungsabstand gebunden, so bekommen wir die Symmetrie D_{4h} . Auch eine solche Symmetrie entsteht, wenn ein kristalliner planar-quadratischer Komplex aufgelöst wird und zwei Lösungsmittelmoleküle in trans-Stellung gebunden werden.

3. Mechanismus der Lichtabsorption

Die Lichtabsorption der elektrovalenten Komplexe verändert sich mit der Zusammensetzung der Lösung. Bei der Konzentrationsveränderung der komplexbildenden Liganden entstehen neben- und nacheinander die einzelnen Zwischenkomplexe. Die Extinktionskurven dieser Zwischenkomplexe sind nur

durch mehrere, bei verschiedener Konzentration ausgeführten Messungen und durch längere Rechnungen zu erhalten. Dadurch wird die Untersuchung des Lichtabsorptionsmechanismus der elektrovalenten Komplexe erschwert. Bei höheren Anionkonzentrationen wird es aber erreicht, dass in der Lösung nur eine, und zwar die koordinativ gesättigte Komplexart vorkommt. Wenn keine Polymerisation des koordinativ gesättigten Komplexes vorkommt, so kann diese Kurve verwertet werden.

In den Extinktionskurven der elektrovalenten Komplexe von Metallionen mit unaufgefüllter d-Schale, wenn die Liganden keine Eigenabsorption haben, sind die in den früheren Arbeiten beschriebenen Banden *b*, *c* und *d* vorhanden [1].

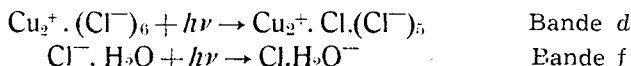
4. Diskussion der Versuchsdaten

Ein ungepaartes d-Elektron (d¹ und d⁹): [Ti(III), Cu(II)]. Der Grundterm ²D gibt im Falle einer Symmetrie von O_h bzw. D_{4h} eine bzw. drei Banden *b*.

In der Absorptionskurve des Komplexes [TiCl₆]³⁻ — im Gegensatz zur Extinktionskurve des Ionhydrats, die nach HARTMANN und SCHLÄFER [2] bei 492 m μ nur eine Bande *b* aufweist — wurden drei Banden *b* bei 620, 520 bzw. 510 m μ gefunden [3]. Die D_{4h}-Symmetrie ist das Resultat des grösseren Bindungsabstandes der zwei Cl — Ionen in *trans*-Stellung.

In der Kurve des Cu(II)-Ionhydrats, ist nur eine breite, wahrscheinlich zusammengesetzte Bande *b* bei 790 m μ [1] zu finden. Im Absorptionsspektrum des [CuCl₆]⁴⁻-Komplexes (Fig. 1. K. 1.) sind drei Banden *b* vorhanden, was auf die D_{4h}-Symmetrie hinweist.

Die Banden bei 386 und 275 m μ sind nach KISS [1] Elektronenübergangsbanden, im Gegensatz zur Feststellung von FROMHERZ [5], nach welcher die Banden durch Polymerisation des Komplexes verursacht werden, welche zu den zwei folgenden Vorgänge zugehören sollten:



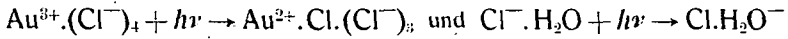
Da die Struktur der Absorptionskurve auch in 11,14 Mol HCl unverändert ist, kann sie nicht, wie FROMHERZ [5] es annimmt, durch die Polymerisation des Komplexes verursacht werden. Die Breite der Banden bei 386 m μ verursachen, dass die Elektronenübergangsprozesse wegen der verschiedenen Bindungsabständen der Cl-Ionen mit verschiedener Energie vor sich gehen.

Zwei ungepaarte d-Elektronen (d² und d⁸): [Ni(II), Pd(II), Au(III)]. Der Grundterm ³F gibt im Falle einer Symmetrie von O_h bzw. D_{4h} zwei bzw. vier Banden *b*.

Bei hydratisiertem Ni(II)-Ion erhalten wir vier Banden *b* [1], was ein Beweis für die Symmetrie D_{4h} liefert. Die D_{4h} Symmetrie ist auch durch Gitterstrukturuntersuchungen bestätigt [4]. Wie es zu erwarten war, wurden in der Kurve des [NiCl₆]⁴⁻-Komplexes (Fig. 1. K. 2.) vier Termaufspaltungsbanden *b* gefunden. Im kurzwelligen Gebiet sind auch die Banden *d* aufzufinden.

Auch die Kurve des Pd-Komplexes weist vier Banden *b* auf, was für eine D_{4h}-Symmetrie spricht. Bei 280 und 223 m μ finden wir die hohen Banden *d* (Fig. 1. K. 3.).

Bei Au-Komplex haben wir bei 480 bzw. 380 $m\mu$ zwei Banden b gefunden. Die hohen Banden bei 315 bzw. 228 $m\mu$ treten wegen der folgenden Elektronenübersprungsprozesse auf [1]:



Drei ungepaarte d -Elektronen (d^3 und d^1): [Cr(III), Co(II), Re(IV)]. Der Grundterm 4F wird bei O_h bzw. D_{4h} -Symmetrie zwei bzw. vier Banden b geben.

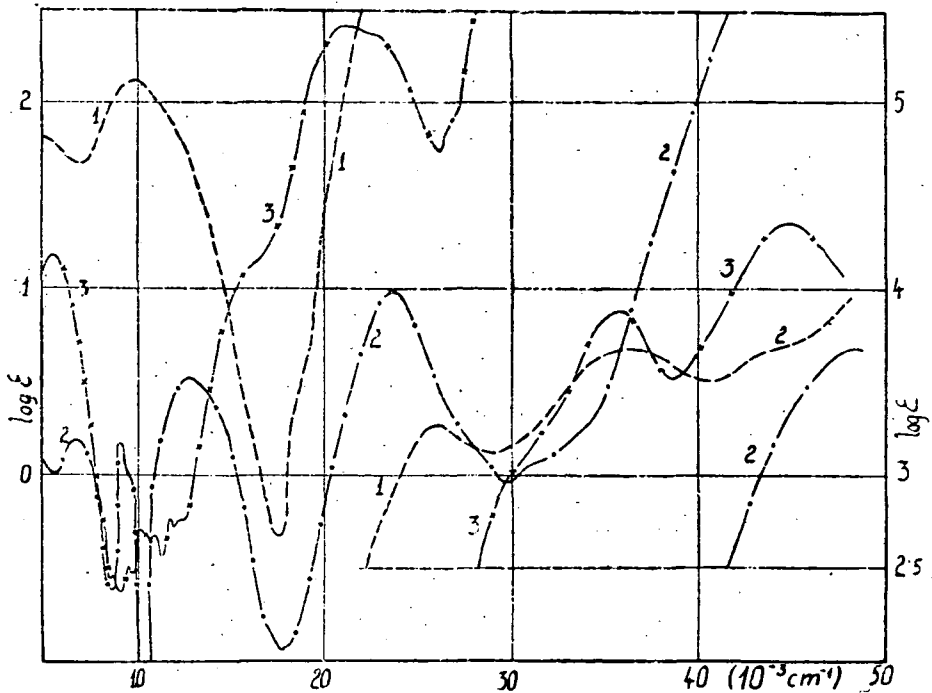


Fig. 1. Kurve 1: $(\text{CuCl}_6)^{4-}$ (cc: 0,0774); Kurve 2: $(\text{NiCl}_6)^{4-}$ (cc: 0,0514); Kurve 3: $(\text{PdCl}_6)^{4-}$ (cc: 0,0309); ccHCl: 11,14 Mol, Vergleichsmittel: 11,14 Mol HCl

Das Absorptionsspektrum des Cr(III)-Komplexes — gleichwie die Kurve des hydratisierten Atoms [1] — enthält bei 668 und 484 $m\mu$ zwei Banden b (Fig. 2. K. 1).

In der Kurve von $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ sind der Symmetrie O_h entsprechend zwei Banden b bei 510 und 460 $m\mu$ vorhanden. In der Kurve von $[\text{CoCl}_6]^{4-}$ haben wir zwei Banden b bei 1800 und 680 $m\mu$ gefunden. Die Kurven der Chloro-Komplexe mit verschiedener Zusammensetzung wurden schon durch mehrere Verfasser [6], [7], [8] untersucht, aber zur endgültigen Aufklärung des Lichtabsorptionsmechanismus dieser Komplexe sind noch weitere Untersuchungen nötig.

Nach KATO [9] zeigt die Kurve des $[\text{ReCl}_6]^{2-}$ -Komplexes zwei Banden b bei 645 und 505 $m\mu$, was einer Symmetrie O_h entspricht.

Vier ungepaarte *d*-Elektronen (*d*⁴ und *d*⁶): [Pt(IV), Rh(III)]. Die Aufspaltung des Grundtermes ³D im Falle einer Symmetrie O_h bzw. D_{4h} gibt eine bzw. drei Banden *b*.

In der Kurve des [PtCl₆]²⁻ (Fig. 2. K. 2) liegen die drei Banden *b* bei 2000, 456 und 360 mμ, was auf die Ausbildung einer Symmetrie D_{4h} hinweist.

Nach SAMUEL [10] zeigt die Kurve des Rh-Komplexes bei 503 und 392 mμ zwei Banden *b*, die dritte *b*-Bande sollte im nicht ausgemessenen Spektralgebiet liegen.

Tabelle . 1

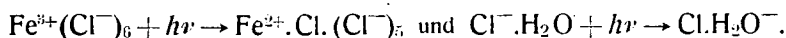
Komplex	Banden <i>b</i>				Banden <i>d</i>			cc Mol/l	Lit.
TiCl ₆ ³⁻	—	620	520	510	—	—	—	—	[6]
CrCl ₆ ³⁻	—	668 (1,30)	484 (1,48)	—	—	—	222 (3,98)	0,106	
FeCl ₆ ³⁻	—	—	—	—	364 (3,52)	313 (3,52)	237 (3,68)	0,194	
MnCl ₆ ⁴⁻	—	—	—	—	—	260 (0,10)	227 (0,98)	0,340	
OsCl ₆ ³⁻	—	—	—	—	345 (3,38)	385 (3,50)	—	0,0952	
PtCl ₆ ²⁻	>2000	—	456 (1,32)	360 (2,20)	—	263 (3,95)	—	0,0970	
RhCl ₆ ³⁻	—	—	503 (1,92)	392 (1,90)	—	—	—	—	[13]
CoCl ₆ ⁴⁻	1800 (0,69)	680 (2,10)	—	—	—	—	233 (4,16)	0,0271	
ReCl ₆ ²⁻	—	645	505	—	—	—	—	—	[12]
NiCl ₆ ⁴⁻	1450 (0,16)	1120 (0,20)	780 (0,54)	425 (0,98)	—	—	210 (3,60)	0,0514	
PdCl ₆ ⁴⁻	1780 (1,17)	670 (0,90)	470 (2,40)	340 (2,60)	—	280 (3,88)	223 (4,35)	0,0309	
AuCl ₄ ⁻	—	—	480 (1,10)	380 (2,50)	—	315 (3,68)	228 (4,44)	0,0508	
CuCl ₆ ⁴⁻	>2600	950* (2,12)	—	—	385 (3,17)	275 (3,68)	230 (3,62)	0,0774	

* zusammengesetzte Bande

[] verschmolzene Bande

Fünf ungepaarte *d*-Elektronen (*d*⁵): [Mn(II), Fe(III), Os(III)]. Da der Grundterm ⁶S bei keiner Symmetrie des Potentialfeldes aufspalten wird, so fallen die Banden *b* aus und erscheinen nur die viel niedrigeren Banden *c* [1].

In der Kurve des Fe(III)-Komplexes finden wir bei 364 und 313 mμ zwei Banden von gleicher Höhe. Diese Banden können den zwischen dem Zentralion und den gebundenen Cl-Ionen, bzw. zwischen Cl-Ionen und Wassermolekülen vor sich gehenden Elektronübersprungsprozessen zugeordnet werden (Fig. 2. K.3.):



Die Bande *c* liegt bei 706 mμ.

Ähnliche Struktur weisen die Kurven von Mn(II)- bzw. Os(III)-Komplexe auf. Nach SCHLÄFER [11] zeigt die Kurve des Mn(II)-Ions acht niedrige Interkombinationsbanden *c*, die in dem Chloro-Komplex verwischt sind.

Die Extinktionskurven der Komplexe von Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen enthalten nur die Banden *d* und *f*.

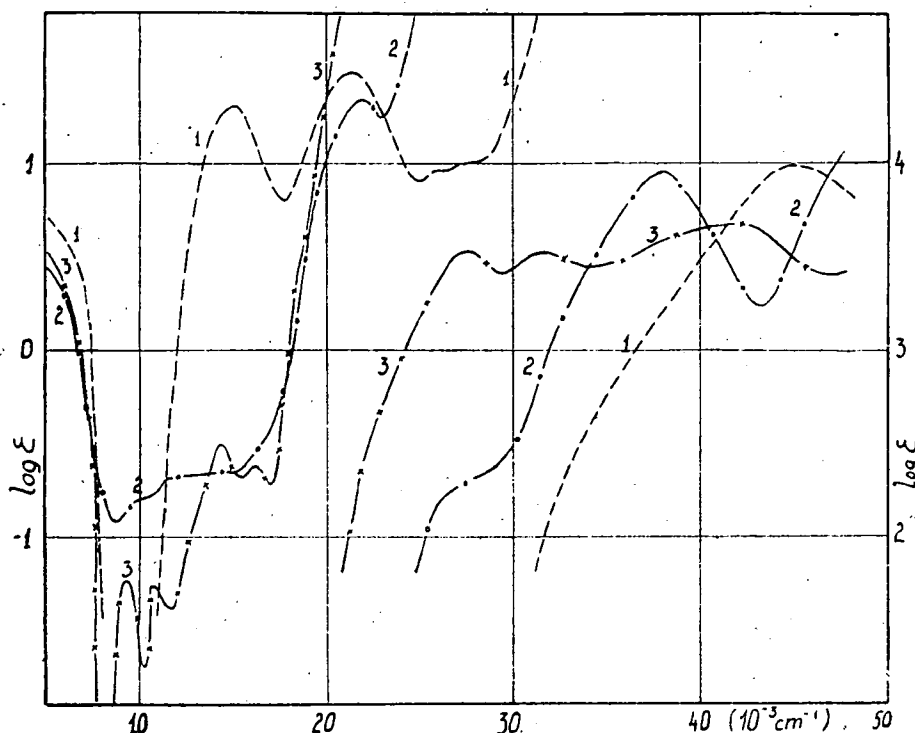


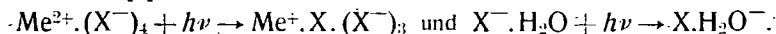
Fig. 2. Kurve 1: $(\text{CrCl}_6)^{3-}$ (cc: 0,106); Kurve 2: $(\text{PtCl}_6)^{2-}$ (cc: 0,0970); Kurve 3: $(\text{FeCl}_6)^{3-}$ (cc: 0,194); cchCl: 11,14 Mol, Vergleichsmittel: 11,14 Mol HCl

FROMHERZ und Mitarbeiter [5], [12] haben die Extinktionskurven der Hydrate und Haloidkomplexe von Hg(II)-, Mg(II)-, Pb(II)- und Cd(II)-Ionen ausgemessen. In den Kurven von ZnX_4^{2-} , CdX_4^{2-} , MgX_4^{2-} und HgX_4^{2-} ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) Komplexen werden die hohe Elektronenübersprungsbanden in der Reihe: $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$, der Elektronaffinität des Haloid-Ions [1] entsprechend, nach dem langwelligeren Spektralgebiet verschoben.

Tabelle 2

	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Hg^{2+}
Cl^-	—	186	229	272
Br^-	—	216	250	304
I^-	239	257	325	364

Bei der Entstehung der hohen Elektronenübersprungsbanden spielen zwei Vorgänge eine Rolle [1]:



5. Bemerkungen

Die oben Gesagten gelten nur für koordinativ gesättigte Komplexe. Bei kleinerer HCl-Konzentration entstehen die Zwischenkomplexe mit verschiedener chemischer Zusammensetzung und Symmetrie. Es ist zu erwarten, dass die Kurven dieser Zwischenkomplexe verschieden strukturiert sind. Zur Aufklärung des Lichtabsorptionsmechanismus der Zwischenkomplexe sind noch weitere Untersuchungen nötig. Die dies betreffenden Versuchsergebnisse werden in einer späteren Arbeit behandelt.

6. Versuchsteil

Zu unseren Untersuchungen wurden Merck p. a. Chemikalien benützt. Die Extinktionskurven wurden mit Beckman DU Spektrofotometer bei Zimmertemperatur mit 1,0, 0,1 und 0,01 cm Küvetten ausgemessen. Lösungs- und Vergleichsmittel war in jedem Falle 11,14 mol HCl. Die Metallionkonzentrationen der Lösungen bzw. die Daten der Extinktionskurven sind in Tabelle 1 zusammengesetzt. Bezüglich der Messmethoden wird es auf die Literatur [13] hingewiesen.

* * *

Auch an dieser Stelle wollen wir unseren innigsten Dank Prof. Á. KISS äussern, unter dessen Leitung diese Untersuchungen ausgeführt wurden.

Literatur

- [1] Kiss, Á.: Z. anorg. allg. Chem., **282**, 141 (1955); Sonderdruck Tagungsber. Chem. Ges. D. D. R. Hauptjahrestagung 1954; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck). Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl. **6**, 37, 77 (1955).
- [2] Hartmann, H., L. Schläfer: Z. Naturforschg., **6a**, 754, 760 (1951); Z. phys. Chem., **197**, 116 (1951).
- [3] Bose, D. U., S. Datta: Z. Phys., **78**, 376 (1933).
- [4] Mukherjee, P. L.: Z. Krist., **91**, 504 (1935).
- [5] Doehlemann, E., M. Fromherz: Z. phys. Chem., A. **171**, 353 (1934).
- [6] Kiss, Á., P. Csokán: Z. phys. Chem., A **186**, 239 (1940); A **188**, 27 (1941); Z. anorg. allg. Chem., **247**, 205 (1941).
- [7] Kiss Á., M. Richter: Z. phys. Chem., A **187**, 211 (1940).
- [8] Váradi, P.: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged, **2**, 157 (1949).
- [9] Kato, S.: Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res., **13**, 49 (1930).
- [10] Samuel, R., A. R. R. Despande: Z. Phys., **80**, 395 (1933).
- [11] Schläfer, L.: Z. phys. Chem. N. F., **4**, 116 (1955).
- [12] Fromherz, F., Kun-Hau Lih: Z. phys. Chem., A **153**, 321 (1931); A **167**, 103 (1933).
- [13] Gibson, K. S., M. M. Balcon: Research Paper RP 1798. **39**, 601 (1947).