

LÖSUNGSMITTELEINFLUSS AUF DIE LICHTABSORPTION DER CHELATKOMPLEXE

Von E. HORVÁTH

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität
Szeged

Es ist wohl bekannt, dass die Absorptionskurven der Komplexverbindungen durch organische Lösungsmittel oft stark beeinflusst werden. Diese Veränderungen können durch physikalische oder chemische Einflüsse hervorgerufen werden. Als physikalische Veränderungen können Hydratation, Bindungsartveränderungen, Dipolmomentveränderungen usw. angenommen werden, während die chemischen Einflüsse das Entstehen von Verbindungen mit neuen stöchiometrischen Formeln hervorrufen können [1]. Die zweifachen Wirkungen treten oft gemischt auf.

Dipolfreie und indifferente, also freie Elektronenpaare nicht enthaltende gesättigte Lösungsmittelmolekel beeinflussen die Absorptionsspektren nur in sehr geringem Masse. Zwischen den Molekeln des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels können in diesem Falle nur Dispersionskräfte wirken. Bei der Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses sollte man daher die in Hexan gemessenen Absorptionskurven als Grundkurven wählen. Dies wird aber durch die geringe Löslichkeit der Komplexverbindungen in Hexan oft unmöglich gemacht.

Der Einfluss der dipolfreien aber freie Elektronenpaare enthaltenden Lösungsmittelmolekel ist komplizierter. Die Molekel des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels können miteinander Assoziationskomplexe bilden. Ausserdem können auch Elektronenübersprünge zwischen dem gelösten Stoff und den Lösungsmittelmolekeln zustande kommen.

Im Falle von Dipolmomente enthaltenden Lösungsmittelmolekeln können auch Dipolwechselwirkungen auftreten. Die nicht lokalisierten Dipolwechselwirkungen beeinflussen den gelösten Stoff in induktiver Art. Demzufolge kann die mit stöchiometrischen Formeln nicht charakterisierbare Solvation auftreten. Lokalisierte Dipolwechselwirkungen können die Entstehung von Assoziationskomplexen bzw. die Veränderung der Koordinationzahl des gelösten Stoffes hervorrufen.

Die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses kann uns wertvolle Aufklärungen über Konstitutionsfragen (Bindungsarten, stereochemische Verhältnisse des gelösten Stoffes usw.) geben.

Natürlich müssen wir zur spektroskopischen Aufklärung des Problems die Eigenabsorption des Zentralions und die Absorptionskurve des gebundenen organischen Ligandes in verschiedenen Lösungsmitteln

kennen. Wir müssen uns in beiden Fällen die möglichen Anregungsvorgänge und die Zuordnung der in den Kurven erscheinenden Banden zu diesen Anregungsvorgängen klar machen. Nur in diesem Falle können wir die Strukturfragen der Komplexe beantworten. Die Ausserachtlassung dieser Daten könnte zu unrichtigen Folgerungen führen.

Zur Entscheidung der Bindungsart der Komplexverbindungen geben die Dipolmomente wichtige Daten. Die wenigen Dipolmomente, die wir in der Literatur für gelösten Zustand finden können, zeigen, dass einige Ni(II)-Komplexe, die im kristallinen Zustand diamagnetisch sind, in Lösungen jedoch Paramagnetismus aufweisen. So z.B. ist Salicylaldimin-Ni(II) im kristallinen Zustand diamagnetisch, in Pyridin paramagnetisch (2,15 B.M.) [2]. Man versuchte diese Tatsache auf verschiedene Weise zu erklären. Nach WILLIS und MELLOR [3] ist die Ursache der Veränderung des - den zwei ungepaarten Elektronen entsprechenden - Paramagnetismus, dass sich die Koordinationszahl von 4 auf 6 verändert. Bei Verbindungen mit einem magnetischen Moment zwischen 0-2,3 B.M. wurde angenommen, dass ein Teil der Molekel von der planaren in eine tetraedrische Konfiguration übergeht. Die letztere Erklärung wurde von mehreren Verfassern auch angenommen. Die Existenz der tetraedrischen Ni(II)-Komplexe wurde jedoch nicht bestätigt, und, obwohl nach thermodynamischen Berechnungen die tetraedrische Form in einigen Lösungen der paramagnetischen Komplexe die niedrigste Energie haben kann, wird in Zweifel gezogen [4]. Das Bestehen eines von der Temperatur abhängigen Gleichgewichtes zwischen dia- und paramagnetischen Formen ist durch die Untersuchungen von CLARK und ODELL [2] bestätigt.

SACCONI, PAOLETTI und DEL RE [5] haben die dielektrische Polarisation, Dipolmoment und das Absorptionsspektrum der bis-N-alkyl-Salicylaldimin-Ni(II)-Komplexe im kristallinen und gelösten Zustande in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Ihrer Meinung nach existiert ein Gleichgewicht zwischen den Bindungsarten $4s4p^24d$ und $3d4s4p^2$.

Die quantenmechanischen Berechnungen helfen uns das Problem aufzuklären. Aber aus den bisherigen quantenmechanischen Berechnungen hat sich herausgestellt, dass auf Grund der elektrostatischen Bindung ausgeführte Berechnungen auch in solchen Fällen ein genügendes Ergebnis geben, wenn die physikalischen Eigenschaften des Komplexes für eine kovalente Bindung sprechen. So kann man also die Bindungsart auf Grund der Berechnungen nicht entscheiden.

Nach den Resultaten der bisherigen spektroskopischen Untersuchungen ist der Lösungsmittelinfluss auf dem Gebiete der Term-aufspaltungsbanden \underline{h} , also zwischen 500-1000 μ am stärksten. Aus dem Auftreten sowie aus dem Fehlen der Term-aufspaltungsbanden in den in verschiedenen Lösungsmitteln gemessenen Absorptionskurven und aus der Lage und Intensität der Banden \underline{h} kann man auf die Konstitution und Bindungsart der Komplexe schliessen.

Die Art der Term-aufspaltung hängt von der Zahl der ungepaarten d -Elektronen, dem Grundterm und der Symmetrie des Potenzialfeldes ab [6]. Auf Grund gruppentheoretischer Vorstellungen hat KELEN die Art der Term-aufspaltung bei verschiedener Anzahl der d -Elektronen bei

planaren, tetraedrischen, oktaedrischen und hexaedrischen Konstitutionen ausgerechnet. Die Resultate seiner Berechnungen wurden durch zahlreiche Versuchsdaten bestätigt. Wenn das magnetische Moment des gelösten Komplexes und des Gasionen dasselbe ist, muss die Term-aufspaltung regelrecht vor sich gehen. Dementsprechend sind die \underline{h} -Banden in den in Methanol und Dioxan gemessenen Kurven des bis-Salicylaldehyd-Ni(II)-Komplexes zu finden.

Wenn der Komplex im kristallinen wie auch im gelösten Zustand diamagnetisch, die Bindungsart kovalent ist, hat der Komplex nach der Theorie von SIDGWICK [7] und PAULING [8] keine ungepaarten d-Elektronen. Nachdem sich der Grundterm 1S bei keinerlei Symmetrie des Potenzialfeldes aufspalten kann, fallen die \underline{h} -Banden aus. So sind die Lösungen des bis-Salicylaldehyd-ethylendiamin-Ni(II)-s im Gebiet der Banden \underline{h} stark durchlässig.

Wenn der gelöste Komplex einen abnormalen Paramagnetismus hat, kann die Bindung kovalent sein [9]. Die in Methanol, Dioxan und Pyridin gemessenen Kurven des bis-Salicylaldehyd-Ni(II)-Komplexes miteinander vergleichend ersehen wir, dass diese in Methanol und Dioxan sehr ähnlich sind. Im Pyridin hingegen in welchem der Komplex ein magnetisches Moment von 2,15 B.M. hat, sind die Banden \underline{h} zu finden. Auffallend ist die Aufspaltung des bei 400 m μ liegenden Bandes. Der von dem Gasion abweichende Paramagnetismus kann auch bei einer kovalenten Bindung auftreten, [10] wenn das Aufspaltungsprodukt eines anderen Terms tiefer liegt, als die Aufspaltungsprodukte des Grundterms.

Es können auch Komplexe mit elektrovalenter Bindung diamagnetisch sein, wenn das Aufspaltungsprodukt eines, nicht die Nebenquantenzahl S besitzenden singlet Terms unter den Grundterm des Gasionen gelangt [11,10]. In solchen Fällen vollzieht sich die Term-aufspaltung in einer anderen Weise als bei dem Grundterm des Gasionen.

Einige, in kristallinem Zustand diamagnetische Komplexe wurden in Lösungen paramagnetisch [10,3]. Wenn das magnetische Moment des gelösten Komplexes und das selbe des Gasionen gleich sind, muss die Term-aufspaltung regelrecht vor sich gehen [12]. Das finden wir in der Pyridinlösung des bis-Salicylaldehyd-Ni(II)-s.

Aus dem Gesagten ist es zu ersehen, dass zur richtigen Feststellung der Bindungsart ausser den Absorptionskurven im kristallinen und gelösten Zustand auch andere physikalische Daten nötig sind, z.B. Dipolmomente im kristallinen und gelösten Zustand, Infrarot- und Raman-Spektren usw.

Da die Lösungsmittel auf die Lichtabsorption der Komplexe einen komplizierten Einfluss haben, müsste man diesen einzeln bei jedem Verbindungstyp aufklären. So wäre es interessant den Lösungsmiteleinfluss auf die, aus isoelektronischen Metallionen und den gleichen organischen Liganden, bzw. aus gleichen Metallionen und verschiedenen Liganden gebildeten Komplexe zu untersuchen.

An dieser Stelle sei Herrn Professor Á.KISS für das Interesse an diesen Untersuchungen und die Konsultationen herzlich Dank ausgesprochen.

Literatur

- [1] Kiss, Á., S. Szóke: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged, 5, 155 (1949).
- [2] Clark, H. C., A. L. Odell: J. Chem. Soc., 3431 (1955).
- [3] Willis, J. B., D.P. Mellor: J. Am. Chem. Soc., 69, 1237 (1947).
- [4] Nyholm, R. S.: Chem. Rev. 53, 263 (1953); J. Bjerrum, C. K. Jørgensen: Rec. Trav. Chim. 75, 661 (1956); C. J. Ballhausen: ibid 665, 669; R. S. Nyholm: Complex Compounds of Transition Metals, Proceedings of Tenth Solvay Conference, Brussels, May 1956.
- [5] Sacconi, L., P. Paoletti, G. Del Re: J. Am. Chem. Soc., 79, 4062 (1957).
- [6] Kelen, T.: Acta Chim. Hung. 14, 255 (1958).
- [7] Sidgwick, N. V.: J. Am. Chem. Soc. 53, 1707, 3225 (1931).
- [8] Pauling, L.: Nature of the Chemical Bond (New York) 1939.
- [9] Martell, A. C., M. Calvin: Chemistry of the Metal Chelate Compounds (New York) 1952.
- [10] Van Vleck, J. H.: J. Chem. Phys., 3, 803 (1935).
- [11] Hartmann, H., H. Fischer-Wasels: Z. Phys. Chem., N. F., 4, 376 (1955).
- [12] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung., 14, 141 (1958).