

# ÜBER DIE BEDEUTUNG DER ABSORPTIONSKURVEN IN DER STRUKTURFORSCHUNG GELÖSTER KOMPLEXE\*

Von Á. KISS

Institut für Allgemeine- und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 14. August 1956)

Da im kristallinen Zustand die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Komplexverbindungen am besten studiert werden können, bezieht sich die Stereochemie und Strukturchemie an diesem Zustand der Komplexe [27].

Durch die neuesten gruppentheoretischen Untersuchungen und durch die Perturbationsrechnungen bekam die Theorie der Lichtabsorption der Komplexverbindungen eine, die Strukturforchung der im gelösten Zustand vorliegenden Komplexen ermöglichende Bedeutung.

Eine Vorbedingung solcher Art von Untersuchungen ist, dass auch die Reflexionsspektren der kristallinen Komplexen ausgemessen werden. Nur im Besitze von solchen Versuchsdaten kann die Stereochemie und Strukturchemie der gelösten Komplexe ausgebaut werden. Ausserdem sollten die Absorptionskurven der gelösten Komplexe in dem ganzen Absorptionsgebiet vollständig ausgemessen werden. M. E. diese ganz neue Arbeitsgebiet bedeutet die wichtigste Verwendungsweise der Absorptionskurven der Komplexverbindungen. Aus dem Grunde werden die erwähnten Fragen kurz besprochen.

## 1. Einleitung

Von Anfang an beschäftigten sich die Chemiker mit den Zusammenhängen zwischen Lichtabsorption und Konstitution von Komplexverbindungen. Darauf weist die ausgedehnte Verwendung der Absorptionskurven zu analytischen und zu anderen Zwecken, bzw. zur Feststellung der chemischen Zusammensetzung der in der Lösung vorhandenen Komplexen hin. Diese Fragen werden in den folgenden nur kurz erwähnt.

Nur durch die neuesten Untersuchungen wurde aber klargestellt, welche Strukturfragen der in der Lösung vorliegenden Komplexe mit ihren Absorptionskurven beantwortet werden können. Ein kurzer Überblick der Leistungsfähigkeit dieser ganz neuen Untersuchungsmethode ist die Aufgabe der vorliegenden Mitteilung.

## 2. Die Gesetzmässigkeiten der Lichtabsorption von Komplexverbindungen

Die Aufklärung der möglichen Anregungsvorgänge der Komplexe ermöglichte den Ausbau einer umfassenden Theorie der verschiedener Art gebundenen Komplexverbindungen [1—4]. Anlehnend an diese Theorie können die fol-

---

\* Vorgetragen an der Sitzung des Vereins Ung. Chem. in Szeged, am 16. XII. 1955.

genden Gesetzmässigkeiten der Lichtabsorption der Komplexe abgeleitet werden:

a) Bei jeden Komplexen der Metallionen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen ( $s^2p^6$ ,  $s^2p^6d^{10}$ ,  $d^{10}s^2$ ) sollte die Lichtabsorption des Zentralions ausfallen.

b) In den Absorptionskurven der elektrovalenten Komplexe der Ionen mit aufgefüllter äusserer Elektronenschale der Elementen der Lanthaniden- und Aktiniden-Reihen, solange die f-Schale unaufgefüllt ist, sind scharfe, durch die Anzahl der ungepaarten f-Elektronen bedingte Schwingungslinien-Gruppen vorhanden (Tab. 1).

Tabelle 1  
Anzahl der Termaufspaltungs-Banden b

$\sum e$	Term	$O_h, T_d$	$D_{4h}, D_4, C_{4v}$	$D_{3d}, C_{3v}$	$D_{2h}, C_{2v}, C_{2h}, C_s$
$d^1, d^9$	(1) $^2D$	1	3	2	4
$d^2, d^8$	(2) $^3F$	2	4	4	6
$d^3, d^7$	(3) $^4F$	2	4	4	6
$d^4, d^6$	(4) $^5D$	1	3	2	4
$d^5, d^{10}$	(0) $^6S, ^1S$	0	0	0	0
$f^1, f^{13}$	(1) $^2F$	2	—	—	—
$f^2, f^{12}$	(2) $^3H$	3	—	—	—
$f^3, f^{11}$	(3) $^4I$	5	—	—	—
$f^4, f^{10}$	(4) $^5I$	5	—	—	—
$f^5, f^9$	(5) $^6H$	2	—	—	—
$f^6, f^8$	(6) $^7F$	2	—	—	—
$f^7, f^{14}$	(0) $^8S, ^1S$	0	—	—	—

Anmerkungen:  $\sum e$  bedeutet die Anzahl der d-, bzw. f-Elektronen des Zentralions. Die Anzahl der ungepaarten d-, bzw. f-Elektronen wurde in ( ) gesetzt. Unter den Symmetriebezeichnungen steht die Anzahl der Termaufspaltungs-Banden b.

c) In den Absorptionskurven der elektrovalenten Komplexen der Ionen der Elementen der Übergangsperioden sind niedrige, breite Banden b im Sichtbaren, im nahen Infrarot und Ultraviolett vorhanden. Durch die Anzahl der ungepaarten d-Elektronen wird der Grundterm bedingt. Die Art der Termaufspaltung hängt von der Symmetrie des Potentialfeldes der Komplexe und von dem Drehimpulsquantenzahl (L) des Grundterms ab (Tab. 1).

d) Führt die kovalente Bindung zum Verschwinden der ungepaarten d-Elektronen [4], so sollten die Ionen der Übergangselemente keine Eigenabsorption besitzen. Wenn nach der Ausbildung von Molekularbahnen noch ungepaarte d-Elektronen vorhanden sind, so bedingt deren Anzahl den Grundterm und die Termaufspaltung geht wie erwähnt vor sich (Tab. 2).

Beim Beachten der Gesagten, betreffend der Lichtabsorption der Komplexe können mehrere periodische Zusammenhänge abgeleitet werden [2], von deren Besprechung abgesehen wird.

e) In ihren elektrovalenten und kovalenten Komplexen behalten die mehrere Anregungsvorgänge besitzenden Liganden ihre Eigenabsorption. Bei den einfachsten Liganden kann die Eigenabsorption der Liganden durch den Elektronenübersprung verwischt werden [2—4].

Tabelle 2

Kovalent						Elektrovalent							
Tetragonal planar ( $d^2s^2p^4$ )						Tetragonal planar							
No	$\Sigma d$	Term	$D_4$	$C_{3v}$	$C_{2v}$	No	$\Sigma d$	Term	$D_4$	$C_{3v}$	$C_{2v}$		
I.	4(4)	$^5D$	3	2	4	I.	4(4)	$^5D$	3	2	4		
II.	5(3)	$^4F$	4	4	6	II.	5(5)	$^6S$	0	0	0		
III.	6(2)	$^3F$	4	4	6	III.	6(4)	$^5D$	3	2	4		
IV.	7(1)	$^2D$	3	2	4	IV.	7(3)	$^4F$	4	4	6		
V.	8(0)	$^1S$	0	0	0	V.	8(2)	$^3F$	4	4	6		
Oktaedrisch ( $d^4s^2p^6$ )						Oktaedrisch							
No	$\Sigma d$	Term	$O_h$	$D_{4h}$	$C_{4v}$	$C_{2v}$	No	$\Sigma d$	Term	$O_h$	$D_{4h}$	$C_{4v}$	$C_{2v}$
VI.	3(3)	$^4F$	2	4	4	6	VI.	3(3)	$^4F$	2	4	4	6
VII.	4(2)	$^3F$	2	4	4	6	VII.	4(4)	$^5D$	1	3	2	4
VIII.	5(1)	$^2D$	1	3	2	4	VIII.	5(5)	$^6S$	0	0	0	0
IX.	6(0)	$^1S$	0	0	0	0	IX.	6(4)	$^5D$	1	3	2	4
Tetraedrisch ( $d^6s^2$ )						Tetraedrisch							
No	$\Sigma d$	Term	$T_d$	$C_{3v}$	$C_{2v}$	No	$\Sigma d$	Term	$T_d$	$C_{3v}$	$C_{2v}$		
X.	2(2)	$^3F$	2	4	6	X.	2(2)	$^3F$	2	4	6		
XI.	3(1)	$^2D$	1	2	4	XI.	3(3)	$^4F$	2	4	6		
XII.	4(0)	$^1S$	0	0	0	XII.	4(4)	$^5D$	1	2	4		
Hexaedrisch ( $d^8s^2p^6$ )						Hexaedrisch							
No	$\Sigma d$	Term	$O_h$	$C_{3v}$	$D_{3d}$	No	$\Sigma d$	Term	$O_h$	$C_{3v}$	$D_{3d}$		
XIII.	1(1)	$^2D$	1	2		XIII.	1(1)	$^2D$	1	2			
XIV.	2(0)	$^1S$	0	0		XIV.	2(2)	$^3F$	2	4			

Anmerkungen:  $\Sigma d$  bedeutet die Anzahl der d-Elektronen des Zentralions. Die Anzahl der ungepaarten d-Elektronen wurde in ( ) gesetzt. Unter den Symmetriebezeichnungen steht die Anzahl der Banden b.

### 3. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Komplexe

Die angeführten Zusammenhänge geben an, inwieweit die chemische Zusammensetzung der Komplexe durch ihre Extinktionskurven bestimmt werden kann.

Bei den elektrovalenten Komplexen mit aufgefüllten äusseren Elektronenschalen gibt nur die Eigenabsorption der Liganden einen Aufschluss über ihre chemische Zusammensetzung.

Bei den Elementen der Lanthaniden-Reihe werden die Kurven ihrer elektrovalenten Komplexe zur Feststellung der Reinheit der Präparate systematisch benützt.

Nach den Daten der Tabelle 3, bei gleicher Anzahl von ungepaarten d-Elektronen, da der Grundterm gleich ist, bekommt man bei gleicher Symmetrie des Potentialfeldes der elektrovalenten Komplexe eine gleiche Anzahl von Term-aufspaltung-Banden b (Tab. 1). Dies bedeutet aber nicht, dass die Kurven

der in einer Reihe Platz nehmenden Ionen in dem Erscheinungsgebiet der Bande  $b$  ganz gleich strukturiert sind. Die relative Lage der Banden  $b$  und deren Höhe variiert nämlich sehr stark mit der chemischen Zusammensetzung ihrer elektrovalenten Komplexe. Noch stärker zeigen sich diese Unterschiede bei den elektrovalenten Komplexen der Ionen der Elementen mit verschiedener Ordnungszahl. Wenn auch die Eigenabsorption der Liganden ungeachtet gelassen wird, gibt es in der Lichtabsorption des Zentralions solche Unterschiede, welche die Feststellung der chemischen Zusammensetzung bzw. die Reinheit der elektrovalenten Komplexe gestatten. Beim Beachten der Eigenabsorption der Liganden können beinahe alle Fragen der chemischen Zusammensetzung der elektrovalenten Komplexe, besonders im Besitze einer grösseren Anzahl von Absorptionskurven gut beantwortet werden [1—4]. Im Besitze einer grösseren Anzahl von zuverlässigen Versuchsdaten kann man erwarten, dass zu gleichen Zwecken auch die Absorptionskurven der kovalenter Art gebundenen Komplexen benützt werden können.

M. E. haben diese Anwendungsweisen der Absorptionskurven weniger Bedeutung, als die der in den Folgenden anzuführenden.

Tabelle 3

Ein ungepaartes  $d$ -Elektron ( $d^1$  und  $d^9$ ), Grundterm  $^2D$ .  
Ti(III), V(IV), Ni(I), Cu(II), Ag(II), Ta(IV), W(V).

Zwei ungepaarte  $d$ -Elektronen ( $d^2$  und  $d^8$ ), Grundterm  $^3F$ .  
V(III), Cr(IV), Ni(II), Pd(II), Pt(II), W(IV).

Drei ungepaarte  $d$ -Elektronen ( $d^3$  und  $d^7$ ), Grundterm  $^4F$ .  
V(II), Cr(III), Co(II), Rh(II), W(III), Ir(II), Pt(III).

Vier ungepaarte  $d$ -Elektronen ( $d^4$  und  $d^6$ ), Grundterm  $^5D$ .  
Cr(II), Mn(III), Co(III), Mo(II), Fe(II), Ni(IV), Ru(II), Rh(III), Pd(IV), Os(IV), Ir(III), Pt(IV).

Fünf ungepaarte  $d$ -Elektronen ( $d^5$ ), Grundterm  $^6S$ .  
Mn(II), Fe(III), Ru(III), Rh(IV), Ir(IV).

#### 4. Über die Bestimmung der Symmetrie der Komplexe

Da die gruppentheoretisch erwarteten und erforschten Termaufspaltungsarten [5—12] durch eine grosse Anzahl von Versuchsdaten bestätigt wurden [1—3], [13], [14], in abweichenden Fällen, nach der Anzahl der Termaufspaltungs-Banden  $b$  kann auf die Symmetrie (Tab. 4 und Fig. 1) des, in der Lösung vorliegenden Komplexes geschlossen werden (Tab. 1 und 3): Dazu eignen sich die erwähnten Banden  $b$ , da jene auf die Symmetrieunterschiede reagieren. Um dies zu zeigen, werden die folgenden Beispiele erwähnt:

Nach der Koordination sechs aufgebauten, nur eine Art von Liganden enthaltenden elektrovalenten Komplexen konnte festgestellt werden, dass die Symmetrie des Potentialfeldes nicht die erwartete  $O_h$ , sondern oft  $D_{4h}$  ist (Fig. 1) [1—4]. Die Ursache davon ist, dass zwei Liganden in trans Stellung in abweichender Abstand gebunden werden, als die vier übrigen [1—4]. Dieser Befund wurde bei Ni(II)-Ionhydraten mit den Daten von Röntgen-Untersuchungen bestätigt [15]. Auch bei den Chelat-Komplexen der bidentaten Liganden der dreiwertigen Ionen der Übergangselementen ( $MeX_3$ ) liegt oft dieser Fall vor [16].

Bei den Chelat-Komplexen, in welchen die bidentat Liganden (z. B. Aminoessigsäure) gemischt mit Ion- und Dipol-Wechselwirkungen gebunden werden, ist das Vorliegen der  $C_{3v}$  Symmetrie zu erwarten (Fig. 1, F. 5). Darauf weist hin die, von der  $O_h$ -Symmetrie abweichende Termaufspaltung [16]. Für jene Komplexen, bei welchen die bidentat Liganden mit Ion-Ion- (z. B. Oxa-

Tabelle 4

## Gruppentheoretische Bezeichnung der Symmetrie

Oktaedrisch	Tetraedrisch
$MeX_6 = O_h$	$MeX_4 = T_d$
$MeX_5Y = C_{4v}$	$MeX_3Y = C_{3v}$
$MeX_4Y_2$ (trans) = $D_{4h}$	$MeX_2Y_2 = C_{2v}$
$MeX_4Y_2$ (cis) = $C_{2v}$	$MeX_2YZ = C_s$
$MeX_3Y_3 = C_{3v}$	
Planar tetragonal	Hexaedrisch
$MeX_4 = D_4$	$MeX_6 = O_h$
$MeX_3Y = C_{2v}$	$MeX_7Y = C_{3v}$
$MeX_2Y_2$ (trans) = $D_{2h}$	$MeX_6Y_2 = D_{3d}$
$MeX_2Y_2$ (cis) = $C_{2v}$	$MeX_5Y_3 = C_{3v}$
$MeX_2YX = C_{2v}$	$MeX_4Y_4 = T_d$

Anmerkungen: Die Termaufspaltung ist gleich bei:  $O_h$  und  $T_d$ ,  $C_{3v}$  und  $D_{3d}$ ,  $C_{3v}$  und  $D_{2h}$ ,  $C_{4v}$  und  $D_{4h}$ . Maximale Termaufspaltung ( $2L+1$ ) kommt bei:  $C_{2v}$ ,  $C_s$ ,  $D_2$  vor (vgl. Fig. 1).

lat), bzw. Ion-Dipol- (z. B. Aethylendiamin) Wechselwirkung festgehalten werden, erwartet man regelrecht die  $O_h$ -Symmetrie des Potentialfeldes (Fig. 1, F. 1). Die niedrigere ( $C_{3v}$ ), als  $O_h$ -Symmetrie kann derart erklärt werden, dass die bidentat Liganden an den zwei Koordinationsstellen verschieden stark gebunden werden (Fig. 1, F. 5). Dies Verhalten steht in Zusammenhang mit dem Ionradius des Zentralions.

Nach den Versuchstanden [1—5], [13], [14], [16] verursacht aber nur eine gewisse Asymmetrie des Potentialfeldes eine merkbare Trennung der Banden *b*. Z. B. bei mehreren Cu(II)-Komplexen ist der Bildungsabstand zur Spaltung der breiten Bande *b* in der Gegend von 790  $m\mu$  nicht ausreichend [1—4]. Bei den, verschiedene Liganden enthaltenden Komplexen treten oft Bandenverschmelzungen vor, somit wird die maximale ( $2L+1$ ) Termaufspaltung nur selten erreicht. M. E. sollten solche Befunde die Unbrauchbarkeit der Theorie nicht bedeuten, sondern sie zeigen, dass die Termaufspaltungs-Banden *b* auf die Symmetrieverhältnisse der Komplexe gut reagieren. Beim Vorliegen einer entsprechenden Anzahl von zuverlässigen Versuchsdaten bzw. von Perturbations-Modellrechnungen können sogar die Ursachen des erwähnten Verhaltens angegeben werden.

Trotz den erwähnten kann die Symmetrie der Komplexe allgemein klargelegt werden. Als Arbeitsregel kann nämlich gelten: Wenn beim gewissen Komplex mit oktaedrischer Anordnung beim Grundterm  $^3F$  anstatt zwei, drei Banden *b* gefunden werden, so kann die Symmetrie des Potentialfeldes nur  $C_{3v}$  oder  $D_{4v}$  und keinesfalls  $O_h$  sein (Fig. 1, F. 5 und 2).

Wie alle Arbeitsmethoden, so hat auch die besprochene ihre Anwendungsgrenzen. Die Ursache davon ist, dass bei allen Symmetriegruppen, welche nur eindimensionale irreduzible Darstellungen besitzen, die maximale  $(2L + 1)$  Termaufspaltung vorkommt. Somit können solche Symmetriegruppen nach der

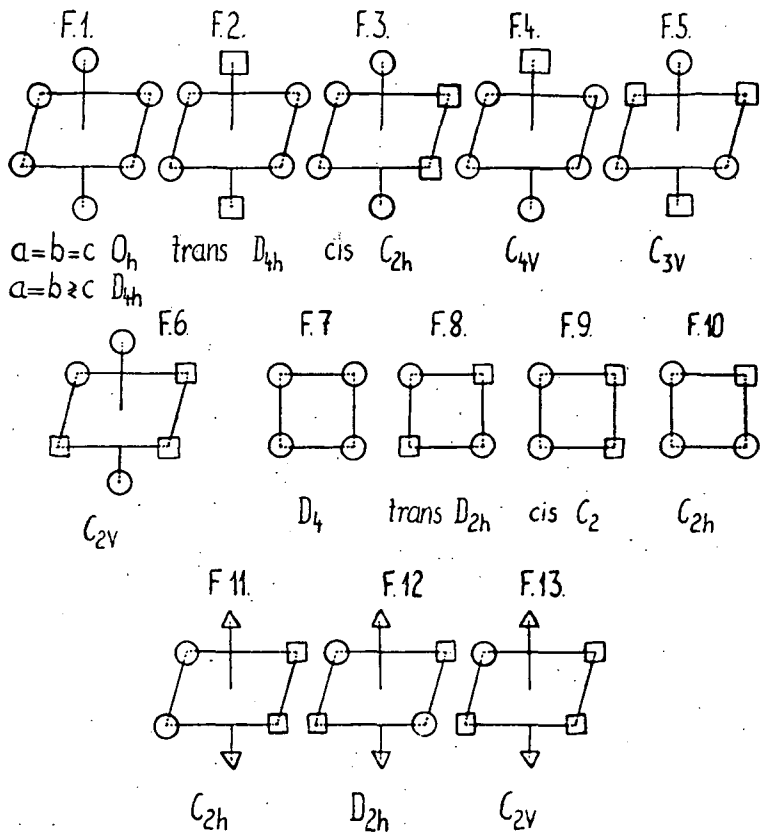


Fig. 1

Anmerkungen: Formeln 1 bis 6 geben die wichtigsten Symmetrieverhältnisse der Komplexe mit oktaedrischer Anordnung an. Formeln 7 bis 10 geben jene bei den planar tetragonalen kristallinen Komplexe an. Formeln 11 bis 13 geben an, wie die Symmetrieverhältnisse beim Binden von zwei Lösungsmittelmoleküle in trans Stellung geändert werden.

Anzahl der Banden  $b$  nicht unterschieden werden. Da aber der Perturbationsoperator verschieden ausfällt, ist eine abweichende Lage der Banden  $b$  zu erwarten. Diese Fälle ausgenommen kann nach der Anzahl der Banden  $b$ , die Symmetrie der elektrovalenten Komplexe der Ionen mit unaufgefüllter  $d$ -Schale entschieden werden. Bei den kovalenter Art gebundenen Komplexen sollte man die Daten der Tabelle 3 benutzen [16]. Somit kann diese neue

Verwendungsart der Absorptionskurven bei der Erforschung der Symmetrieverhältnisse der, im gelösten Zustand vorliegenden Komplexe gute Dienste leisten. Von dieser Gedanke geleitet sind in dem Institut eingehende Untersuchungen im Gange [3], [14], [26].

### 5. Über die Unterscheidung von Stereoisomeren Komplexen

Bei den stabilen Cr(III)- und Co(III)-Komplexen sind die cis und trans Isomeren, deren Unterscheidung oft gewisse Schwierigkeiten bereitet, häufig.

Da die Symmetrie des trans bzw. cis Isomers  $D_{4h}$  bzw.  $C_{2v}$  ist, so erwarten wir bei den Co(III)-Komplexen, beim Grundterm  ${}^5D$  drei bzw. vier Banden  $b$ , was durch unsere Versuchsdaten bestätigt wurde [13]. Bei den Cr(III)-Komplexen ist die Unterscheidung der Isomeren theoretisch noch leichter, da beim Grundterm  ${}^4F$  vier ( $D_{4h}$ ) bzw. sechs ( $C_{2v}$ ) Banden  $b$  zu erwarten sind (Tab. 1, Fig. 2 und 6). Diese Folgerungen sollten noch kontrolliert werden, da LINHARD und WEIGEL [17] die Kurven der Komplexe vollständig nicht ausgemessen haben.

Um zu zeigen, mit welcher Vorsicht die angenäherten Perturbations-Rechnungen von den Chemikern benützt werden sollten, wird der folgende Beispiel erwähnt:

Nach den Perturbations-Modellrechnungen von HARTMANN und KRAUSE [10] sind von den sieben Term aufspaltungsprodukten des Grundtermes  ${}^4F$  bei der  $C_{2v}$ -Symmetrie vier entartet. Ausserdem liegen die zwei höchsten Terme so nahe nebeneinander, dass anstatt sechs nur drei freistehende Banden  $b$  zu erwarten sind. Nach einer Anmerkung der Forscher, beim Beachten der Wechselwirkungen der entarteten Termen, werden sich jene voneinander entfernen. Dafür sprechen die Versuchsdaten von LINHARD und WEIGEL [17]. Somit sollten die experimentell arbeitenden Chemiker die Resultate von gruppentheoretischen Berechnungen verwerten. Und erst nach der experimentellen Aufklärung der Frage sollten die Resultate von Perturbations-Rechnungen zum Rate gezogen werden. Derweise wird in dem hiesigen Institut gearbeitet.

Auch bei den planar tetragonalen Ni(II)-, Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen sind die cis- und trans-Isomeren sehr häufig. Bei tetragonaler Anordnung besitzen die cis-, bzw. trans-Isomeren die  $C_{2v}$  bzw.  $D_4$ -Symmetrie (Fig. 1, F. 6 und 13; 7). Da beide nur eindimensionale irreduzible Darstellungen besitzen, so tritt die maximale Term aufspaltung ( $2L + 1$ ) auf, demzufolge können die beiden Isomeren nach der Anzahl der Banden  $b$  nicht unterschieden werden (Tab. 1). Da aber von den tetragonalen Komplexen in trans-Stellung zwei Lösungsmittelmoleküle gebunden werden, so werden wegen der oktaedrischer Anordnung der Liganden die Gruppensymbole in die  $C_{3v}$  und  $C_{2v}$  umgewandelt (Fig. 1, F. 5 und 6). Somit ist die Unterscheidung beider Stereoisomeren möglich geworden [13].

Diese kurze Zusammenfassung wurde aus dem Grunde gegeben, dass diese die, mit der Untersuchung der Symmetrieverhältnisse sich beschäftigenden Chemiker verwerten können. In dieser Richtung sind in dem hiesigen Institut Versuche im Gange.

## 6. Über die Bestimmung der Lage der f-Elektronen

Bei den Komplexen der Metallen der Lanthaniden- und Aktiniden-Reihen, nach der Anzahl der Schwingungslinien-Gruppen kann so die Anzahl, als auch die Lage der ungepaarten f-Elektronen bestimmt werden (Tab. 1).

Nach unseren Aufnahmen, in der Absorptionskurve des hydratisierten Ce(III)-Ions sind keine scharfe Schwingungslinien vorhanden. Gleich verhalten sich die Kurven [18] der Ionhydraten von U(V) und Np(VI). Dies sollte bedeuten, dass es keine f-Elektronen vorhanden sind.

Nach unseren Aufnahmen besitzen die Kurven der Ionhydraten von Pr(III)- und U(IV) bzw. besitzt die Kurve des Ionhydraten von Np(V) nach SJOBLÖM und HIDMAN [18] schon die scharfen Schwingungslinien. Die von JÖRGENSEN [19] ausgemessene Kurve von U(IV) stimmt mit unserer sehr gut überein. Das erwähnte Verhalten weist darauf hin, dass  $f^2$ -Elektronen vorliegen.

Wenn das einzige f-Elektron der Ce(III)-, U(V)- und Np(VI)-Ionen an der d-Schale verweilt, so sollten beim  ${}^2D$ -Grundterm bei  $O_h$  bzw.  $D_{4h}$ -Symmetrie eine bzw. drei Banden  $b$  erscheinen. Das Vorliegen von zwei Banden  $b$  beim Ce(III)-Ion weist an die  $D_{4h}$ -Symmetrie hin. Nach der älteren Erklärung sollten diese Banden den  $f \rightarrow d$  Übergängen zugehören.

Diese Versuchsdaten bedeuten also, dass die Absorptionskurven bei den Metallionen der Aktiniden- und Lanthaniden-Reihen zur Beantwortung der Lage der f-Elektronen herausgezogen werden können.

Ausserdem verhalten sich die Metallen der Lanthaniden- und Aktiniden-Reihen, mindestens, was ihre Lichtabsorption betrifft, gleicherweise. Somit kann entschieden werden, in welchem Masse die Aktiniden-Reihe eine Wiederholungsperiode der Lanthaniden Elementen ist. Diese bedeutet also eine neue Untersuchungsart der Periodizität.

Bei den Elementen beider Reihen wird die Schärfe der Schwingungslinien durch die abschirmende Wirkung der äusseren  $s^2p^6$ -Schale verursacht. Es ist aber zu erwarten, dass durch das Potentialfeld des Komplexes die  $T_d$ -Symmetrie der  $s^2p^6$ -Schale geändert wird. Um darüber ein Bild zu haben, wurden gruppentheoretische Berechnungen von KELEN [5] ausgeführt. Wegen Mangel an Präparaten, konnten wir diese Frage bis jetzt experimentell nicht prüfen. Unsere Annahmen wurden aber neulich von HOLLECK und ECKHARDT [20] bestätigt. So verdient diese Frage weitere gruppentheoretische und experimentelle Untersuchung.

## 7. Die Bestimmung der Bindungsart

Nach der umfassenden Theorie der Lichtabsorption der Komplexverbindungen [1—4] kann auch die Bindungsart der Komplexe der Elemente der Übergangsperioden entschieden werden (vgl. Tab. 2). Wegen der Wichtigkeit dieser Frage sind die folgenden Auseinandersetzungen an der Stelle:

Nach SIDGWICK [21] und PAULING [22] wird das diamagnetische Verhalten der Komplexe der Metallionen der Übergangselemente mit kovalenter Bindung und mit Verschwinden der ungepaarten d-Elektronen erklärt. Nach VAN VLECK [23] und HARTMANN und FISCHER-WASELS [9] kann dies



Verhalten auch bei elektrovalenter Bindung erklärt werden, wenn ein Aufspaltungsprodukt eines höher liegenden Singlett-Terms mit grösserer Drehimpulsquantenzahl als S am tiefsten liegen wird.

Wenn der Diamagnetismus durch die kovalente Bindung verursacht wird, so fallen die Banden *b* aus [3]. Dies Verhalten wurde durch die Kurven von  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$ ,  $K_4Fe(CN)_6$ ,  $K_2Ni(CN)_4$  und von mehreren Ni(II)-Chelat-Komplexen bestätigt [3], [4], [16], [26].

Wenn bei elektrovalenter Bildung der Diamagnetismus auftritt [9], [23], so sollten die Banden *b* wegen der Übergängen zwischen Aufspaltungsprodukten des nach unten verschobenen Singlett-Terms (mit grösserer Drehimpulsquantenzahl als S) erscheinen. Die Bandenanzahl fällt aber anders aus, als im Falle des Grundterms des Gations. Somit kann die Bindungsart entschieden werden. Für das Vorliegen dieses Falles sollten die Kurven der Co(III)-Komplexe sprechen, wenn die Auffassung von HARTMANN [9] durch seine versprochene Perturbationsrechnungen bestätigt wird [13].

Noch ein beachtenswerter Befund sollte erwähnt werden. Bei den Komplexen des Cyclopentadiens und Indens wird ein neuer Typ der Bindungsart [24] angenommen, deren Art bis jetzt nicht entschieden werden konnte. Nach unseren Messungen geht die Term-aufspaltung beim Ferrocen nach dem Grundterm  $^3D$  und nach der Symmetrie  $C_{5v}$  des Potentialfeldes vor sich. Somit kann die Bindungsart nur elektrovalent oder ein Übergangstyp derselben sein. Nach Sammeln eines grösseren Versuchsmaterials wird diese Frage an anderer Stelle etwas eingehender besprochen.

Somit sind beide Erklärungsweisen des diamagnetischen Verhaltens der Komplexe berechtigt, somit sollte von Fall zu Fall entschieden werden, ob dies durch kovalente oder durch elektrovalente Bindung verursacht wird. Durch unseren jetzigen Versuchsdaten [14], [16] wurde diese Frage erst scharf aufgeworfen und derweise die Wege gezeigt, wie die Absorptionskurven zur Beantwortung der Bindungsart herangezogen werden sollten. Auch in dieser Richtung sind Versuche in dem hiesigen Institut im Gange.

### 8. Über die Änderung der kovalenten Bindung in gelöstem Zustand

Durch dipolartige Lösungsmittel wird die kovalente Bindung einiger planar tetragonalen Chelat-Komplexen der Ionen mit  $d^8$  Elektronen in die elektrovalente Bindung umgewandelt [25]. Dementsprechend bei den Ni(II)-*o*-Phenanthrolin und -Dipyridyl-Komplexen geht die Term-aufspaltung dem Grundterm  $^3F$  des Gations und der  $D_{4h}$ -Symmetrie des Potentialfeldes regelrecht vor sich [26]. Demgegenüber bei  $K_2Ni(CN)_4$  und bei mehreren Ni(II)-Komplexen von aromatischen Schiff-Basen wird die kovalente Bindung beibehalten [16]. Derweise kann also die Bindungsart ändernde Wirkung der Lösungsmittel studiert werden. In dieser Richtung sind, in dem hiesigen Institut, weitere Versuche im Gange.

## Literatur

- [1] Kiss, Á.: Tagungsber. Chem. Ges. DDR. Hauptjahrestagung (1954); Akad. Verl. (1955); Z. anorg. allg. Chem., **282**, 141 (1955).
- [2] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályközl., **6**, 37 (1955); Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **10**, 39 (1956).
- [3] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk., **6**, 77 (1955); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [4] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk. (im Druck); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [5] Kelen, T.: Diplomarbeit. Szeged (1953); Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk., **8**, 109 (1956).
- [6] Bán, M.: Nicht veröffentlichte Berechnungen.
- [7] Ise, F. E., H. Hartmann: Z. phys. Chem., **197**, 16 (1951).
- [8] Hartmann, H., H. L. Schläfer: Z. phys. Chem., **197**, 116 (1951); Z. Naturforschung **6a**, 754, 760 (1951).
- [9] Hartmann, H., H. Fischer-Wasels: Z. phys. Chem. N. F., **4**, 297 (1955).
- [10] Hartmann, H., K. Krause: Z. phys. Chem. N. F., **5**, 9 (1955).
- [11] Bjerrum, J., C. J. Ballhausen, Chr. Klíxbüll Jörgensen: Acta Chem. Scandinav., **8**, 1275 (1954).
- [12] Ballhausen, C. J.: Dan. Mat. Fys. Medd., **29**, No. 4 (1954).
- [13] Kiss, Á., J. Császár, L. Lehotai: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk., **8**, 59 (1956); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [14] Kiss, Á., J. Császár: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk. (im Druck); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [15] Mukherjee, L. P.: Z. Krist., **91**, 504 (1935).
- [16] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Osztályk. (im Druck); Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Druck).
- [17] Linhard, M., M. Weigel: Z. phys. Chem. N. F., **5**, 20 (1955).
- [18] Sjöblom, R., J. C. Hidman: J. Chem. Soc., **73**, 1744 (1951).
- [19] Klíxbüll Jörgensen, Chr.: Dan. Mat. Fys. Medd., **29**, No. 7 (1955).
- [20] Holleck, L., D. Eckhardt: Z. Naturforschg., **6a**, 660 (1953).
- [21] Sidgwick, N. V.: J. Am. Chem. Soc., **53**, 1707, 3225 (1931).
- [22] Pauling, L.: The Nature of the Chemical Bond, New York (1939).
- [23] Van Vleck, J. H.: J. Chem. Phys., **3**, 803 (1955).
- [24] Schwab, G. M., J. Voithländer: Z. physik. Chem. N. F., **3**, 34 (1955); W. Mafitt: J. Am. Chem. Soc., **76** 3386 (1954); E. Ruch, E. O. Fischer: Z. Naturforschg., **76**, 676 (1952).
- [25] Martel, A. C., M. Calvin: Chemistry of the Chelat-Compounds (New York) 1952.
- [26] Császár, J., E. Horváth, L. Lehotai: Acta Phys. et Chem. Szeged, **2**, 49 (1956).
- [27] Hein, F.: Chemische Koordinationslehre, Leipzig, 1950.