

## ABSORPTIONSSPEKTREN VON ANORGANISCHEN KOORDINATIONSKOMPLEXEN IV

### Ergänzungen zur Interpretierung des Spektrums von Tetracyano-Nickel (II) Ion

Von M. BÀN und E. HORVÁTH

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

*Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstag gewidmet*

*(Eingegangen am 22. Dezember 1959)*

Es wurden, mit Hilfe der durch die LCAO—MO Methode erhaltenen Molekularbahnen, die Symmetrie und Multiplizität der zu den einzelnen Elektronenkonfigurationen gehörenden Energiezustände bei  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  Ion gegeben. Die, durch die Analyse der experimentellen Absorptionskurven erhaltenen Bandensysteme wurden durch Zuordnung der einzelnen Banden zu den Elektronenübergängen zwischen den entsprechenden Energieniveaus erklärt. Das wurde im Einklang mit den früheren Bandenzuordnungen, mit Berücksichtigung der Symmetrie- und Spin-Auswahlregeln, ausgeführt.

In seinen vorigen Arbeiten hat BÀN [1]—[3] die Molekularorbitalenergien des diamagnetischen, planar tetragonalen  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  Ions (Symmetrie  $D_{4h}$ ) ausgerechnet. Die Entstehung der Banden des Absorptionsspektrums wurde mit den Elektronenübergängen zwischen Molekularbahnen interpretiert.

Zu den Rechnungen nimmt er die folgenden Grundbedingungen an: 1) Die  $\text{CN}^-$  Liganden koordinieren das Zentralion  $\text{Ni}^{++}$  in planar tetragonaler Anordnung. 2) Zwischen Zentralion und Liganden bilden sich kovalente Bindungen aus, das Zentralion gibt dazu die Bindungsbahnen, die Liganden die Elektronen ( $dsp^2$  Hybridisation). 3) Die Bindungen sind mit Molekularbahnen zu beschreiben, die aus den Atombahnen des  $\text{Ni}^{++}$  Ions und der  $\text{CN}^-$  Liganden entstehen. 4) Bei den Berechnungen kann man die geschlossenen Bahnen des  $\text{Ni}^{++}$  Ions und der Liganden außer Acht lassen. GleichermäÙen kann man auch die Atombahnen der N-Atomen der  $\text{CN}^-$  Liganden vernachlässigen, da diese bei der Ausbildung der Molekularbahnen keine wichtige Rolle spielen. So hat man bei dem Zentralion  $\text{Ni}^{++}$  nur mit fünf  $3d$ , ein  $4s$  und drei  $4p$  Bahnen, bei den C-Atomen der Liganden mit den „Atombahnen“  $2p$  zu rechnen. Im Sinne der Gesagten sind die Molekularbahnen aus 21 Atombahnen aufgebaut, an denen 24 Elektronen sich aufhalten können (Fig. 1). Die in dem Absorptionsspektrum des Komplexes erscheinenden Banden gehören zu den Elektronenübergängen von den aufgefüllten Molekularbahnen (bindende und nicht bindende Bahnen) zu den höheren, nicht aufgefüllten (lockern-

den) Bahnen. Bei den so erhaltenen Zuordnungen bekommt man mehr Elektronenübergänge, als die experimentell erhaltene Bandenzahl des Spektrums. Deshalb hätten wir die berechneten Elektronenübergänge in Gruppen geteilt und die Mittelwerte der Wellenzahlen der einzelnen Gruppen mit den experimentellen Ergebnissen verglichen [1]—[3].

Der Umstand, daß man bei der Erklärung der experimentell erhaltenen Banden gleichzeitig mehrere Elektronenübergänge berücksichtigen soll, zeigt allerdings die Zusammengesetztheit der Banden. Nach den Berechnungen erwarten wir zwischen 20 000—40 000 cm<sup>-1</sup> mehrfach zusammengesetzte Banden. Dementsprechend finden wir in der Absorptionskurve [4] in diesem Bereich breite, hohe, analysierbare Banden. Nach der Kurvenanalyse zeigt hauptsächlich die bei 32 900 cm<sup>-1</sup> liegende Bande eine starke Aufspaltung, die nach den Berechnungen gut zu erklären ist. Um die Bandenzuordnungen — die Zusammengesetztheit der Banden beachtend — zu verrichten, versuchten wir in dieser Arbeit, im Einklang mit den vorigen Bandenzuordnungen, die durch Kurvenanalyse [5] erhaltenen Bandensysteme zu erklären. Zur Charakterisierung der Elektronenübersprünge wurden Symmetrie und Multiplizität der zu den einzelnen Elektronenkonfigurationen gehörenden Molekularzustände [6] ausgerechnet.

*Besprechung der Ergebnisse*

Das Termschema ist in Fig. 1 mitgeteilt. 1a<sub>1g</sub>, 1a<sub>2u</sub>, 1b<sub>1g</sub>, 1b<sub>2g</sub>, 1e<sub>g</sub>, 2e<sub>u</sub> sind stark bindende, 1e<sub>u</sub> schwach bindende, a<sub>2g</sub> und b<sub>2u</sub> nicht bindende, 2a<sub>1g</sub>, 3a<sub>1g</sub>, 2a<sub>2u</sub>, 2b<sub>1g</sub>, 2b<sub>2g</sub>, 2e<sub>g</sub>, 3e<sub>u</sub> lockernde Bahnen. Die 24 Elektronen in ihren niedrigsten Energiezuständen ordnend, erhalten wir die folgende Elektronenkonfiguration:

(1b<sub>1g</sub>)<sup>2</sup>(1a<sub>1g</sub>)<sup>2</sup>(1e<sub>u</sub>)<sup>4</sup>(1b<sub>2g</sub>)<sup>2</sup>(1e<sub>g</sub>)<sup>4</sup>(1a<sub>2u</sub>)<sup>2</sup>(2e<sub>u</sub>)<sup>4</sup>(a<sub>2g</sub>)<sup>2</sup>(b<sub>2u</sub>)<sup>2</sup>, wo die Energien der zwei obersten aufgefüllten Elektronenbahnen — zufolge einer zufälligen Degeneration — einander gleich sind. Zu dieser Konfiguration gehört ein einziges singlet Term (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>, Grundterm), im Einklang mit dem Diamagnetismus des Komplexes. Die Multiplizität der angeregten Zustände kann in jedem Falle singlet oder triplet sein. Zur Erhaltung der Energiezustände

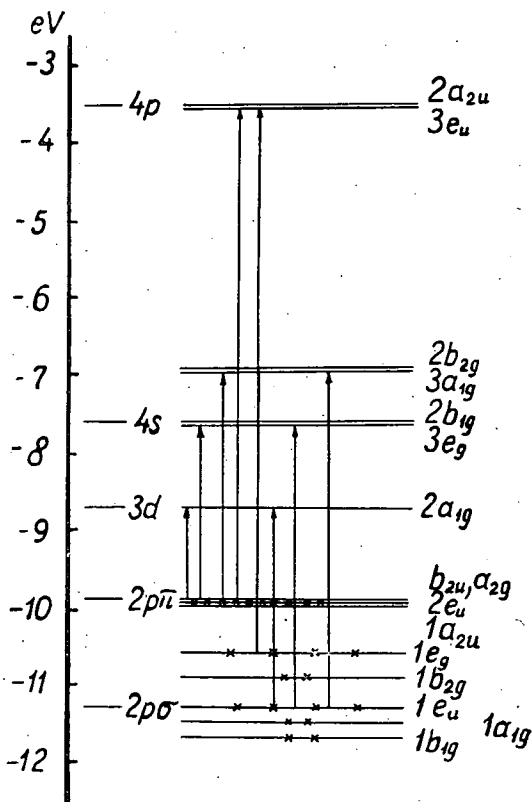


Fig. 1

des Moleküls wurden in nullter Näherung die Molekularbahnenenergien gebraucht, jedoch die aus den Elektronenwechselwirkungen entstehenden Coulomb- und Austausch-Glieder vernachlässigt<sup>1</sup> [7]. So haben wir angenommen: wenn z. B. ein Elektron von Molekularbahn  $b_{2u}$  zu  $2a_{1g}$  angeregt ist<sup>2</sup>, so ist die, beim  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$  Übergang absorbierte Energie, der Energiedifferenz zwischen den  $2a_{1g}$  und  $b_{2u}$  Molekularbahnen gleich. Zur Vermeidung komplizierter und langwieriger Berechnungen haben wir die sogenannten Konfigurations-Wechselwirkungen zwischen Zuständen von gleicher Symmetrie und Multiplizität außer Acht gelassen. Da zwischen den, bei den Berechnungen erhaltenen Molekularbahnen:  $1a_{2u}$ ,  $2e_u$ ,  $a_{2g}$ ,  $b_{2u}$  bzw.  $2e_g$  und  $2b_{1g}$ ,  $3a_{1g}$  und  $2b_{2g}$ ,  $2a_{2u}$  und  $3e_u$  die Energiedifferenzen nur sehr gering sind, nehmen wir im Falle einer Anregung von den ersteren bzw. zu den letzteren Bahnen nur eine in Betracht.

### Bandenzuordnungen

Die Absorptionsspektren von Cyanokomplexen wurden zuerst von KASHIMOTO und TSUCHIDA [10], dann von KUROYA und TSUCHIDA [11] untersucht. Sie haben das Entstehen der bei 21 700, 32 900 und 34 950—37 500  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Banden „erste, zweite und dritte“ des  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  Ions erklärt. Die „erste“ Bande, dem  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  gleich, ist im Vergleich zu, in den Absorptionsspektren anderer Komplexe gefundenen Banden von gleichem Typ, ungewohnt niedrig, so blieb die vorige Bandenzuordnung lang bestritten. Nach den Resultaten von KIDA und Mitarbeiter [12], KURODA und ITO [13] bzw. YAMATERA [14] wird die Bande bei 32 900  $\text{cm}^{-1}$  als „erste Bande“ betrachtet und den verbotenen Anregungen  $2b_{2g} \rightarrow 2b_{1g}$ ,  $2e_g \rightarrow 2b_{1g}$  zugeordnet. Die bei 34 950—37 500  $\text{cm}^{-1}$  liegende intensive „zweite Bande“ ist in der, zwischen 33 000—40 000  $\text{cm}^{-1}$  liegenden starken „spezifischen Bande“ (erlaubter Übergang) eingeschmolzen und wurde zur Anregung  $2e_g \rightarrow 2a_{2u}$  geordnet. Die niedrige „Schulter“ bei 21 700  $\text{cm}^{-1}$  ist nach unserer Annahme eine Interkombinationsbande.

Die experimentellen Daten von KISS und seinen Mitarbeitern [15] zeigen (Fig. 2), daß neben den Banden, die mit den schon erwähnten in Lage und Intensität gut übereinstimmen, auch in dem nahen Infrarot eine Bande erscheint (5430  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\log \epsilon \sim 1,54$ ), die man bei den Bandenzuordnungen beachten soll. Nach der Theorie von KISS [16] sind die bei 32 900 bzw. 34 950—37 500  $\text{cm}^{-1}$  erscheinenden hohen Banden *g* bzw. *d* Banden. Der Komplex ist in der Gegend von Banden *b* stark durchlässig.

<sup>1</sup> Im Falle exakter Berechnungen sollte man natürlich auch diese in Acht nehmen, da ihr Einfluß auf die Übergangsenergien — nach den Berechnungen von WOLFSBERG und HELMHOLZ — in manchen Fällen nicht zu vernachlässigen sind. Die langwierigen Berechnungen geben aber meistens schlechtere Ergebnisse [8], und auch im Falle besserer Übereinstimmungen ist ihre Bedeutung, mit Rücksicht auf ihren Nährungscharakter, fraglich. Die unter 1—4 beschriebenen Bedingungen bedeuten solche Vernachlässigungen, die die Verrichtung höherer Näherungen sinnlos machen.

<sup>2</sup> Siehe später, im Teil der Bandenzuordnungen. Beim Bezeichnen der Elektronenkonfigurationen haben wir den unveränderten Teil ausgelassen und nur jene Bahnen angegeben, von denen oder zu denen die Anregung stattfindet.

Nach den Berechnungen erwarten wir die meisten Banden zwischen 23 000 und 33 000  $\text{cm}^{-1}$ , während  $\sigma < 10\,000$ , in der transparenten Gegend von 10 000—20 000  $\text{cm}^{-1}$  bzw. zwischen 33 000—50 000  $\text{cm}^{-1}$  nur wenige Übergänge zu erwarten sind. Das steht mit dem ausgemessenen Spektrum in gutem Einklang. Die Resultate der Kurvenanalyse zeigen, daß die Bande bei 5430  $\text{cm}^{-1}$ , die „Schulter“ bei 22 300  $\text{cm}^{-1}$  und die, zwischen 34 950—37 500  $\text{cm}^{-1}$  erscheinende doppelte Bande sich nicht aufspalten wird, während man in der breiten Bande bei 32 900  $\text{cm}^{-1}$  vier Teilbanden bekommt, deren Maxima der Erwartung entsprechend zwischen 23 000—33 000  $\text{cm}^{-1}$  liegen.

Die in dem Infrarot liegende schmale Bande (I) wurde den symmetrieverbotenen Übergängen  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u} \cdot (b_{2u})^{-1}(2a_{1g})$  und  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} (a_{2g})^{-1}(2a_{1g})$  zugeordnet. Die „Schulter“ (II) gehört nach unserer Auffassung zum spinverbotenen Übergang  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u (1e_u)^{-1} \cdot (2a_{1g})$ . Die Teilbande IIIa ist eine, zum Übergang  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2u} (1a_{2u})^{-1}(3a_{1g})$  gehörende Bande c (Interkombinationsbande). Die Banden IIIb bzw. IIIc wurden den symmetrieverbotenen Übergängen  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g (1b_{2g})^{-1}(2e_g)$  bzw.  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g (1e_g)^{-1}(2b_{2g})$ , die hohen Banden IVa und IVb den erlaubten Übergängen  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u (1e_u)^{-1}(3a_{1g})$  und

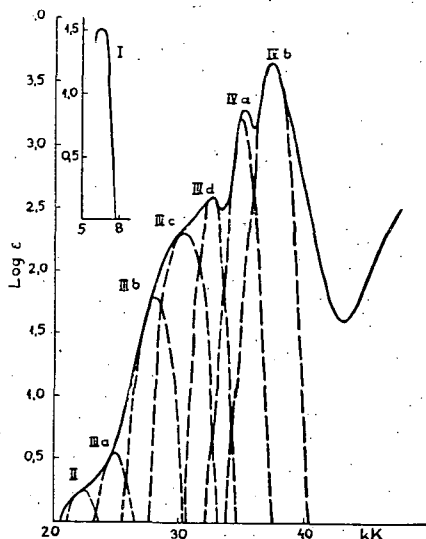


Fig. 2

Tabelle

Bande	Konfiguration	Übergang		
		Bezeichnung	Energie	
			ber.	gef.
I	$(b_{2u})^{-1}(2a_{1g})$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{2u}$	9 680	5 430
I	$(a_{2g})^{-1}(2a_{1g})$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$	9 680	
II	$(1e_u)^{-1}(2a_{1g})$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3E_u$	20 730	22 300
IIIa	$(1a_{2u})^{-1}(3a_{1g})$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3A_{2u}$	23 760	24 800
IIIb	$(1b_{2g})^{-1}(2e_g)$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	26 380	28 000
IIIc	$(1e_g)^{-1}(2b_{2g})$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$	29 530	30 300
IIId	$(1b_{2g})^{-1}(2b_{2g})$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{1g}$	32 430	32 900
IVa	$(1e_u)^{-1}(3a_{1g})$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	34 810	34 800
IVb	$(1e_u)^{-1}(2b_{2g})$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	35 140	37 500
V	$(a_{2g})^{-1}(3e_u)$	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$	56 970	$\sigma > 50\,000$

${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u(1e_u)^{-1}(2b_{2g})$  zugeordnet. Die Tabelle enthält die Übergänge und Bandenzuordnungen, mit den berechneten bzw. gefundenen Energiewerten. Der aufsteigende Ast im weiten Ultraviolett gehört dem Übergang  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u(a_{2g})^{-1}(3e_u)$ .

Von der Elektronenkonfiguration des Grundzustandes kann man eine sehr wertvolle Folgerung erhalten. Der Zustand  ${}^1A_{1g}$  ist nicht degeneriert, was die hohe Stabilität des Komplexes, im Sinne des Theorems von JAHN—TELLER [17] erklärt.<sup>3</sup>

#### Literatur

- [1] Bán, M.: Dissertation, Szeged, 1958.
- [2] Bán, M. I.: Acta Chim. Hung. **19**, 459 (1959) und MTA. Kém. Oszt. Közl. **11**, 319 (1959).
- [3] Bán, M.: Vorgetragen am Komplexchemischen Symposium, Szeged, Nov. 21—23, 1958. Bán, M. I.: Acta Phys. Chem. Szeged **4**, 27 (1958).
- [4] Kiss, A., J. Császár, L. Lehotai: MTA Kém. Oszt. Közl. **9**, 281 (1957).
- [5] Kiss, A., C. Sándorfy: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged **3**, 71 (1948).
- [6] s. z. B. Mulliken, R. S.: J. Chem. Phys. **7**, 121 (1939).
- [7] Eyring, H., J. Walter, G. E. Kimball: Quantum Chemistry (Wiley, New York, 1948) 4<sup>th</sup> Edition. S. 149.
- [8] Wolfsberg, M., L. Helmholz: J. Chem. Phys. **20**, 837 (1952).
- [9] Helmholz, L., H. Brennan, M. Wolfsberg: J. Chem. Phys. **23**, 853 (1955).
- [10] Kashimoto, M., R. Tsuchida: J. Chem. Soc. Japan **60**, 347 (1939).
- [11] Kuroya, H., R. Tsuchida: J. Chem. Soc. Japan **61**, 597 (1940).
- [12] Kida, S., J. Fujita, K. Nakamoto, R. Tsuchida: Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 79 (1958).
- [13] Kuroda, Y., K. Ito: J. Chem. Soc. Japan **76**, 545, 762, 766, 943 (1955).
- [14] Yamatera, H.: J. Inst. Polytech. Osaka City Univ. **5**, Series C, 163 (1956).
- [15] Kiss, A., J. Császár, L. Lehotai: Acta Chim. Hung. **14**, 225 (1958).
- [16] Kiss, A., J. Császár, E. Horváth: Acta Chim. Hung. **15**, 151 (1958).
- [17] Jahn, H. A., E. Teller: Proc. Roy. Soc. (London) **A. 161**, 220 (1937).

<sup>3</sup> Im Sinne des Theorems von JAHN—TELLER ist der Zustand eines symmetrischen, nicht-linearen Moleküls ein entarteter Elektronenzustand, so strebt er zu einer Verzerrung, um seine Entartung aufzuheben. Wenn also der Grundzustand eines Moleküls entartet ist, führen asymmetrische Schwingungen zur Zersetzung des Moleküls. Bahndegeneration und Stabilität sind also unvereinbar.