

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

---

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS V

FASCICULI 3-4



SZEGED, HUNGARIA

1959

---

Redigit

ÁGOSTON BUDÓ

Edit

Facultas Scientiarum Naturalium Universitatis Szegediensis

Editionem curant

J. HÍRES, J. GYULAI et I. KETSKEMÉTY

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

---

Szerkeszti

BUDÓ ÁGOSTON

Kiadja

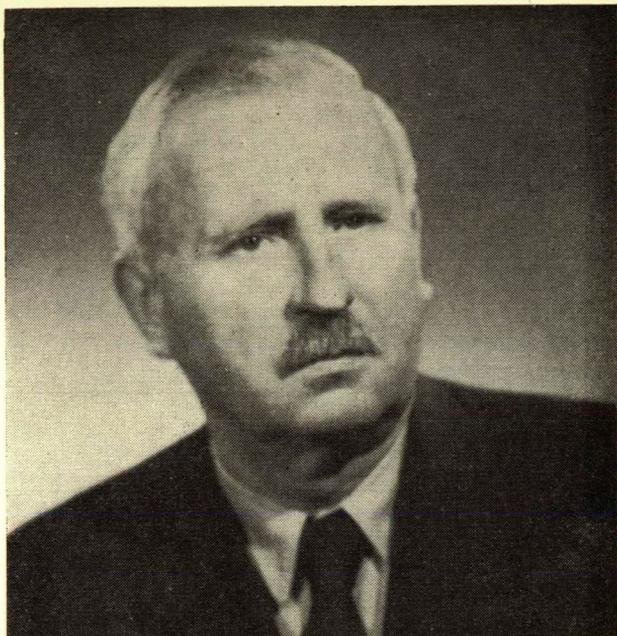
a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kara  
(Szeged, Aradi Vértanúk tere 1.)

Technikai szerkesztők

HÍRES J., GYULAI J. és KETSKEMÉTY I.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et Chem. Szeged



### ÁRPÁD KISS 70 JAHRE ALT

Am 16. September dieses Jahres vollendete Universitätsprofessor Dr. Árpád Kiss, korrespondierendes Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Direktor des Institutes für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged sein siebenzigstes Lebensjahr. Seine mehr als drei Jahrzehnte währende Tätigkeit auf dem Universitätslehrstuhl, seine breit-angelegte und erfolgreiche Forschungsarbeit auf dem Gebiete seiner Fachwissenschaft übten eine hervorragende erzieherische Wirkung aus. Seine Schüler und Mitarbeiter sahen und sehen in ihm einen Mann, der durch sein reiches Wissen, seine Energie und sein persönliches Beispiel ständig zu einer hingebenden erzieherischen und wissenschaftlichen Tätigkeit anspornt.

In Sárospatak geboren, absolvierte er seine Studien an der Universität Budapest, wo der Student der Chemie im Jahre 1912 Stipendiat des von Prof. Buchböck geleiteten III. Institutes für Chemie wurde. Aus diesem Institute erschienen im Drucke seine ersten Arbeiten und Studien über Radioaktivität, sowie seine Inauguraldissertation über die Reaktionsgeschwindigkeit des Stickstoffoxyds mit Chlor. Der Ausbruch des ersten Weltkrieges unterbricht seine wissenschaftliche Arbeit; zum Militärdienst einberufen, gelangt er im August 1914 verwundet in russische Gefangenschaft. Nachdem er nach seiner Kriegsgefangenschaft drei Jahre hindurch, anfangs als Phytopathologe, später als Botaniker, Angestellter der Sowjetischen Geographischen Gesellschaft gewesen war, kehrte er im Jahre 1920 nach Ungarn zurück und setzte an der Universität Budapest seine Untersuchungen über die Kinetik der homogenen Gasreaktionen fort. In 1922 kam er auf Antrag der Universität Budapest in das Chemische Institut der Universität Leyden, wo er bei Prof. Schreinem-

kers als Adjunkt arbeitete. Im Jahre 1924 wurde er zum Leiter des II. Institutes für Chemie der Universität Szeged ernannt.

An der Universität Leyden führte er seine gaskinetische Forschungen weiter. Er untersuchte sehr eingehend die durch Brom bzw. Stickoxyd bewirkte Katalyse der Nitrosylchloridbildung. Er wies nach, daß die Katalyse über Zwischenverbindungen vor sich geht; in dem Anfangsstadium der Entwicklung, in der sich die Theorie der Gaskatalyse damals befand, war dieses Resultat von sehr hoher Bedeutung. Er studierte die Zersetzung von Bromphosgen und den Bildungsmechanismus der Essigsäure sehr eingehend, sodann berichtete er in einer zusammenfassenden Arbeit über die damaligen Ergebnisse und den Stand der Gaskatalyse.

In Szeged angelangt, begann er seine Untersuchungen bezüglich der experimentellen Kontrolle der Brönstedtschen Theorie der Reaktionsgeschwindigkeit. Mit seinen Mitarbeitern klärte er den Mechanismus von mehreren Ionenreaktionen, und lenkte die Aufmerksamkeit auf die Erscheinung der spezifischen Ionen- sowie der anomalen Salzwirkung. Gleichzeitig mit ausländischen Autoren wies er nach, daß die mittels der Debye-Hückelschen Gleichung errechneten Aktivitätskoeffizienten bei stark verdünnten Lösungen nicht immer anwendbar sind. Er befaßte sich eingehend mit der primären und sekundären kinetischen Salzwirkung, der Wirkung des Mediums auf Ionen- und Nichtionenreaktionen, sowie der katalytischen Wirkung der Komplexverbindungen auf Ionenreaktionen. In mehreren Arbeiten berichtet er bahnbrechend über Untersuchungen in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit der neutralen Salzwirkung, sowie der Änderung der Aktivierungswärme von Ionenreaktionen bei wechselnder Salzkonzentration. Mit seinen Mitarbeitern beschäftigte er sich ausführlich mit dem Trijodgleichgewicht in konzentrierten Salzlösungen und dem Salzfehler der Chinhydronelektrode.

In 1931 beginnt er die Lichtabsorption von Elektrolytlösungen zu studieren. In mehreren Arbeiten weist er auf die Ursachen der durch neutrale Salze hervorgerufenen Extinktionsänderung hin, im Falle einfacher und komplexer Ionen. Um die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und chemischer Struktur näher zu erkennen, untersuchte er die Komplexe verschiedener Salze sehr ausführlich. Er erbringt in mehreren Mitteilungen den experimentalen Nachweis, daß die Lichtabsorption von polyzyklischen inneren Komplexen aus den Lichtabsorptionen des zentralen Ions, der gebundenen Radikale und der koordinativ bindenden Elektronen ableitbar ist. Im Laufe dieser Untersuchungen gelingt es ihm, mit seinen Mitarbeitern die inneren Komplexe von mehreren Metallionen herzustellen, deren Fähigkeit, Komplexe zu bilden, damals noch bezweifelt wurde. Auf Grund von Dialysemessungen weist er nach, daß die Annahme von Zweischalenkplexen unbegründet ist; gleichzeitig macht er darauf aufmerksam, daß die aus Dialysekonstanten errechneten Ionengewichte, von der Porengröße und Zusammensetzung der Membran bedingt, mehr oder weniger fehlerhaft sein können. Im Zusammenhange mit seinen Untersuchungen wies er auch darauf hin, daß der Hydratationsgrad der Ionen mit der Dialysemethode nicht befriedigend zu bestimmen ist.

Im Zusammenhange mit der Klärung der Bindungsart der Komplexverbindungen entfaltete sich eine sehr enge Kooperation zwischen Prof. Klemm in Berlin und Prof. Árpád Kiss. Gleichzeitig wurden in seinem Institute

elektrochemische Korrosionsforschungen in Gang gesetzt. Er interpretierte durch eine umfassende Theorie die Wirkung der Ionisation auf Absorptionsspektren von organischen Verbindungen, sowie die Lösungsmittelwirkung. Durch Erweiterung der Theorie der orientierten Lichtabsorption erklärte er die Absorptionsspektren von zahlreichen aromatischen polykondensierten organischen Molekülen und untersuchte sehr eingehend die Wirkung der Lage der Substituenten auf die Absorptionsspektren.

Neben seiner erfolgreichen Forschungstätigkeit auf dem Gebiete der physikalischen Chemie ist aber auch seine redaktorische Wirksamkeit bei der Herausgabe verschiedener Fachzeitschriften beachtenswert. Seit 1945 ist er Mitherausgeber der Zeitschrift für Anorganische Chemie; bis 1955 war er Kurator der Acta Physica et Chemica Szegediensis. Seine Monographie über Absorptions-Elektronenspektren der Lösungen anorganischer Verbindungen wird in der nächsten Zukunft erscheinen.

Es ist eine schwierige Aufgabe, in einigen Zeilen die ausgedehnte und mannigfaltige, sich auf fast alle Gebiete der physikalischen Chemie erstreckende wissenschaftliche Arbeit zusammenzufassen, welche Prof. Árpád Kiss in nahezu fünf Jahrzehnten vollführt, und über die er in etwa 140 wissenschaftlichen Publikationen berichtet hat. Der Wert dieser Arbeiten, der Erfolg und die Anerkennung seines Wirkens wird dadurch aufs beste bezeugt, daß die sich mit ähnlichen Problemerkisen befassenden Forscher sich unzählige Male auf die Ergebnisse und Untersuchungen von Prof. Kiss berufen. Wir finden ausführliche Hinweise auf seine Arbeiten in mehreren von hervorragenden in- und ausländischen Fachleuten geschriebenen Monographien und Lehrbüchern von grundlegender Bedeutung. Prof. Árpád Kiss kann aber nicht allein als hervorragender Förderer seiner Wissenschaft bleibende Erfolge verzeichnen, er darf auch auf die fünfunddreißig Jahre mit Zufriedenheit zurückblicken, die er bis jetzt auf dem Universitätslehrstuhl verbracht hat. Für seine vorzügliche erzieherische und Lehrtätigkeit erhielt er in 1953 die Auszeichnung „Hervorragender Arbeiter des Hochschulwesens“. Als Anerkennung seiner hervorragenden, wertvollen Forschungsarbeit wurde er im Mai 1954 mit dem „Verdienstorden für Arbeit“, im Jahre 1955 mit dem „Kossuth-Preis“ ausgezeichnet.

Mit seiner Arbeit als Lehrer und Erzieher untrennbar verbunden ist sein menschliches Verhalten, sein ungezwungenes Verhältnis zu seinen Hörern und Mitarbeitern. Seine Schüler wenden sich immer vertrauensvoll an ihn mit ihren Problemen, denken an ihn mit aufrichtigster Hochachtung und wünschen ihm ein weiteres erfolgreiches Wirken.

*J. Hires*

## ULTRAVIOLETTABSORPTIONSSPEKTREN VON ISOFLAVONEN

Von R. BOGNÁR, V. SZABÓ und R. É. DÁVID

Institut für Organische Chemie der L. Kossuth Universität  
Debrecen

Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstage gewidmet

(Eingegangen am 22. Dezember, 1959)

Bei pflanzenchemischen Untersuchungen ist oft eine schnelle — eventuell nur zur Orientierung dienende — Strukturanalyse der isolierten Verbindung notwendig. Bei der Untersuchung der Flavonoid- und Isoflavonoid-Abkömmlinge sollen drei Hauptfragen beantwortet werden, wenn man sich im Bezug auf die Struktur der isolierten Verbindung schnell orientieren will:

1. Hat die Verbindung ein 1,2-Diphenylpropan-Skelett (Isoflavonoid) oder ein 1,3-Diphenylpropan-Skelett (Flavonoid)?

2. In was für einem Oxydationszustand befindet sich die Verbindung (Flavon, Flavanon, Flaven, Flavan, usw.)?

3. Was für Substitution-Verhältnisse gibt es? (An welchem Ring legen sich die verschiedenen Substituenten an und ungefähr was für eine Zahl haben sie?)

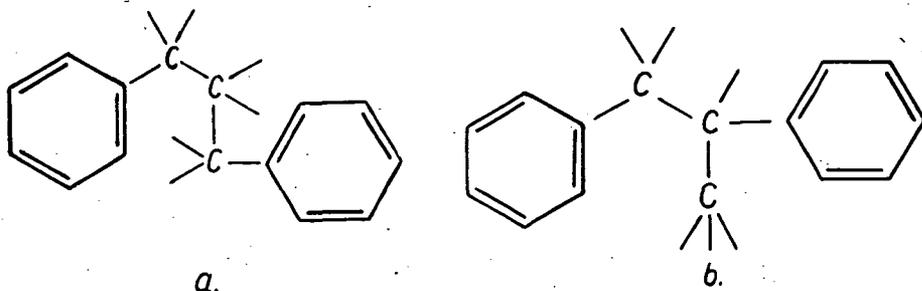


Fig. 1. a) 1,3-Diphenylpropan; b) 1,2-Diphenylpropan

Auf diese Fragen konnte man bloß mit analytisch-chemischen Reaktionen keine befriedigende Antwort geben. Auch die polarographischen Angaben können nur mit großer Umsicht in Betracht genommen werden. Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß zur Entscheidung der obigen Probleme die ultravioletten Spektren gut anzuwenden sind.

In diesem Bericht möchten wir uns mit einer Detailfrage dieses Problemkreises, mit der Untersuchung der ultravioletten Spektren von Isofla-

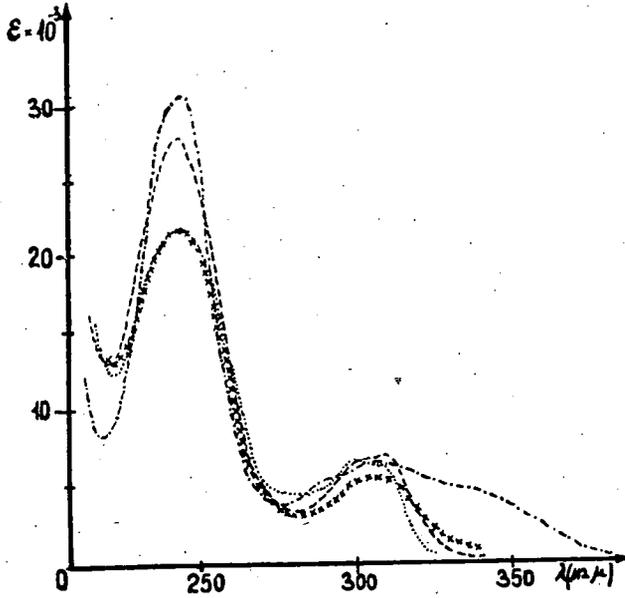


Fig. 2. Die Absorptionsspektren von Isoflavon in verschiedenen Lösungsmitteln. — in Äthanol, ..... in Cyclohexan, - - - in Äthanol-cc.  $H_2SO_4$ -Mischung (1:1),  $\times \times \times$  in 0,01 n äthanolischem KOH

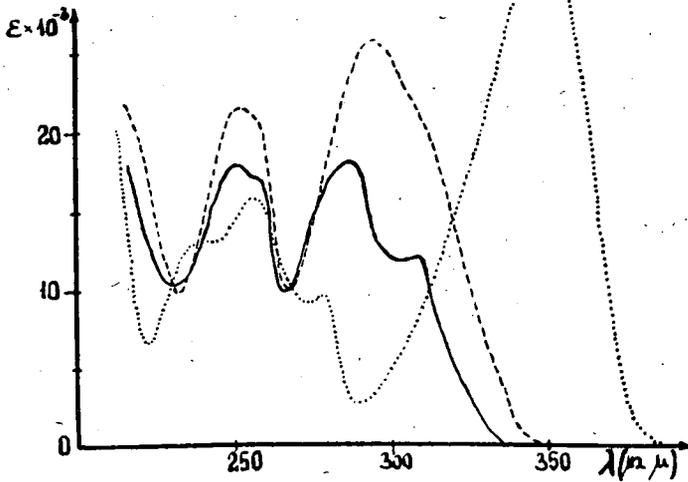


Fig. 3. Die Absorptionsspektren von Flavon in verschiedenen Lösungsmitteln. — in Cyclohexan, - - - in Äthanol, ..... in Äthanol-cc.  $H_2SO_4$ -Mischung (1:1)

vonon beschäftigen. Eine systematische spektrale Untersuchung dieser Verbindungen wurde unseren Kenntnissen nach bisher noch nicht durchgeführt. Von manchen Verfassern wurden die Spektren von einigen Isoflavon- und Isoflavanon-Derivaten — als charakteristische physikochemische Daten — zum Zwecke der Identifizierung mitgeteilt [1—4].

Tabelle I

	I. Bande		II. Bande	
	$\lambda_{\max}$ Å	$\epsilon$	$\lambda_{\max}$ Å	$\epsilon$
Isoflavon	3080	6800	2450	27 400
Flavon	2950	25 800	2520	21 450

Für die Grundverbindung — nämlich das Isoflavon — ist ein Spektrum mit zwei Banden charakteristisch. Die Lage der in Äthanol gemessenen Banden stimmt im großen und ganzen mit der der Banden des in Äthanol gemessenen Spektrums vom Flavon überein, aber die Intensitätsverhältnisse der Absorptionen sind gerade umgekehrt. (Tabelle I. Fig. 2., 3.) Auf Grund des Spektrums sind also die zwei Verbindungen voneinander scharf zu unterscheiden. (Fig. 4.)

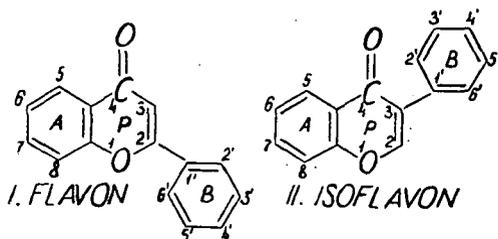


Fig. 4.

- III. R = MeO; R' = H: 7-Methoxyisoflavon
- IV. R = OH; R' = H: 7-Oxyisoflavon
- V. R = R' = OH: 7,4'-Dioxyisoflavon (Daidzein)
- VI. R = OH; R' = MeO: 7-Oxy-4'-Methoxyisoflavon (Formononetin)
- VII. R = MeO; R' = OH: 7-Methoxy-4'-Oxyisoflavon (Isoformononetin)
- VIII. R = MeO; R' = NH<sub>2</sub>: 7-Methoxy-4'-Aminoisoflavon
- IX. R = OH; R' = NH<sub>2</sub>: 7-Oxy-4'-Aminoisoflavon
- X. R = OH; R' = NO<sub>2</sub>: 7-Oxy-4'-Nitroisoflavon.

Die Bande I des Isoflavons ist eine niedrige, flache, über eine kleine Inflexion verfügende Bande, die sich im apolaren Lösungsmittel in zwei kleine abgesonderten Maxima teilt. Die Bande II ist — in Äthanol aufgenommen — symmetrisch. Ihre Intensität nimmt in Cyclohexan stark ab, in Gegenwart von cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nimmt sie zu. Durch die Substituierung des C<sub>7</sub>-Atoms des Isoflavons (Ring "A") wird das Spektrum in bedeutendem Maße (aber nicht strukturell) geändert. Nimmt die Intensität der ersten Bande, mit

der Grundverbindung verglichen, beinahe doppelt so stark zu, zum Beispiel im Fall des 7-Methoxyisoflavons (III), so verbreitet sich die II. Bande, verliert ihre Symmetrie, und zeigt die Form von zwei verschmolzenen Banden. (Fig. 5.) Die Bande II. des 7-Methoxyisoflavons spaltet sich auch im Cyclohexan in zwei Teile, in eine bei 2280 Å auftretende Bande von kleinerer Intensität und in eine bei 2520 Å absorbierende Bande von größerer Intensität. Im Fall des Isoflavons gibt es keine Aufspaltung in zwei Teile. Die I. Bande des Spektrums von 7-Methoxyisoflavon, in Äthanol aufgenommen, ist, dem Isoflavon ähnlich, eine flache, über eine Inflexion verfügende Bande. Auch in Cyclohexan ist es in zwei Teile gespaltet, aber gegliederter, als die entsprechende Bande des Isoflavons, und davon abweichend auch asymmetrisch.

Das 7-Oxyisoflavon (IV) zeigt dasselbe Spektrum in alkoholischem Mittel, wie die 7-Methoxy-Verbindung (Fig. 6.). Die Einführung der Elektronendonoren-Substituenten (V., VI.) auf das C<sub>7</sub>-Atom des Isoflavonmoleküls verursacht im Spektrum weitere Änderungen. Die I. Bande ändert sich nicht, die zweite Bande verbreitet sich aber weiter, gliedert sich, und ihr Maximum verschiebt sich nach dem Sichtbaren. (Fig. 7.) Im Fall eines Aminosubstituenten (VIII., IX.) trennt sich bereits die bei den anderen Verbindungen zusammengeschmolzen erscheinende II. Bande, um 2450 Å tritt eine Bande ungestört auf, um 2700 Å dagegen formt sich eine neue hohe Bande, in deren absteigende Seite die I. Bande verschmolzen ist. (Fig. 8., 9.)

Auch durch die Nitrogruppe in der Lage C<sub>4</sub> wird das Spektrum wesentlich verändert. Im Spektrum (Fig. 9.) vom 7-Oxy-4'-Nitroisoflavon (X) ist die I. Bande sehr hoch, breit, symmetrisch, die zweite aber ganz niedrig und bei 2230 Å erscheint auch eine neue Bande.

Die auf das C<sub>5</sub>-Atom des Isoflavon-Moleküls substituierte Hydroxyl- oder Methoxyl-Gruppe verändert das Spektrum wesentlich. Die so substituierten Isoflavone werden durch ein über eine einzige breite asymmetrische Bande verfügendes Spektrum charakterisiert. Das Absorptionsmaximum dieser Bande ist um 2620 Å und es hat eine flache Inflexion um 3250 Å. Auch die Intensität der Bande ist wesentlich größer als sie im Fall der anderswo substituierten Isoflavone ist. Die Differenz in  $\epsilon$  ist ungefähr 11—13 000. (Fig. 10—11.) Im Fall der 5-Methoxy-Substitution ist das Maximum bei kürzerer Wellenlänge zu finden und auch die Intensität der Bande ist kleiner, weiterhin um 3250 Å gibt es keine Inflexion. (Fig. 10.) Von der Form und Intensität der Bande (die anderen Substituenten außer Acht gelassen) ist es immer möglich zu wissen, ob ein Hydroxyl- oder Methoxyl-Substituent auf dem C<sub>5</sub>-Atom zu finden ist oder nicht. Die Wirkung anderer Elektronendonoren-Substituenten ist in den Spektren der 5-Oxy- beziehungsweise 5-Methoxyisoflavon nur in kleinem Maße sichtbar. In der folgenden Tabelle wird die auf das Absorptionsspektrum des Isoflavons geübte Wirkung der Substituenten zusammengestellt. (Tabelle II.)

Der auf das C<sub>2</sub>-Atom des Genisteins (5, 7, 4'-Trioxyisoflavon) eingeführte Substituent vermindert die Intensität der bei 2620 Å befindlichen Bande und verschiebt sie auch. (Fig. 11.) Die Wirkung der verschiedenen Substituenten scheint mit deren Raumauffüllung in Zusammenhang zu sein. (Tabelle III.)



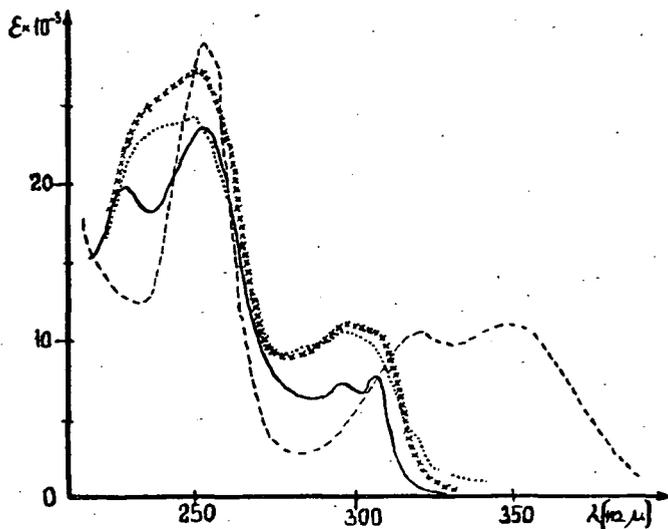


Fig. 5. Die Absorptionsspektren von 7-Methoxyisoflavon in verschiedenen Lösungsmitteln.  $\times \times \times$  in Äthanol, — — — in Äthanol-cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischung (1:1),  $\dots$  in 0,01 n äthanolischem KOH, — in Cyclohexan

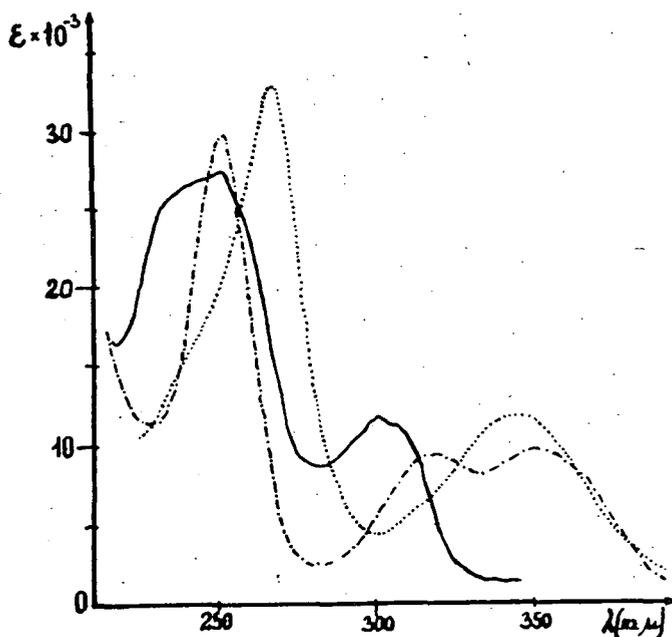


Fig. 6. Die Absorptionsspektren von 7-Oxyisoflavon in verschiedenen Lösungsmitteln. — in Äthanol, — — — in Äthanol-cc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Mischung (1:1),  $\dots$  in 0,002 n  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$

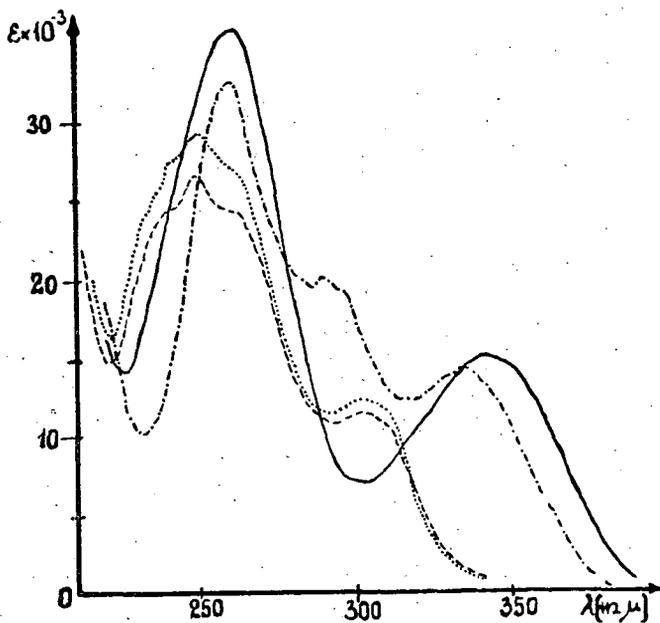


Fig. 7. Die Absorptionsspektren von 7,4'-Dioxyisoflavon in Äthanol — — — und in 0,002 n  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  — · — · — bzw. die von 7-Oxy-4'-methoxyisoflavon in Äthanol · · · · und in 0,002 n  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ . — — —

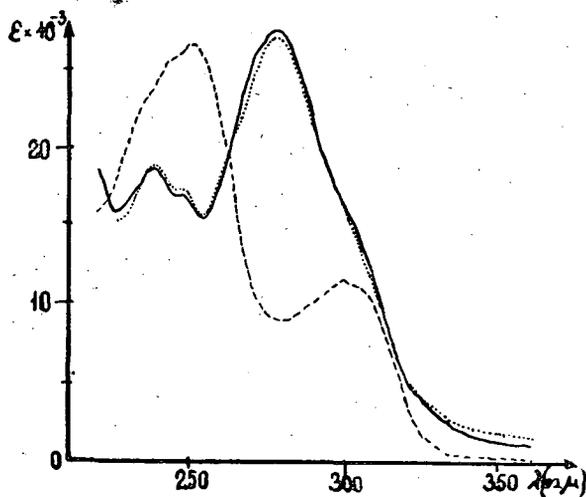


Fig. 8. Die Absorptionsspektren von 7-Methoxy-4'-aminoisoflavon in Äthanol — — —, in Äthanol-0,1 n HCl-Mischung (1:1) — — — und in 0,01 n äthanolischem KOH — · — ·

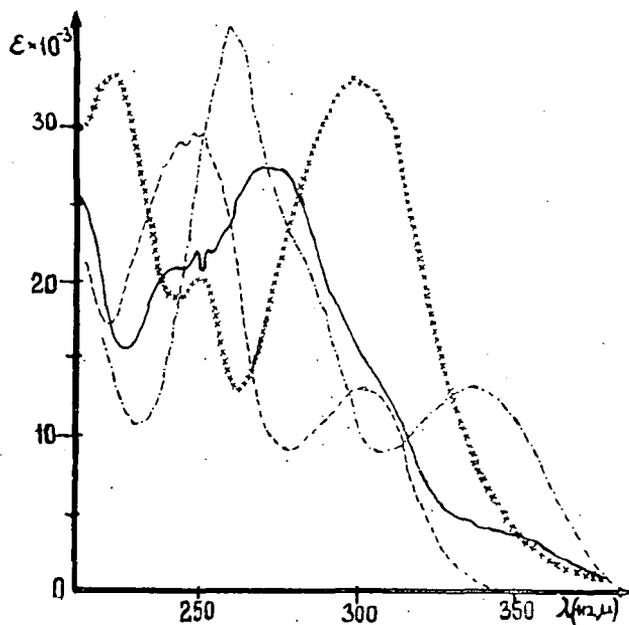


Fig. 9. Die Absorptionsspektren von 7-Oxy-4'-aminoisoflavon in Äthanol ———, in Äthanol 0,1 n HCl-Mischung (1:1) — — — und in 0,02 n  $C_3H_5ONa$  — · — · — bzw. das Absorptionsspektrum von 7-Oxy-4'-nitroisoflavon in Äthanol · × × ×

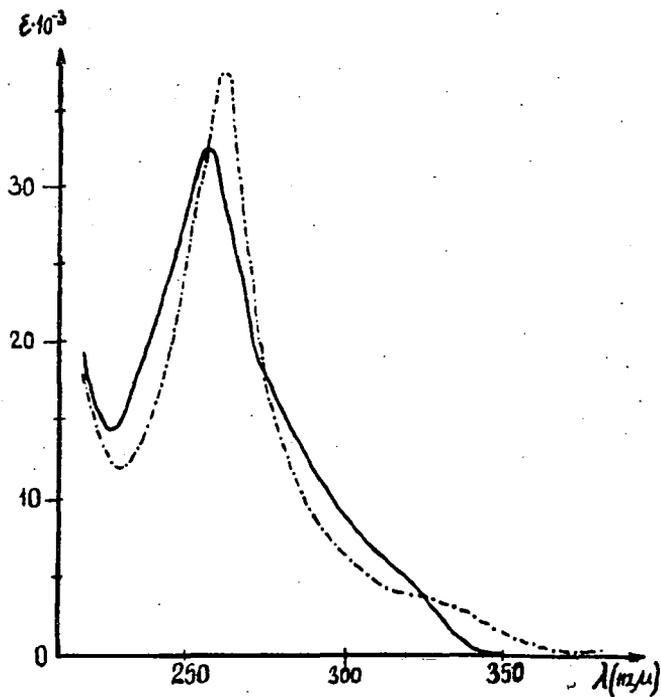


Fig. 10. Das Absorptionsspektrum von Trimethylgenistein ——— bzw. das von Genistein-7-methyläther (Prunetin) — · — · — beide in Äthanol

Tabelle II

## Die Wirkung der Substituenten auf das Absorptionsspektrum des Isoflavons

No	Der Name des Isoflavons	I. Bande				II. Bande			
		$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$	$I_{\max}$	$\Delta I$	$\lambda_{\max}$	$\Delta\lambda$	$I_{\max}$	$\Delta I$
1.	Isoflavon	308	—	6 900	—	245	—	27 400	—
2.	7-Oxy-isoflavon	302	-6	11 400	4 500	250	+5	27 400	0
3.	7-Methoxy-isoflavon	298	-10	11 120	4 220	250	+5	27 200	-200
4.	7,4'-Dioxy-isoflavon	303	-5	11 300	4 400	249,5	+4,5	26 800	-600
5.	7-Oxy-4'-methoxy-isoflavon	302,5	-5,5	12 200	5 300	250	+5	29 400	+2 000
6.	7-Methoxy-4'-oxy-isoflavon	296	-12	11 600	4 700	262	+17	26 200	-1 200
7.	7-Methoxy-4'-amino isoflavon	278	neue Bande	27 440	—	238	-7	18 800	-2 600
8.	7-Oxy-4'-amino-isoflavon	271	„ „	27 200	—	249	+4	21 800	-5 600
9.	5, 7, 4'-Trioxy-isoflavon	325 Infl.	—	4 600	—	262,5	+17,5	37 600	+10 200
10.	5-Oxy-7, 4'-dimethoxy-isoflavon	310 Infl.	—	4 380	—	261,0	+16	37 400	+10 000
11.	5, 7, 4'-Trimethoxy-isoflavon	—	—	—	—	257	+12	32 640	+5 240

$\Delta\lambda$  die Änderung der Lage des Absorptionsmaximums

$\Delta I$  die Änderung der Absorptionsintensität

} bezogen auf die Grundverbindung

Tabelle III

	$\lambda_{\max}$ Å	$\epsilon$
Genistein	2625	37 600 (Fig. 11.)
2-Methylgenistein	2575	33 740 [2]
2-Äthylgenistein	2580	32 582 [2]
2-Carboxygenistein	2610	27 275 (Fig. 11.)
2-Carbäthoxygenistein	2660	24 575 (Fig. 11.)

Nach BRADBURY und WHITE [2] heben die Substituenten des  $C_2$ -Atoms die Planarität des Ringsystems des Genisteins auf und verursachen "die sterische Verhinderung der Resonanz". Dieselbe Erscheinung kommt vor wie im Fall der Methyl-Substitution von 4-Dimethylaminostilben [5].

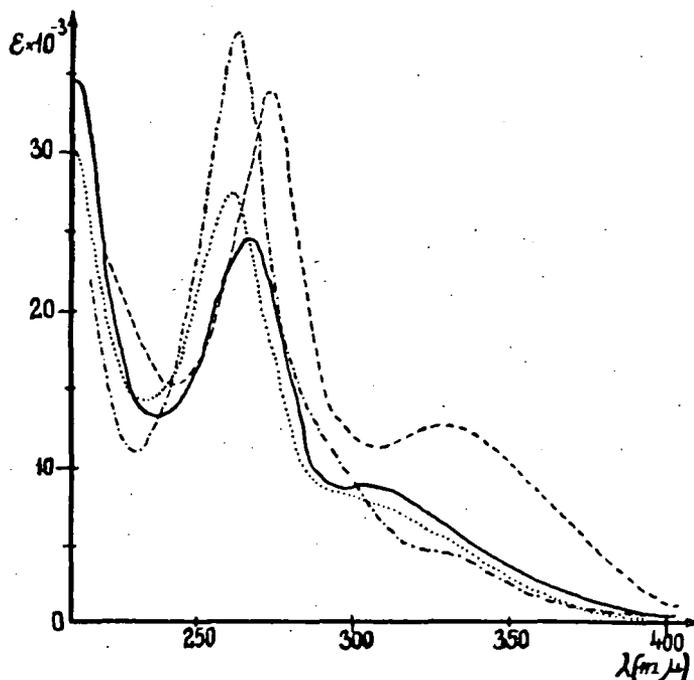


Fig. 11. Das Absorptionsspektrum von Genistein in Äthanol ———, von 2-Carbäthoxygenistein in Äthanol ———, von 2-Carboxygenistein in Äthanol ..... und von 2-Carboxygenistein in 0,01 n äthanolischem KOH — · — ·

Wir haben gesehen, daß die sich an verschiedenen Stellen knüpfenden verschiedenen Elektrondonor-Gruppen auf die Spektren abweichende Wirkungen ausüben. Noch differenzierter ist die Wirkung dann, wenn das Spektrum der in verschiedener Lage Hydroxyl-, beziehungsweise Amino-Gruppen enthaltenden Isoflavone in säurigen oder alkalischen Lösungsmitteln aufgenommen wird. Die im Spektrum eintreffende Abänderung zeigt dann noch

Tabelle IV

## Die Spektren der Oxyflavone in alkalischem Lösungsmittel

No	Der Name des Oxyflavons		I. Bande		$\Delta\lambda$	Neue Bande		II. Bande		$\Delta\lambda$	Die Nummer der Fig.
			in $C_2H_5OH$	in $C_2H_5ONa$		in $C_2H_5OH$	in $C_2H_5ONa$	in $C_2H_5OH$	in $C_2H_5ONa$		
1.	7-Oxy-isoflavin	$m\mu$ $\epsilon$	302 11 400	342,5 11 560	+40,5			250 27 400	267 32 600	+17,0	4-5
2.	7-Methoxy-isoflavin	$m\mu$ $\epsilon$	298 11 120	296 10 480	-2,0			250 27 200	249 24 200	-1,0	3
3.	7-Oxy-4'-methoxy-isoflavin	$m\mu$ $\epsilon$	302,5 12 200	342,0 14 900	+39,5			250 29 400	261 35 600	+11,0	6
4.	7, 4'-Dioxy-isoflavin	$m\mu$ $\epsilon$	303 11 300	335 14 300	+32,0		290 20 000	249,5 26 800	261 32 600	+11,5	6
5.	7-Methoxy-4'-oxy-isoflavin	$m\mu$ $\epsilon$	296 11 600	!* !			287 25 800	262 26 200	238 17 200	-22	7
6.	7-Oxy-4'-amino-isoflavin	$m\mu$ $\epsilon$	um 300 !* Infl.	337 13 100	+37	271 27 200	um 280 Infl.	249 21 800	260 36 200	+11	8
7.	7-Methoxy-4'-amino-isoflavin	$m\mu$ $\epsilon$	um 300 !* Inf.	um 300 !* Infl.		278 27 440	278 27 040	238 18 800	238 18 840	0	9
8.	5, 7, 4'-Trioxy-isoflavin	$m\mu$ $\epsilon$	325 Infl. 4 600	337 12 750	+12			262,5 37 600	276 33 400	+13,5	10
9.	Sophoricosid	$m\mu$ $\epsilon$	325 Infl. 142 400	335 10 200	+10			262,0 37 900	277 39 000		

!\* verschmolzen in der absteigenden Seite der neuen Bande

ausdrücklicher die Stelle der Substitution. In der Tabelle IV werden die Abänderungen des Spektrums der Hydroxyl- und Amino-Gruppe enthaltenden Isoflavone in  $5 \cdot 10^{-4}$  M Na-Äthylat enthaltender alkoholischer Lösung dargestellt.

In der Tabelle V wird die Änderung des Spektrums der auch die Aminogruppe enthaltenden Isoflavone, in 0,1 M HCl enthaltender Äthanol-Lösung dargestellt.

Tabelle V

Die Spektren der Aminoisoflavone in säurigem Lösungsmittel									
	Der Name des Aminoisoflavons	I. Bande		$\Delta\lambda$	Neue Bande		$\Delta\lambda$	II. Bande	
		in $C_2H_5OH$	in HCl gehaltendem $C_2H_5OH$		in $C_2H_5OH$	in HCl gehaltendem $C_2H_5OH$		in $C_2H_5OH$	in HCl gehaltendem $C_2H_5OH$
1.	7-Oxy-4'-NH <sub>2</sub> -isoflavon	!* Infl.	303 12 800		271 27 200	—		249 21 800	248 28 400
2.	7-Methoxy-4'-amino-isoflavon	!*	302 11 800		278 27 440	—		328 18 800	250 27 400

!\* verschmolzen in der absteigenden Seite der neuen Bande

Von den obigen Angaben ist es zu sehen, daß sich ein Zusammenhang zwischen den im Spektrum eintreffenden Änderungen und den strukturellen Änderungen aufweist. Die I. Bande verschiebt sich in Gegenwart von Na-Äthylat erst dann, wenn sich in der Lage 7 ( $C_7$ -Atom) eine freie Phenolhydroxylgruppe befindet. GleichermäÙen formt sich um 2750 Å erst dann eine neue Bande im alkalischen Lösungsmittel, beziehungsweise verschiebt sich die um 2500 Å auftretende Bande nach der längeren Wellenlänge dann, wenn in der Lage 4' ( $C_{4'}$ -Atom) eine freie phenolische Hydroxylgruppe zu finden ist, oder wenn ebenda eine NH<sub>2</sub>-Gruppe — deren elektrondonore Wirkung größer ist als die der OH-Gruppe — eingeführt wird. Wenn die Elektrondonor-Fähigkeit der NH<sub>2</sub>-Gruppe durch Salzbildung aufgehoben wird, wird auch das Spektrum das gleiche, wie das Spektrum einer an der  $C_{4'}$ -Stelle unsubstituierten Verbindung. Über die Wirkung auf das Spektrum der  $C_5$ -Hydroxylgruppe haben wir schon gesprochen. Weiterhin haben wir gesehen, daß die Gegenwart der auf dem  $C_7$ - und  $C_{4'}$ -Atom befindlichen substituierten oder freien Hydroxyl- und Aminogruppen, auf Grund des Spektrums leicht festzustellen ist. Also das Ultraviolettpektrum ist zur raschen Orientierung über die Substitutionsverhältnissen geeignet.

Jene Farbenreaktionen, die für die Isoflavone (für das Chromon-Skelett) charakteristisch sind, treten auch bei den Flavonen auf [6]. Die Flavone und Isoflavone sind also auf Grund der Farbenreaktionen nicht zu unterscheiden. Auf Grund des Spektrums geht die Unterscheidung sehr rasch.

Die Unterscheidungsmöglichkeit des Isoflavon- und Flavon-Skeletts voneinander, beziehungsweise von fremden Verbindungen kann noch erhöht werden, mit der Aufnahme der Spektren in cc.  $H_2SO_4$ -Alkohol. In der Tabelle VI werden einige Angaben mitgeteilt, durch welche die Unterschiede gezeigt werden.

Tabelle VI

Die Spektren der Isoflavone und Flavone in Äthanol-cc. $H_2SO_4$ -Mischung (1 : 1)							
No.	Der Name der Verbindung	I. Bande	$\log \epsilon_I$	II. Bande	$\log \epsilon_{II}$	III. Bande	$\log \epsilon_{III}$
1.	Flavon	350	4,496	278	3,978	256	4,196
2.	Isoflavon	340	3,645	307,5	3,798	246	4,475
3.	7-Oxy-isoflavon	350	3,974	317,5	3,968	252	4,474
4.	7-Methoxy-isoflavon	350	4,036	322	4,009	252	4,461
5.	5, 7, 4'-Trioxyflavon	404	4,358	300	3,792	266	4,146
6.	5, 7, 4'-Trioxy-isoflavon	—	—	—	—	266	4,540

Zur Erklärung des Spektrums versuchten wir auch die Zuordnung der Banden zu verrichten. Wir haben vorausgesetzt, daß in Molekül 3, eine über große Anregungswahrscheinlichkeit verfügende zusammengesetzte Chromophorgruppe zu finden sei (Fig. 12.), die zusammengesetzten Chromophorgruppen des Isoflavons.

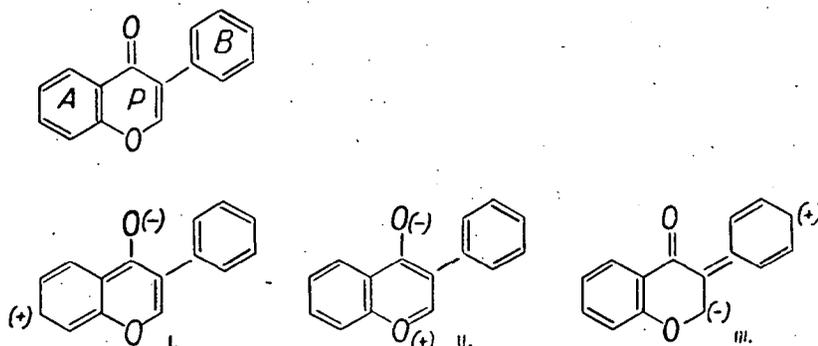


Fig. 12. Die zusammengesetzten Chromophorgruppen des Isoflavons

Das I. Chromophor entsteht durch die Konjugation des aromatischen Ringes "A" und der Carbonyl-Gruppe. Dieser Anregung haben wir die I. Bande zugeordnet. Die Zuordnung haben wir auf Grund bekannter Prinzipien damit begründet, daß wenn dieses zusammengesetzte Chromophor mit einer  $p$ -Elektronen enthaltenden auxochromen Gruppe in Para-Stellung mit der Carbonyl-Gruppe erweitert wird, dann nimmt die Extinktion der I. Bande in

großem Maße zu und wenn die auxochrome Wirkung des phenolischen Hydroxyls durch ionische Dissoziation (siehe die Spektrumaufnahme im Falle alkalischer Mittel) vermehrt wird, dann verschiebt sich die I. Bande stufenweise nach dem sichtbaren Bereich.

Der II. zusammengesetzten Chromophorgruppe haben wir die zweite Bande zugeordnet. Dies haben wir auf Grund des Vergleiches von Spektren der verschiedenen,  $\gamma$ -Pyronring enthaltenden Verbindungen getan. Die II. Bande ist im Fall des substituierten Isoflavons zusammengesetzt. Wahrscheinlich befindet sich an dieser Stelle die zur zweiten Anregung gehörende Bande des I. zusammengesetzten Chromophors, worauf aus der — bei Anwendung von alkalischen Mitteln — beobachtbaren, geringen Banderverschiebung zu folgern ist. Im Fall der Substitution des  $C_4$ -Atoms gliedert sich die II. Bande, von der Vermehrung der auxochromen Wirkung des Substituenten abhängig, immer mehr, und zerfällt sogar in zwei Teile. Auf Grund der Ergebnisse unserer Messungen haben wir die neue, um 2750 Å sich formende Bande dem III. zusammengesetzten Chromophor zugeordnet, das durch die Konjugation der doppelten Bindung des aromatischen "B" Rings und des  $\gamma$ -Pyronrings entsteht. (Siehe das Spektrum der  $C_4$ -Atom, Hydroxyl-, bzw. Aminogruppen enthaltenden Verbindungen.) Diese, um 2750 Å auftretende Bande formt sich nämlich erst dann, wenn sich auf der  $C_4$ -Stelle eine freie Hydroxyl-, bzw. Aminogruppe befindet.

Für organische Chemiker ist die spektroskopische Untersuchung der Isoflavon-Verbindungen ein sehr nützliches Hilfsmittel, das viel schneller zur Erkennung der Struktur führt, deshalb haben wir weniger die theoretischen Beziehungen des Spektrums, als die Nutzbarkeitsmöglichkeiten zur Aufklärung der Struktur untersucht. Die Spektrumangaben der verschiedenen Flavonoid- und Isoflavonoidverbindungen, die wir hier nur zu einem kleinen Teil darstellen konnten, verstärken unsere Voraussetzung, daß die spektroskopische Methode zur Entscheidung der in der Einleitung angegebenen Probleme geeignet ist. (Unsere Untersuchungen werden fortgesetzt.)

\* \* \*

Unsere Arbeit ist mit der Unterstützung der Ungarischen Wissenschaftlichen Akademie verrichtet worden, wofür wir auch hier vielen Dank aussprechen möchten.

#### Literatur

- [1] Varburton, V. K.: Quaterly Rewiews 67, (1954).
- [2] Bradbury, R. B., D. E. White: J. Chem. Soc. (London) 871 (1953).
- [3] Baker, W., J. B. Harborne, W. D. Ollis: J. Chem. Soc. (London) 1854 (1953).
- [4] Szabó, V., R. Bognár, M. Puskás: Acta Chim. Hung. 15, 103 (1958).
- [5] Beale, R. N., E. M. F. Roe: J. Am. Chem. Soc. 74, 2302 (1952).
- [6] Paech, K., M. V. Tracey: Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Bd. III. (Springer, 1955) S. 450.

# EXAMINATIONS ON THE SOLVENT EFFECT OF ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF AROMATIC AZOMETHINES CONTAINING OH—GROUP

By J. HÍRES and L. HACKL

Institute for General and Physical Chemistry, The University, Szeged

*To Professor Dr. Árpád Kiss on his 70<sup>th</sup> birthday*

*(Received December 15, 1959)*

In ultraviolet absorption spectrum of the aromatic azomethin derivatives containing OH-group in ortho- or para position on the aldehyde-ring, in ethanol, a band of low intensity appears between 400—450 m $\mu$  [1], [2]. In a previous paper we pointed out that this band can not be observed in solvents, the molecules of which contain no free electrons [3]. The aim of the present work was to investigate: what an effect the different solvents as well as the mixture of hexane-ethanol have on the absorption spectrum and to what an extent does it influence the intensity of the band appearing between 400—450 m $\mu$ .

In an earlier publication the absorption spectrum of N, N'-bis(salicylidene)ethylenediamine, N-salicylideneaniline and of N-salicylidenebenzylamine was determined in ethanol and hexane. It was stated that the band, observable in ethanol between 400—450 m $\mu$ ; does not appear in hexane in the absorption spectrum of these compounds. The intensity of this band was determined in such solvent mixture of hexane-ethanol wherein the concentration of ethanol changed. On the basis of the absorption curves the conclusion was drawn that an intermolecular hydrogen bonded complex is formed between the Schiff-basis present in solution and the molecules of the solvent. This assumption was based on, that the intensity of the band between 400—450 m $\mu$  increased if the concentration of the ethanol in the hexane-ethanol solvent mixture was increased. According to the data in the literature several authors proved that hydrogen bonded complex may be formed in a solvent if the solved molecule and the molecules of the solvent contain free electrons [4]—[7]. In their opinion an equilibrium is developed in the solution. The equilibrium constant can be calculated if the optical density is determined in the mixture of solvent containing also molecules with free electrons in different concentrations.

The concentration of ethanol in the solvents employed in the mixture of hexane-ethanol was higher than those used by earlier investigators. In our experiments the ethanol identical with the quantity of the solved Schiff-basis or its hundredfold quantity, produced no perceptible change of intensity.

## Discussion

The spectra were examined in a mixture of hexane-ethanol wherein the concentration of the ethanol was increased as follows: 2M, 4M, 6M, 8M, 10M, 12M and 17,2M (pure ethanol). The spectra were determined also in methanol, propanol, buthanol, dioxane and ethyl ether. Absorption spectra determined in the solvent mixture are shown in Figs. 1, 2, 3 and 4.

The increase of the intensity of the band between 400—450 m $\mu$  could be observed as the concentration of the ethanol was increased in the mixture of the solvent. In pure ethanol the intensity of the band reached a limit value, and the value of the molar extinction coefficient did not change even if the quantity of the measured Schiff-basis was in- or decreased.

Table 1

	Compounds	$\lambda$ m $\mu$	Conc. of ethanol in hexane-ethanol solvent							
			2 M	4 M	6 M	8 M	10 M	12 M	17,2 M	
1.	N-salicylidenebenzylamine	410	log $\epsilon$	1,70	2,05	2,24	2,36	2,47	2,56	2,67
			$\epsilon$	50,6	110,7	171,8	229,1	295,2	363,1	467,8
2.	N, N'-bis (salicylidene)-ethylene-diamine	408	log $\epsilon$	2,34	2,54	2,66	2,75	2,82	2,86	2,96
			$\epsilon$	221,3	351,6	457,1	566,2	654,6	729,5	924,7
3.	N-salicylidene-p-toluidine	436	log $\epsilon$	1,56	1,84	1,95	2,09	2,14	2,22	2,32
			$\epsilon$	36,3	69,3	89,5	121,6	140,3	168	198,6
4.	N-salicylidene-i. propylamine	404	log $\epsilon$	1,63	1,94	2,15	2,25	2,36	2,43	2,55
			$\epsilon$	42,8	87,1	141,3	176,2	228,2	269,2	353,2

The values of the molar extinction coefficient determined in the mixture of the solvents are shown in Table 1. If the log  $\epsilon$  values referring to the different concentrations of the ethanol, are compared with the logarithm of the concentration of the ethanol, a linear correlation can be noted (Fig. 5). On the basis of the figure the following correlation can be stated:

$$\log \epsilon = \log a + n \log [C_2H_5OH], \quad (1)$$

$$\epsilon = a[C_2H_5OH]^n. \quad (2)$$

In this formula the log  $\epsilon$  is the molar extinction coefficient determined in the mixture of the solvent,  $[C_2H_5OH]$  the concentration of the ethanol,  $a$  and  $n$  are constants depending upon the solved substance and the solvent. The slope of the plot  $n$ , and  $a$  a part of the log  $\epsilon$  axis can be determined (Table 1 and Fig. 5).

This proportional change in the band intensity depending on the ethanol concentration shows that in this case a process takes place in which the

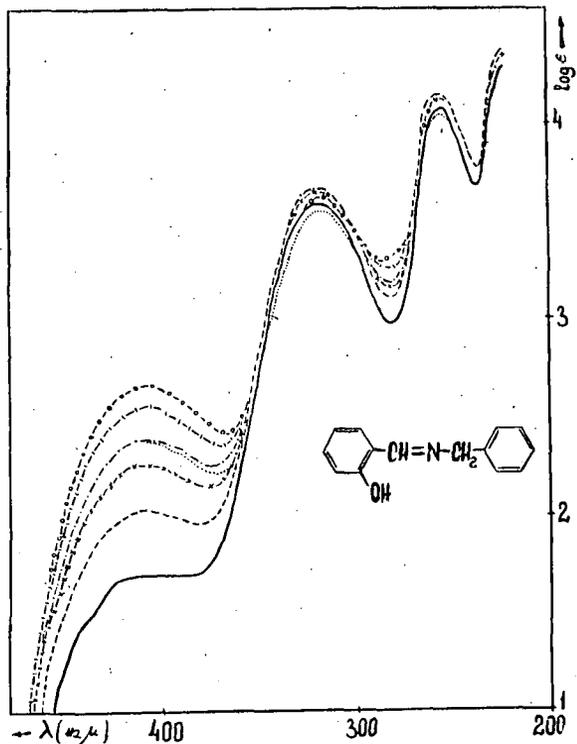


Fig. 1. The absorption spectrum of N-salicylidenebenzylamine in hexane-ethanol solvent mixture. Concentration of ethanol top to bottom: pure ethanol, 12 M, 10 M, 8 M, 6 M, 4 M, and 2 M.

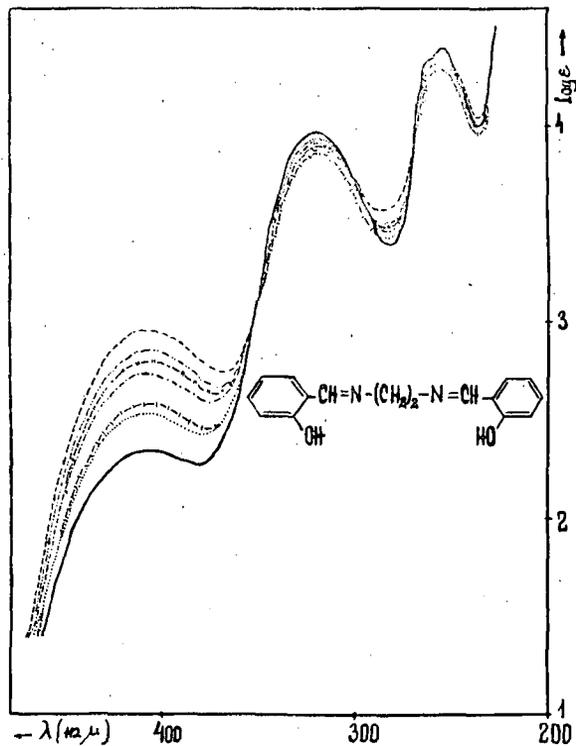


Fig. 2. The absorption spectrum of N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine in hexane-ethanol solvent mixture. Concentration of ethanol top to bottom: pure ethanol, 12 M, 10 M, 8 M, 6 M, 4 M, and 2 M.

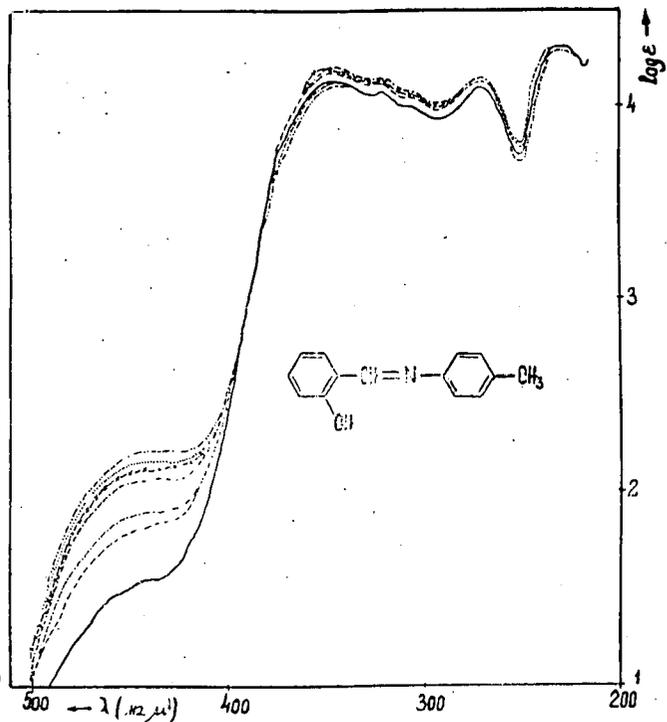


Fig. 3. The absorption spectrum of N-salicylidene-p-toluidine in hexane-ethanol solvent mixture. Concentration of ethanol top to bottom: pure ethanol, 12 M, 10 M, 8 M, 6 M, 4 M, and 2 M.

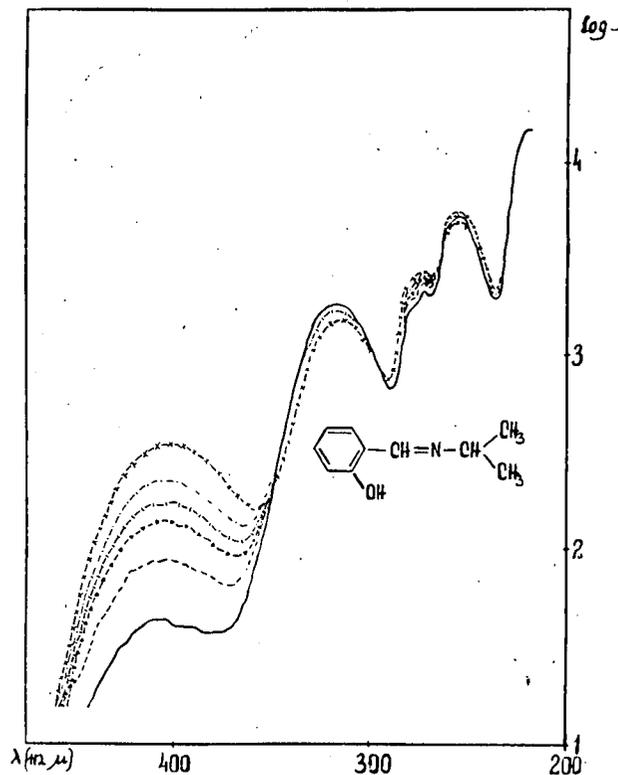


Fig. 4. The absorption spectrum of N-salicylidene-i-propylamine in hexane-ethanol solvent mixture. Concentration of ethanol top to bottom: pure ethanol, 12 M, 10 M, 8 M, 6 M, 4 M, and 2 M.

quantity of ethanol is significant. It is also probable that an equilibrium system develops since the absorption curves have almost identical points of intersection. In the case of determinations of absorption spectra the initial concentration of Schiff-bases was always the same. If the extinction determined in the solvent mixture is proportional to the concentration of associate produced then the equations 1 and 2 are similar to the adsorption isotherm. Therefore it is probable that in the solvent mixture hydrogen bonding associate is produced between the Schiff-base solved and the molecules of the solvent, in which the number of ethanol molecules changes depending on the ethanol

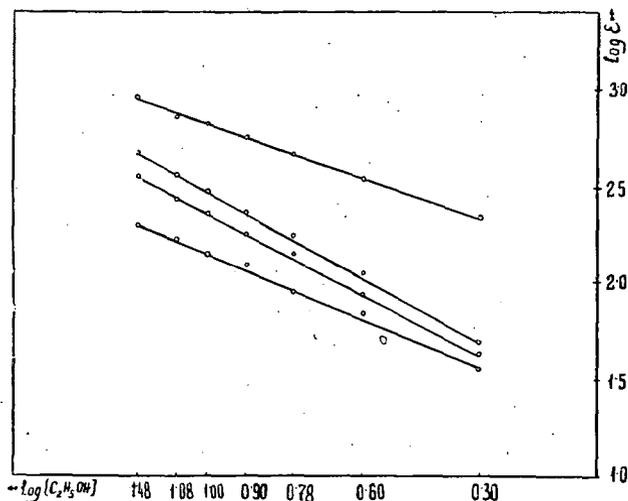


Fig. 5

concentration of the solvent mixture. The given equilibrium state can be reached in such manner too if the Schiff-base is dissolved first in ethanol and after this an appropriate quantity of hexane is added. By changing the quantity of ethanol in the solvent mixture the equilibrium optionally pushed.

At different ethanol concentration of the solvent mixture calculations were made in connection with the equilibrium constants. Considering the conditions and relations given by BABA and NAGAKURA [4], [6] the values of equilibrium constants are increasing, probably because at the formation of the associate one molecule Schiff-base reacts with  $m$  ethanol molecule.

In a given interval of the ethanol concentration of the solvent mixture (0,5M—6,0M) well agreeing equilibrium constants were gained on the base of the following considerations:



$$K = \frac{A[C_2H_5OH]_m}{[A][C_2H_5OH]^m} \quad (4)$$

If  $a$  is the initial concentration of the Schiff-base in the solvent mixture,  $C_{12}$  is the equilibrium concentration of the associate produced,  $b$  is the concentration of ethanol and supposed that  $C_{12} \ll b$ , then:

$$K = \frac{C_{12}}{(a - C_{12})b^m} \quad (5)$$

$$C_{12} = \frac{Kab^m}{1 + Kb^m} \quad (6)$$

Since the band intensity between 400–450  $m\mu$  in hexane is zero:

$$C_{12} = \frac{a\varepsilon}{\varepsilon_{12}} \quad (7)$$

In equation (7)  $\varepsilon$  and  $\varepsilon_{12}$  respectively are the molar extinction coefficients determined in the solvent mixture and in pure ethanol. On the base of (6) and (7) the value of  $K$  can be calculated:

$$K = \frac{\varepsilon}{(\varepsilon_{12} - \varepsilon)b^m} \quad (8)$$

Table 2

Conc. of EtOH	$C_{12}$	$a - C_{12}$	$\frac{C_{12}}{a - C_{12}}$	$K$
N-salicylidenebenzylamine				$m = 1,500$
2 molar	10,56	89,44	0,118	$4,44 \cdot 10^{-2}$
4 "	23,66	76,34	0,310	$4,16 \cdot 10^{-2}$
6 "	36,72	63,28	0,580	$4,48 \cdot 10^{-2}$
N, N'-bis (salicylidene)ethylenediamine				$m = 1,164$
2 molar	23,93	76,07	0,315	$1,40 \cdot 10^{-1}$
4 "	38,02	61,98	0,613	$1,22 \cdot 10^{-1}$
6 "	49,43	50,57	0,977	$1,21 \cdot 10^{-1}$
N-salicylidene-p-toluidine				$m = 1,120$
2 molar	18,27	81,73	0,224	$1,03 \cdot 10^{-1}$
4 "	34,89	65,11	0,536	$1,13 \cdot 10^{-1}$
6 "	45,06	54,94	0,820	$1,10 \cdot 10^{-1}$
N-salicylidene-i-propylamine				$m = 1,426$
2 molar	12,11	87,89	0,138	$5,13 \cdot 10^{-2}$
4 "	24,66	75,34	0,327	$4,53 \cdot 10^{-2}$
6 "	40,00	60,00	0,666	$3,19 \cdot 10^{-2}$
8 "	49,88	50,12	0,995	$5,13 \cdot 10^{-2}$

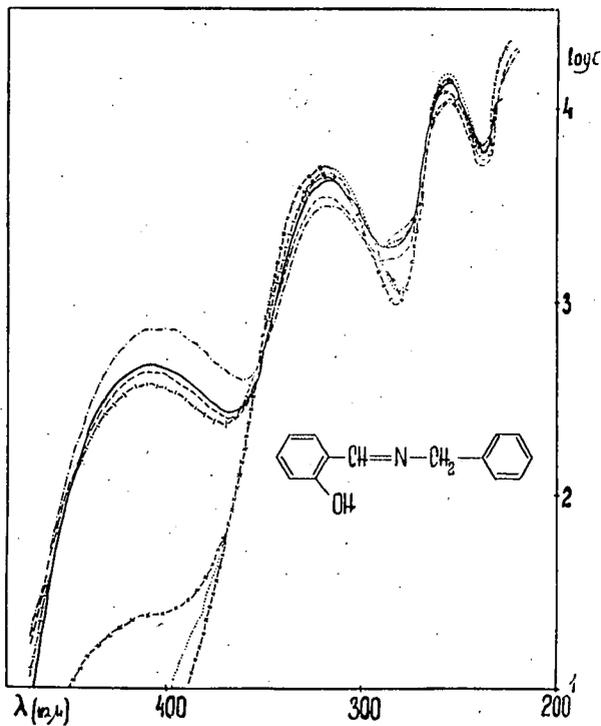


Fig. 6. The absorption spectrum of N-salicylidenebenzylamine in various solvents. The solvents top to bottom: methanol, ethanol, propanol, butanol, dioxane, ethyl ether and hexane.

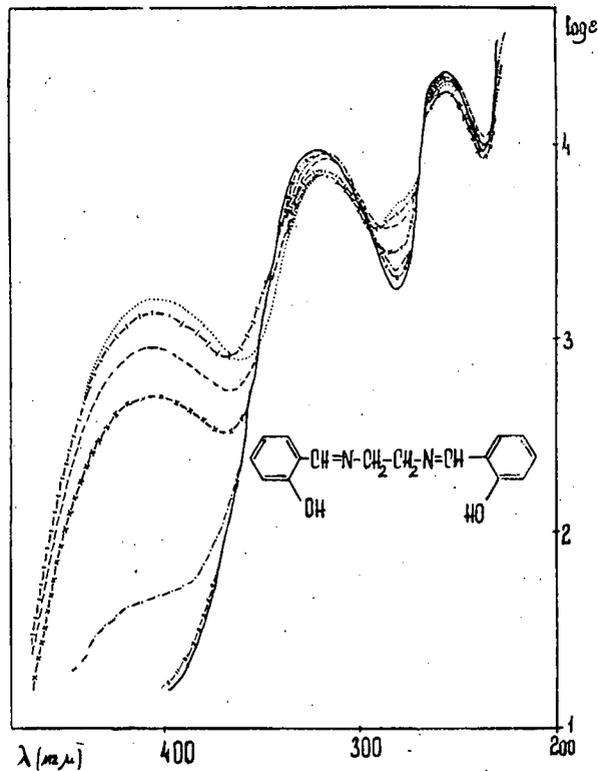


Fig. 7. The absorption spectrum of N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine in various solvents. The solvents top to bottom: methanol, ethanol, propanol, butanol, dioxane, ethyl ether and hexane.

The value of  $m$  in the equations was determined by plotting the logarithm of ethanol concentration of the solvent mixture against logarithm of concentration ratio of the associated ( $C_{12}$ ) and free ( $a-C_{12}$ ) Schiff-base molecules. A linear correlation was observed between 0,5M—6,0M ethanol concentration. The slope of the plot gives the values of  $m$ .

The values of constants calculated on the base of equation (8) are shown in Table 2.

Table 3

	Solvent	D	Fig. 6.	Fig. 7.
			log $\epsilon$ 410 m $\mu$	log $\epsilon$ 408 m $\mu$
1.	Methanol	31,2	2,86	3,21
2.	Ethanol	25,8	2,67	2,96
3.	Propanol	22,2	2,63	2,92
4.	Butanol	19,2	2,58	2,72
5.	Dioxane	3,0	1,37	1,67
6.	Ethyl Ether	4,4	—	—
7.	Hexane	2,0	—	—

The absorption spectra of the compounds were determined in methanol, propanol, butanol, dioxane and ethyl ether. On the base of the absorption spectra it is proved that, the change of the dielectric constant of the medium exerts a strong influence on the intensity of the 400—450 m $\mu$  band (Figs. 6, 7). The value of intensity of the band is relatively greatest in methanol — according to the medium having the greatest dielectric constant — the intensity is gradually decreased with decreasing of the dielectric constant of the solvent. On the base of data given in Table 3 established that the logarithm of extinction changed linearly with the dielectric constant.

### Experimental

The absorption spectra have been determined by Beckman DU spectrophotometer using cell-thickness  $d=1$  cm and  $d=0,1$  cm. The solvents were purified and dried by the usual methods.

*N-salicylidenebenzylamine*: Molar quantity of salicylaldehyde and benzylamine was mixed without solvent. On cooling the mixture yellowish-green crystals were precipitated. Crystallized from ethanol m. p.: 30—31°.

*N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine*: 2 mols salicylaldehyde and 1 mol ethylenediamine were mixed in ethanol. Shortly greenish-yellow crystals were precipitated. Crystallized from ethanol m. p.: 124,5°.

*N-salicylidene-p-toluidine*: Easily obtained from salicylaldehyde and p-toluidine in ethanol. Crystallized from ethanol m. p.: 99,5°.

*N-salicylidene-i.propylamine*: A mol quantity of i.propylamine is added to one mol salicylaldehyde on cooling. The water from the reaction mixture was removed with  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . After drying in vacuum it was distilled. b. p.:  $80^\circ/1-2$  mm.

#### References

- [1] Tsuchida, R., T. Tsumaki: Bull. Chem. Soc. Japan. **13**, 537 (1938).
- [2] Kiss, Á., G. Bácskai, E. Varga: Acta Chem. et Phys. Szeged. **1**, 155 (1943).
- [3] Hires, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged. **4**, 122 (1958).
- [4] Baba, H., S. Nagakura: J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **72**, 3 (1951).
- [5] Brealey, G. J., M. Kasha: J. Am. Chem. Soc. **77**, 4462 (1955).
- [6] Nagakura, S., H. Baba: J. Am. Chem. Soc. **74**, 5693 (1952).
- [7] Baba, H.: Bull. Chem. Soc. Japan. **31**, 169 (1958).

## BEITRÄGE ZUR FRAGE DER LICHTABSORPTION DES HYDRATIERTEN Pt—IONS

Von J. BALOG

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

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

*(Eingegangen am 15. Dezember 1959)*

Es wurde versucht, das hydratierte Pt(IV)-Ion aus  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  mittelst Fällung mit  $AgClO_4$  und mit  $Hg(ClO_4)_2$ , sowie durch Auflösung der Komplexe  $K_2[Pt(OH)_6] \cdot xH_2O$  und  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  in Perchlorsäure herzustellen. Zu diesem Zwecke wurden die Absorptionsspektren beider letzteren Verbindungen, die in Perchlorsäure verschiedener Konzentration aufgelöst waren, ausgemessen. Als eine annehmbare Bezugskurve kann das Absorptionsspektrum der in Perchlorsäure der Konzentration 5,972 Mol aufgelösten  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  angesehen werden.

### *Einleitung*

Mehrere Verfasser haben darauf hingewiesen, daß die Kenntnis des Absorptionsspektrums des hydratierten Metallions — als Bezugsspektrums — zur Erklärung der Lichtabsorption der Komplexe des betreffenden Metalls notwendig ist [1, 2]. Zu diesem Zweck haben aber die erwähnten Verfasser die Spektren der Chlorid-Salze ausgemessen. Es treten Schwierigkeiten bei Herstellung des hydratierten Pt-Ions auf, dessen Spektrum als Bezugsspektrum zur Erklärung der zahlreichen Versuchsdaten notwendig ist. In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungen des Verfassers über die Herstellung des hydratierten Pt-Ions besprochen.

### *Experimentelles*

Im allgemeinen kann die Herstellung des hydratierten Ions bei den Platinmetallen auf zwei Wegen durchgeführt werden:

a) Man löst den Metall in einer Säure oder in Königswasser auf und dann werden mehrfache Kristallisierungen unter Eindampfen in Perchlorsäure durchgeführt, oder

b) eine einfachere Verbindung des Metalls ( $MeO_n$ ) wird in Perchlorsäure aufgelöst und dann kristallisiert.

Man kann auch versuchen, die koordinierten Ionen eines Komplexes des Metalls mit Wassermolekeln auszutauschen.

Wird das metallische Platin in Königswasser aufgelöst, und die Lösung in Perchlorsäure wiederholt eingedampft, so erhält man einen rötlich braunen Niederschlag. Dieses Produkt ist  $Pt_2ClO_7 \cdot nH_2O$ , das in Wasser und Äthylalkohol unlösbar ist.

PROST [3] hat  $PtO_2$ -Hydrat in konzentrierter Perchlorsäure aufgelöst und ebenfalls einen rötlich braunen Niederschlag erhalten, dessen Analyse eine Verbindung der Zusammensetzung  $Pt_6ClO_9 \cdot 15H_2O$  ausgewiesen hat. Auch dieses Produkt ist in Wasser und Alkohol unlösbar. Die hier erwähnten Verfahren führen also nicht zur Herstellung des hydratierten Pt-Ions.

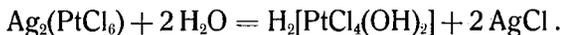
Als Komplex, scheint der leicht zugängliche Stoff  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung des hydratierten Ions zu sein. Zwei Möglichkeiten könnten auch hier als durchführbar angesehen werden:

- Die koordinierten Chloridionen mit Hilfe eines solchen Metalls auszufällen, der imstande ist, sie auch aus der Koordinationszone entfernen,
- das Perchlorat-Ion in einer solchen Menge zu verwenden, in der es die koordinierten Ionen aus ihren Stellen hinausdrängen kann.

Das Niederschlagen der Chlorid-Ionen mittelst  $AgClO_4$  erfolgt auch bei Erwärmung nicht, weil die folgende Reaktion — analog der Reaktion mit  $AgNO_3$  — vor sich geht [4]:



Nach längerer Zeit oder infolge eines Kochens verwandelt sich das Produkt, unter Aufnahme zweier Wassermolekeln:



Es könnte auch versucht werden, die Fällung mit Hilfe von  $Hg(ClO_4)_2$  durchzuführen. Man kann aber auf solche Weise die Ionen aus der Koordination ebenfalls nicht entfernen. Das auftretende Reaktionsprodukt ist nämlich  $Hg(PtCl_6)$ , das — wenn man es stehen läßt — sich in die Verbindungen  $PtCl_2$  und  $HgCl_2$  umwandelt. Wird das System erwärmt, so scheidet sich metallisches Platin aus.

Es gibt noch eine weitere Möglichkeit, man kann nämlich das Chlorid-Ion aus der Verbindung  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  mit Hilfe von Perchlorsäure verdrängen. Zwecks Untersuchung dieses Verfahrens wurden die Absorptionsspektren dieser Verbindung, in konzentrierter Salzsäure, in Wasser und in Perchlorsäure aufgelöst, ausgemessen. Im letzteren Falle — entsprechend der verwendeten Konzentration — stand die Menge des Perchlorat-Ions zu der des Chlorid-Ions (bezogen auf das Platin) im Verhältnis von sechs zu sechshundert. Ein so großer Überfluß der verwendeten Menge des Perchlorat-Ions scheint zur Entfernung des Chlorid-Ions geeignet zu sein. Die Resultate der diesbezüglichen Versuche sind in Fig. 1 zu sehen, wobei die Kurve 1 das Absorptionsspektrum der in Perchlorsäure der Konzentration von 5,972 Mol kalt aufgelösten Verbindung  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  zeigt. Die Lagen der gefundenen Banden sind mit denen der Banden des Spektrums der Lösung desselben Stoffes in cc. Salzsäure (Fig. 1, Kurve 2) identisch. In beiden Fällen findet man *b*-Banden bei 455 und 365  $m\mu$ . Der  $\log \epsilon$ -Wert verändert sich bei 455  $m\mu$  von 1,34 auf 1,66. Die Elektronenübersprungsbande des Chloro-

komplexes befindet sich bei  $263\text{ m}\mu$ ; diese Bande ist in dem aufgenommenen Spektrum nach dem Ultravioletten verschoben und in großem Maße breiter geworden. Ähnliches konnte auch bei der Aufnahme des Spektrums der in Wasser gelösten Verbindung  $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)6\text{H}_2\text{O}$  bezüglich der Lagen der Banden konstatiert werden (Fig. 1, Kurve 3). In diesem Falle trat aber eine kleine Höhenverminderung sowohl der Bande bei  $455\text{ m}\mu$  als auch der Elektronenübersprungsbande auf. Nachdem die Verbindung  $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)6\text{H}_2\text{O}$  in Perchlorsäure der Konzentration von  $5,972\text{ Mol}$  gekocht wurde, entstand eine Lösung, deren Absorptionsspektrum sich als eine strukturlose Resonanzkurve erwies.

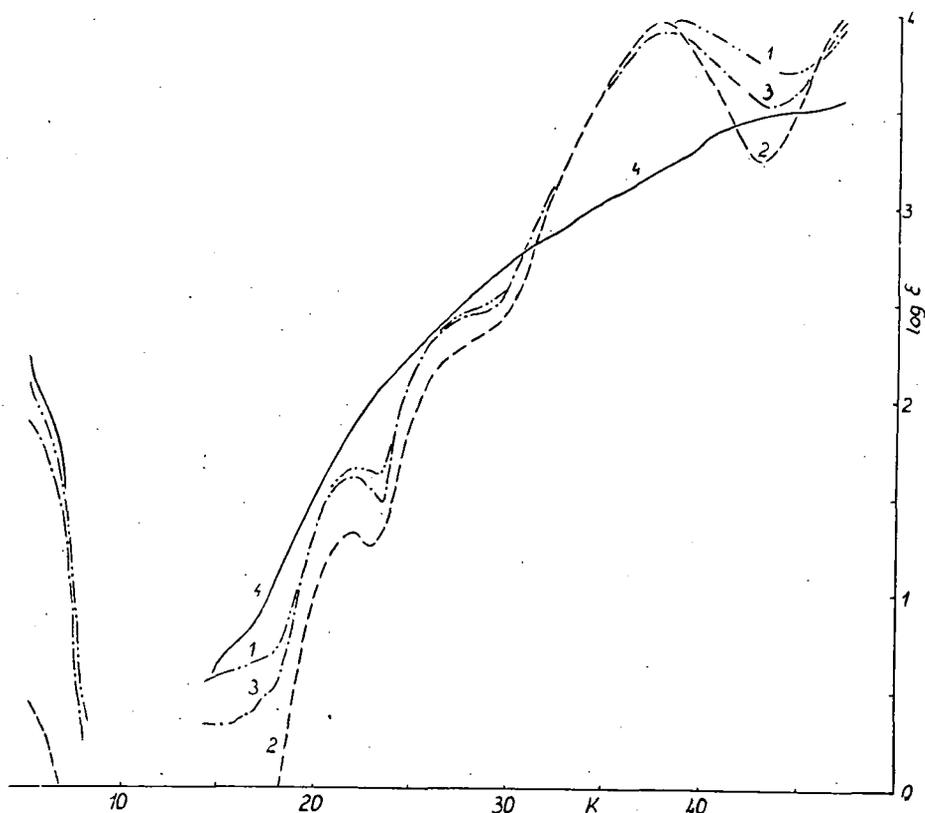


Fig. 1. Kurve 1.:  $\text{H}_2(\text{PtCl}_6)6\text{H}_2\text{O}$  in  $5,972\text{ m HClO}_4$ ; Kurve 2.: in  $11,14\text{ m HCl}$ ; Kurve 3.: im Wasser; Kurve 4.: gekocht in  $5,972\text{ m HClO}_4$ .

Dieses Resonanzspektrum kann wahrscheinlich als eine Folge des Auftretens eines Komplexes betrachtet werden, der Metallionen mit verschiedener Wertigkeit enthält.

Als geeignetes Ausgangsmaterial zur Herstellung hydratisierter Ionen, kann auch die Verbindung  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$  angesehen werden. Auf Grund dieser

Überlegung hat der Verfasser das Absorptionsspektrum der erwähnten Verbindung in Wasser und in Perchlorsäure ausgemessen. Im Falle der verwendeten Konzentration stand die Menge der OH-Ionen zu der der Perchlorat-Ionen im Verhältnis von sechs zu sechstausend. Diese Konzentration des Perchlorat-Ions scheint genügend zur Verdrängung der koordinierten Ionen zu sein. Die Versuchsergebnisse sind in Fig. 2 dargestellt. Die Kurve 1 zeigt das Absorptionsspektrum der in Wasser gelösten Verbindung  $K_2[Pt(OH)_6] \cdot x H_2O$ . Die zwei *b*-Banden sind bei 510 bzw. 390  $m\mu$  zu finden. Außer diesen erhalten wir auch zwei verschmolzene Interkombinationsbanden, deren Echtheit jedoch — mit Rücksicht ihrer Höhe — noch bestreitbar ist. Es tritt eine Bande auch bei 1600  $m\mu$  auf, deren Ursprung auf Grund der jetzigen Versuchsdaten noch nicht erklärt werden kann. Kurve 2 zeigt das Absorptionsspektrum der in kalter Perchlorsäure gelösten Verbindung. Im Sichtbaren und Ultravioletten tritt keine Bande auf, bei 1600  $m\mu$  findet man dagegen eine Bande, deren Ursprung noch ebenfalls ungeklärt ist. Ein beinahe identisches Spektrum erhält man, wenn die Verbindung in siedender Perchlorsäure aufgelöst wird (Fig. 2, Kurve 3). Bei Herstellung der letztgenannten Lösung konnte das Auftreten eines Niederschlages merklicher Menge beobachtet werden.

Die Kurve 4 in Fig. 2 stellt das Absorptionsspektrum von  $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$  dar, das als ein Bezugsspektrum betrachtet werden kann. In dieser Verbindung sind die Unterschalen im Falle einer kovalenten Bindung, entsprechend der Ausbildung der Molekelbahnen, in Oktaeder-Ordnung gefüllt und sie sind als abgeschlossen zu betrachten. Die Bindung in dem jetzt erwähnten Komplex stellt also im Vergleich zu den Verbindungen  $H_2(PtCl_6) \cdot 6 H_2O$  und  $K_2[Pt(OH)_6] \cdot x H_2O$  den entgegengesetzten Grenzfall dar.

### Theoretisches

Man soll bei den hydratierten Ionen mit  $d^6$ -Elektronen im Falle der Symmetrie  $O_h$  aus der Aufspaltung des Grundterms  $^3D$  eine *b*-Bande erhalten [5]. In den Spektren der Komplexe  $H_2(PtCl_6) \cdot 6 H_2O$  und  $K_2[Pt(OH)_6] \cdot x H_2O$ , die in Perchlorsäure verschiedener Konzentration gelöst wurden, traten immer mehrere *b*-Banden auf.

Bezüglich des Co(III)-Ions, das ebenfalls eine Elektronenkonfiguration  $d^6$  hat, führte ORGEL [6] Berechnungen durch und konstatierte, daß eine Möglichkeit der Termüberschneidung bei dem hydratierten Ion besteht. So soll der unterste Aufspaltungsunterterm des höher liegenden  $^1I$ -Terms unter die Aufspaltungsunterterme des Grundterms  $^5D$  des Gations kommen. Dieser Effekt kommt aber nur im Falle eines Kraftfeldes genügender Intensität vor. Wollen wir die Termüberschneidung — als eine Möglichkeit — auch in den höheren Perioden der Übergangselemente (in Ermangelung konkreter Berechnungen auf Grund der Analogie) in Betracht ziehen, so können die auftretenden Banden in den erwähnten Spektren des Pt(IV)-Ions erklärt werden. Somit sollen wir im Falle eines Termes  $^1I$  und der Symmetrie  $O_h$  zwei *b*-Banden erhalten, und diese Banden erscheinen in der Tat in den Absorptionsspektren. Im Falle des Komplexes  $H_2(PtCl_6) \cdot 6 H_2O$  liegen die

*b*-Banden bei 455 und 360  $m\mu$  und die letztere ist schon inflexionsartig, was auf den Anfang der Ausbildung der Elektronenübersprungsbande hinweist. Bei der Verbindung  $K_2[Pt(OH)_6] \cdot xH_2O$  sind schon die *b*-Banden nicht so gut ausgeprägt als bei dem vorigen Komplex, ihre Anwesenheit kann aber bei 510 und 390  $m\mu$  beobachtet werden.

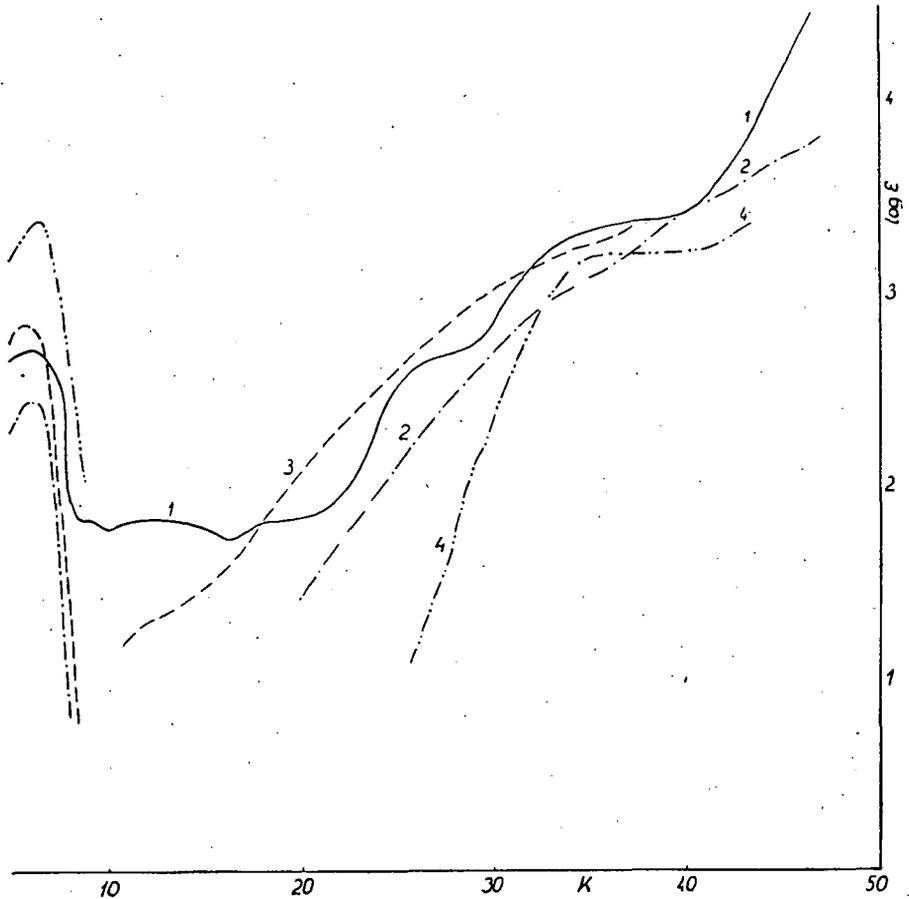


Fig. 2. Kurve 1.:  $K_2[Pt(OH)_6] \cdot xH_2O$  im Wasser; Kurve 2.: in 5,972 m  $HClO_4$ ; Kurve 3.: gekocht in 5,972 m  $HClO_4$ ; Kurve 4.:  $[Pt(NH_3)_6](SO_4)_2$  im Wasser.

In den Spektren beider Komplexe erhält man bei  $\log \epsilon = 3$  auch breite Elektronenübersprungsbanden.

Obwohl die Versuchsergebnisse die Herstellung des hydratisierten Ions von Pt(IV) nicht beweisen, doch kann das in 5,972 molarer Perchlorsäure ausgemessene Spektrum des Komplexes  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  als ein annehmbares Bezugsspektrum angesehen werden.

Bei den Versuchen dieser Arbeit wurde ein fabrikmäßiges Präparat p. a. des Komplexes  $H_2(PtCl_6) \cdot 6H_2O$  verwendet; die Verbindung  $K_2[Pt(OH)_6] \cdot xH_2O$  wurde nach der Arbeit [7] und die Verbindung  $[Pt(NH_3)_6](SO_4)_2$  nach der Methode von GILDENGERSCHEL [8] hergestellt.

Die Messungen wurden mit Hilfe eines Beckmanschen Quarz-Spektralphotometers DU, unter Anwendung von Küvetten der Dicke 10,00, 1,00 und 0,1 cm durchgeführt.

\* \* \*

Ich möchte Herrn Prof. DR. Á. KISS, der meine Arbeit leitete und förderte, meinen besten Dank aussprechen.

#### Literatur

- [1] Kiss, Á.: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közleményei **6**, 37 (1955), Acta Chim. Hung. **10**, 39 (1956).
- [2] Balog, J.: A  $d^6$  és  $d^8$  elektronú fémion-komplexek fényelnyeléséről. Inauguraldissertation (1959).
- [3] Prost, E.: Bull. Soc. Chim. **2**, 46, 157 (1886).
- [4] Ostwald, W.: Z. phys. Chem. **3**, 597 (1889).
- [5] Kiss, Á.: A Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közleményei **9**, 257 (1957), Acta Chim. Hung. **14**, 141 (1958).
- [6] Orgel, L. E.: J. Chem. Phys. **23**, 1004 (1955).
- [7] Brauer, G.: Handbuch der Präp. Anorg. Chem. Berlin, 1954.
- [8] Gildengerschel, H. I.: J. Prikl. Chimii Tom XXIII. **5**, 487 (1950).

## ABSORPTIONSSPEKTREN VON ANORGANISCHEN KOORDINATIONSKOMPLEXEN IV

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

Von M. BÁN 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 BÁN [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 aufgeföllten Molekularbahnen (bindende und nicht bindende Bahnen) zu den höheren, nicht aufgeföllten (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

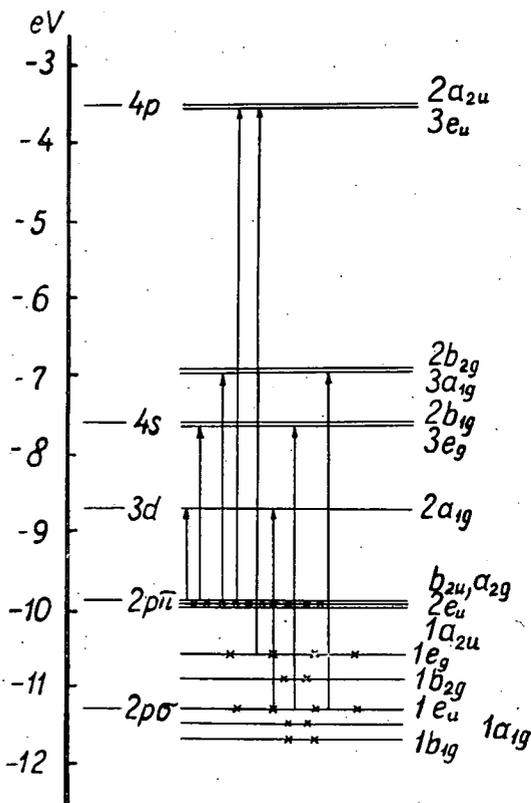


Fig. 1

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 Näherungscharakter, 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 Über-

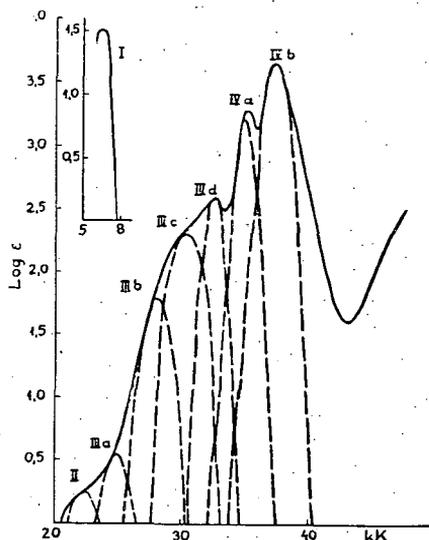


Fig. 2

gängen  ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g (1b_{2g})^{-1}(2e_g)$  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

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.

# ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА И ПРОДУКТОВ В ГЛИНОЗЕМНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

И. КОЧИШ и Л. ЗОМБОРИ

Исследовательский Институт Цветных Металлов ВНР

*Посвящается профессору А. Киш в связи с 70 летием со дня его рождения*

*(Поступило в редакцию 20 декабря 1959 г.)*

В ходе переработки бокситов в глиноземном производстве необходим постоянный контроль качества. В Исследовательском Институте Цветных Металлов ВНР на протяжении нескольких лет проводятся методические исследования по выработке методов спектрального анализа материалов глиноземного производства. В настоящей статье дана сводка результатов по исследованию боксита, красного шлама и глинозема [1, 3—6].

## Экспериментальные результаты

### А) Боксит

Исследование спектрального анализа бокситов было направлено на определение главных компонентов (Al, Si, Fe, Ti, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) с одной стороны, и примесей в следах, с другой. Метод определения главных компонентов был применен и для определения следов Mn и Mg ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ).

### а) Определение главных компонентов

Для обеспечения гомогенности экспериментальных образцов анализы были проведены по растворам. Тонко измельченный образец был вначале разложен гидроокисью калия, потом к солянокислому раствору расплава, в качестве внутреннего стандарта, был прибавлен раствор солей Co и Mo.

Прежние наши опыты были произведены по известному методу распыления (LUNDEGARDT, ERDEY—GEGUSS—KOC SIS), но затем, на основе наших опытов, был сконструирован распылитель нового вида. Условия распыления оказались наиболее благоприятными при капиллярности в 0,6 мм, и с давлением воздуха в 0,5 атм. В этом случае количество брызгов составляет 0,3 мл в минуту:

Для определения спектров абсорбции применены: спектрограф типа ИСП 22, дуговой и искровой возбудитель системы Тёрёк—Барабаш, а также

пластинки Агфа-Блау Экстрахарт при следующих условиях: время предварительного искрения 30 сек; экспозиция 60 сек; самоиндукция 0,8 мН, емкость 10 000 см, ширина щели 0,02 мм. При расчётах применена трансформация Сейдла.

Аналитические пары линий были:

Al	3082,2 Å/Мо	3112,1 Å
Si	2881,8 Å/Мо	2871,5 Å
Fe	2598,4 Å/Со	2587,2 Å
Ti	3242,0 Å/Со	3044,0 Å
Mn	2949,2 Å/Мо	2871,5 Å
Mg	2795,5 Å/Мо	2871,5 Å

Для устранения возможных ошибок рассеивания в каждом случае изготовлены параллельные снимки спектров. Содержание  $Al_2O_3$  в венгерском боксите составляет примерно 50 %, следовательно относительная ошибка спектрального анализа может показывать большое расхождение. Поэтому содержание  $Al_2O_3$  — с учётом определенных калильных потерь, с одной стороны, и компонентов, с другой, — определяется также методом расчёта разностей.

Таблица I

Образец	$Al_2O_3$ %		$SiO_2$ %		$Fe_2O_3$ %		$TiO_2$ %		$MgO$ %	
	М.	С.	М.	С.	М.	С.	М.	С.	М.	С.
805	53,00	52,80	4,76	4,90	20,40	20,35	2,20	2,30	0,10	0,10
685	50,16	49,75	4,40	4,50	20,60	20,50	2,30	2,30	0,08	0,08
679	50,28	49,89	4,70	4,70	21,20	21,00	2,00	2,30	0,07	0,08
929	51,46	50,87	5,90	5,80	19,30	20,10	2,40	2,70	0,12	0,08
178	51,08	50,20	4,88	4,90	21,18	21,20	2,10	2,10	—	0,09
902	52,91	52,85	5,56	5,60	20,80	20,60	2,20	2,20	0,11	0,10
956	50,77	50,41	5,55	5,60	21,16	21,20	2,20	2,10	0,12	0,10
977	53,25	53,43	6,80	6,50	20,92	20,60	2,30	2,20	0,10	0,12
921	51,65	51,95	4,68	4,70	19,75	20,20	2,10	2,40	0,10	0,10
901	51,73	50,89	3,81	3,90	20,87	21,30	2,30	2,50	0,10	0,08

Определение главных компонентов образцов боксита произведено и по классическому аналитическому методу для контроля результатов спектрального анализа. Результаты, полученные обоими методами, отмечены в таблице I.

#### б) Определение примесей в следах

Знание количества примесей, встречающихся в венгерских бокситах в следах, имеет большое значение и в практическом отношении. Следовательно, приходилось соответственно изменять уже известные спектрально-аналитические методы или разработать новые методы. Для определения

выше приведенных примесей, т. е. Zr, Ga, Be, Cr, Ni, V, Mn, Mo, Pb, Cu Co разработан подходящий и быстрый метод, детально опубликованный раньше [4, 5].

Для изготовления эталонов был изготовлен из химикалий искусственный боксит, соответственный общему составу венгерских бокситов, и к нему добавились определяемые компоненты. Определение Mo, V, Zr, Ga, Mg, Mn проводилось по раствору, а определение Be, Co, Ni, Pb, Cu, Cr — по порошку. При распределениях по порошку имеет очень важную роль соответствующая гомогенизация. Сравнительным элементом в общем применялся Co, а для Pb, Cu, Co — Ti. Экспериментальные условия отображены в таблице II.

Средние величины многих тысяч анализов показаны в таблице III.

### Б) Красный шлам

Анализ красных шламов производился таким же путем, как и анализ бокситов. Так как содержание  $Al_2O_3$  в красных шламах значительно меньше чем в бокситах, то и относительное расхождение из-за рассеивания может сказываться в существенно меньшей погрешности.

Результаты анализа красных шламов, в сравнении с исследованиями классическим путем, показаны в таблице IV.

### В) Глинозем

Несколько сообщений об определении примесей в глиноземе встречаются и в новейшей спецлитературе [7]. В нашем Институте в первую очередь произвелось спектрально-аналитическое определение Si, Fe, Ti, V. Исследования производились с помощью растворов, прессованных электродов и порошков. На основе опытов анализ порошков оказался наиболее пригодным, причем применяя дуговое возбуждение постоянного тока. С целью устранения вредного корундообразования образцы были смешаны с порошком угля. Нижний электрод был изготовлен так, чтобы необходимая температура была как можно раньше достигнута (рис. 1).

Электрод был включен катодом и сожжен постоянным током в 10 амп. до отмеченной пунктиром части в течении примерно 2—2,5 мин. При этом важно, чтобы расстояние электродов в 2 мм. осталось постоянным.

Основным материалом для сравнения был взят глинозем из Альмашфюзитё (венгерский глинозем), в который было внесено соответствующее количество железа и титана в форме раствора, а соответствующее количество  $SiO_2$  в виде порошка. Потом смесь была при  $110^\circ C$  высушена и в агатовой ступке гомогенизована. Подготовленный таким образом глинозем был смешан в пропорции 1:1 с спектральночистой угольной пылью. В качестве внутреннего стандарта была примечена соль кобальта. (1 г. глинозема плюс 1 г. спектральночистой угольной пыли плюс 0,020 г. соли Co).

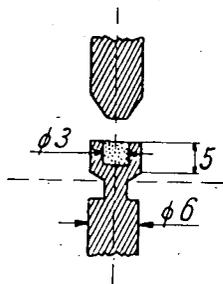


Рис. 1

Таблица II

Элемент	Сила тока амп.	Ширина щели мм.	Предв. дуга, сек.	Экспозиция сек.	Пара линий
V	5	0,02	15	3 × 45	V 3184,0/Co 3044,0 Å
Mo	5	0,02	15	3 × 45	Mo 2871,5/Co 2587,2 Å
Zr	3	0,02	15	4 × 60	Zr 3273,0/Co 3433,0 Å
Ga	3	0,02	15	3 × 50	Ga 4172,0/Mo 4232,6 Å
Be	3	0,01	—	30	Be 3130,4/Co 3044,0 Å
Cr	3	0,01	—	30	Cr 2677,2/Co 3044,0 Å
Ni	3	0,01	—	30	Ni 3003,0/Co 3044,0 Å
Pb	5	0,01	—	2 × 20	Pb 2833,1/Tl 2921,5 Å
Cu	5	0,01	—	2 × 20	Cu 3247,5/Tl 2921,5 Å
Co	5	0,01	—	2 × 20	Co 3044,0/Tl 2921,5 Å

Способ возбуждения: дуга переменного тока.

Пластика: Агфа—Блау—Зкстрагарт.

Таблица III

Элемент	%
V . . . . .	0,020 —0,100
Mo . . . . .	0,003 —0,100
Zr . . . . .	0,020 —0,070
Ga . . . . .	0,002 —0,005
Mg . . . . .	0,020 —0,200
Mn . . . . .	0,020 —0,300
Be . . . . .	0,001 —0,003
Cr . . . . .	0,010 —0,070
Ni . . . . .	0,001 —0,015
Pb . . . . .	0,0001—0,008
Cu . . . . .	0,0008—0,020
Co . . . . .	0,001 —0,020

Таблица IV

№ образца	SiO <sub>2</sub> %		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %		TiO <sub>2</sub> %	
	М	С	М	С	М	С	М	С
15	9,10	9,00	35,31	35,50	31,85	32,00	4,87	4,70
30	20,40	20,60	31,07	31,00	22,60	22,50	5,36	5,10
59	8,10	8,10	50,50	50,00	14,40	14,50	6,02	6,20
66	6,70	6,40	62,22	62,20	9,00	8,70	5,76	5,70

Пары линий оценки были следующие:

Fe 2598,3 Å/Co 2587,2 Å  
 Si 2514,3 Å/Co 2587,2 Å  
 Ti 3349,4 Å/Co 3354,3 Å  
 V 3184,0 Å/Co 3354,3 Å

В ходе опытов выяснилось, что содержание Fe в глиноземе из Аль-машфюзитё составляет 0,043 %, а содержание SiO в нём — 0,030 %, и содержание TiO<sub>2</sub> — 0,014 %.

Примеси изготовленных таким образом эталонов были следующие:

I. SiO<sub>2</sub> 0,030 %  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,043  
 TiO<sub>2</sub> 0,014  
 II. SiO<sub>2</sub> 0,050  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,061  
 TiO<sub>2</sub> 0,032  
 III. SiO<sub>2</sub> 0,080  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,043  
 TiO<sub>2</sub> 0,014

Ширина щели при съёмках была 0,015 мм. Сводные результаты, полученные спектральным анализом, с одной стороны, и контрольным классическим методом, с другой, показаны на таблице V.

Таблица V

№ образца	SiO <sub>2</sub> %		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %		TiO <sub>2</sub> %		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	
	Хим.	Спек.	Хим.	Спек.	Хим.	Спек.	Хим.	Спек.
27.	0,036	0,038	0,048	0,044	0,010	0,010	0,010	0,012
		0,036		0,048		0,009		0,010
		0,036		0,045		0,008		0,010
		0,037		0,048		0,011		0,013
28.	0,044	0,044	0,046	0,046	0,010	0,008	0,010	0,009
		0,045		0,046		0,007		0,010
		0,042		0,050		0,008		0,008
		0,046		0,046		0,008		0,009
29.	0,030	0,031	0,046	0,047	0,013	0,014	0,010	0,008
		0,030		0,043		0,011		0,007
		0,030		0,044		0,012		0,007
		0,030		0,043		0,012		0,007
30.	0,045	0,045	0,066	0,066	0,014	0,014	0,032	0,032
		0,048		0,066		0,014		0,032
		0,045		0,066		0,014		0,032
		0,044		0,066		0,013		0,032

По табличным данным может быть установлено, что спектрально-аналитический метод оказался как для определения главных компонентов, так и для обнаружения примесей надежным и быстрым.

#### Выводы

Для исследования исходного материала и продуктов глиноземного производства был разработан спектрально-аналитический метод. Методом спектрального анализа определены 1) главные компоненты Al, Si, Fe, Ti в бокситах и красных шламах, а также добавочные компоненты Mn, Mg, Zr, Ga, Be, Cr, Ni, V, Mo, Pb, Cu, Co, с одной стороны, и 2) компоненты Si, Fe, Ti, V, то есть количество их окислов, с другой.

#### Литература

- [1] Zombory L.: A timföld-alumíniumipar elemzési eljárásai (Műszaki K. K. Bp. 1955).
- [2] Kotsis T., Huber A.: Fémipari Kut. Int. Közleményei **1**, 144 (1956).  
Kotsis T.: Fémipari Kut. Int. Zárójelentés (1956).
- [3] Erdey I., E. Greguss, E. Kocsis: Acta Chim. Hung. **11**, 272 (1957).
- [4] Kotsis T.: Koh. Lapok **9**, 512 (1954).  
Kotsis T., Huber A.: Koh. Lapok **10**, 184 (1955).
- [5] Kotsis T., Huber A.: Fémipari Kut. Int. Közl. **1**, 139 (1956).  
Kotsis T., Huber A.: Fémipari Kut. Int. Zárójelentés (1956).
- [6] Papp E.: Fémipari Kut. Int. Közl. **2**, 64 (1958).
- [7] Voinovits, I. A., I. Vilnat: Bull. Soc. Franc. Ceram. **36**, 83 (1957).
- [8] Kotsis T., Zombory L.: Fémipari Kut. Int. Zárójelentés (1957).
- [9] Papp E., A. Héjja, J. Úveges: Acta Techn. Hung. **14**, 55 (1956).

# DER ZUSAMMENHANG ZWISCHEN DEM ABSORPTIONSSPEKTRUM DER AROMATISCHEN SCHWEFELVERBINDUNGEN UND DER ELEKTRONENSTRUKTUR DES SCHWEFELATOMS

Von Á. I. KISS

Institut für physikalische Chemie der Technischen Universität Budapest.

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

*(Eingegangen am 20 Dezember, 1959)*

Der Zweck dieser Untersuchungen ist festzustellen, wie auf die Elektronenstruktur des Schwefelatoms, besonders aber auf die Partizipierung der *d*-Bahnen an der Wechselwirkung unter Zugrundelegung des ultravioletten Spektrums der aromatischen Schwefelverbindungen gefolgert werden kann. Das ultraviolette Absorptionsspektrum der aromatischen Schwefelverbindungen läßt sich auf Grund der Mesomerwirkung nur mit Hilfe einer ergänzenden Annahme deuten.

Durch die Versuchsergebnisse, die mit verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden zu erreichen waren, wurde gleichlautend erwiesen, daß sich die Mesomerwirkung bei den Elementen der Gruppe VI. in der Reihenfolge  $O > S > Se$  ändert. Bei der Entfaltung der positiven M-Wirkung spielt neben der Elektronenbeweglichkeit der sterische Faktor, durch den die Ausbildung der Doppelbindung orientiert wird, eine Rolle. Die Überdeckung der Elektronenbahnen bei dem Zustandekommen der Bindung ist im Falle von Atomen mit größerem Halbmesser geringer, als im Falle von Atomen, die kleinere Halbmesser besitzen.

Auf Grund der Untersuchung der Absorptionsspektren ergibt sich für die Änderung der positiven M-Wirkung eine umgekehrte Reihenfolge. Um den bestehenden Widerspruch eliminieren zu können, muß vorausgesetzt werden, daß sich die Mesomerwirkung im angeregten Zustand in der Reihenfolge  $O < S < Se$  ändert. Im angeregten Zustand erfährt nämlich die *p*-Elektronenschale eine Dilatation, deshalb bestehen für die Entstehung der Doppelbindung, die zum Zustandekommen der positiven M-Wirkung erforderlich ist, günstige Bedingungen: zwischen den die Bindungen hervorrufenden Elektronenbahnen ist eine größere Überdeckung möglich, als im Grundzustand. Somit fällt der die Vergrößerung der Kovalenz hindernden Wirkung eine kleinere Rolle zu, daher wird die +M-Wirkung im angeregten Zustand beim Schwefelatom größer und die Reihenfolge wird umgekehrt sein, wie sie im Grundzustand war.

Diese Feststellung gilt für die Verbindungen von den Typen  $PhXH$ ,  $PhXR$  und  $PhXPh$  (wobei  $X = O, S, Se$  und  $R = \text{Alkylgruppen}$  sind) ebenso,

wie bei den O-, S-, und Se-Atome enthaltenden heterozyklischen Verbindungen.

Beim Schwefelatom hört die die Entstehung von Doppelbindungen hemmende Wirkung wahrscheinlich selbst im erregten Zustand nicht vollständig auf. Es kann wahrscheinlich diesem Umstand zuerkannt werden, daß die bathochrome Verschiebung der Bänder der Absorptionsspektren, trotzdem die Ionisationsenergien und die Elektronegativität die Reihenfolge von  $S < N < O$  aufweisen, allgemein die Reihenfolge von  $N > S > O$  bekundet.

Diese Reihenfolge ist bei den Spektren der monosubstituierten Benzol-derivate klar zu erkennen. Für Thiophenol wurde diese Frage durch ROBERTSON und MATSEN [1] mit Hilfe von Berechnungen, die mit dem Molekülbahnverfahren durchgeführt waren, untersucht. Sie weisen darauf hin, daß die richtige Reihenfolge der Spektrenänderungen nicht gegeben werden kann, wenn man lediglich die Ionisationsenergien berücksichtigt. Ihrer Meinung nach kann das regelwidrige Verhalten dem verhältnismäßig kleineren Resonanzintegral zwischen dem Benzolring und dem Substituent zugeschrieben werden, was mit einer geringeren Überdeckung zwischen den  $\pi$ -Elektronen von Ring und Substituent gleichbedeutend ist. Nachdem die Überdeckung kleiner ist, wird der Einfluß der beim Schwefelatom auftretenden niedrigen Ionisationsenergie durch sie beeinträchtigt. Deshalb wird durch die Verschiebung des Spektrums der erwartete Wert nicht erreicht, trotzdem die Überdeckung größer ist, als sie im Grundzustand war. Das gleiche gilt auch für die Verbindungen von den Typen PhXR und PhXPh.

Bei eingehenderen Prüfungen stellt sich heraus, daß sich im Spektrum der heterozyklischen Schwefelverbindungen eine größere Abweichung zeigt, als man erwartet: die Reihenfolge der Bandenverschiebung ist  $S > N > O$ . Die Reihenfolge der Bandenverschiebung ist diesmal mit der Reihenfolge der Änderung von Ionisationsenergien und Elektronegativität identisch.

Hierbei ist offensichtlich noch ein weiterer, die Anregung fördernder Faktor zu beachten. Es scheint so, daß durch diese Wirkung der die Entstehung der Doppelbindung hindernde Einfluß vollauf kompensiert wird. Man gewinnt den Eindruck, die Annahme ist auf der Hand liegend, daß bei heterozyklischen Schwefelverbindungen die Wechselwirkung  $2p_x - 3d_x$  eine Rolle spielt. Nachstehend soll diese Frage eingehend untersucht werden.

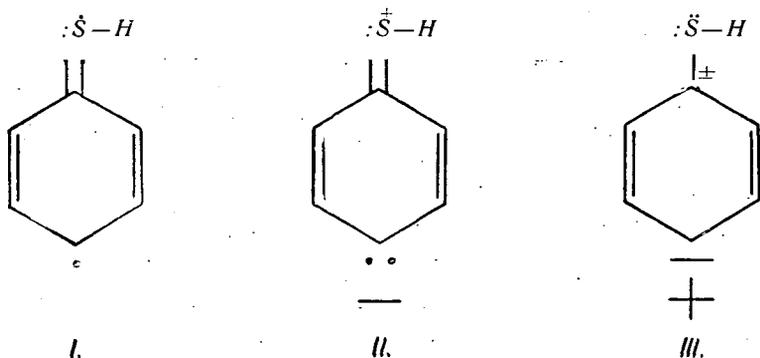
Die Wechselwirkung kann mit den  $3d$ -Bahnen des Schwefelatoms auf zweierlei Art zustandekommen:

1. Das  $3s$ -Elektron des Schwefelatoms erfährt eine Lockerung und übergeht in den  $3d$ -Zustand. 2. Die  $p$ -Elektronen des mit dem Schwefelatom verbundenen benachbarten Atoms übertreten auf die  $d$ -Bahn des Schwefelatoms. Es findet also entweder eine  $sd$ -, oder aber eine  $pd$ -Hybridisation statt.

Den hinsichtlich der Energiestufen der  $3d$ -Bahnen gemachten jüngsten Berechnungen gemäß findet der Elektronenübergang auf die  $3d$ -Bahn dann sicherlich statt, wenn mit dem Schwefelatom zumindest ein elektronegatives Atom, z. B. ein Halogen- oder ein Sauerstoffatom (2) verbunden ist. Hierdurch wird zur Lockerung des  $3s$ -Elektrons und zu seiner Überführung in den  $3d$ -Zustand erforderliche Energie verringert, oder die Entstehung einer



Die Spektren bestehen aus drei Bandensystemen. Die zwischen 260—290  $m\mu$  erscheinende Bande kann als ein Übergang angesprochen werden, dessen angeregter Zustand überwiegend einen homopolaren Charakter aufweist. Diese Bande entspricht der Bande, die dem Übergang  $A_{1g}-B_{2u}$  des Benzols zugeordnet ist. Das Bandensystem zwischen 230—260  $m\mu$  kann als ein konjugiertes System betrachtet werden, das aus den  $\pi$ -Elektronen des Benzolringes und aus den ungebundenen  $p$ -Elektronen des Schwefelatoms entstanden ist. Die zwischen 200 und 220  $m\mu$  liegende Bande entspricht einem Übergang in den dipolaren erregten Zustand von Typ  $N \rightarrow V$ . Durch die Mesomerstrukturen I., II. und III. werden die annähernden Darstellungen des angeregten Zustandes der vorstehenden drei Banden gegeben:



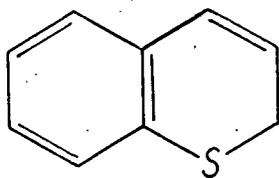
Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß bei den Verbindungen, in denen als Substituent Schwefelatom von der Wertigkeitszahl zwei enthalten ist, kein Beweis für eine Wechselwirkung mit den  $d$ -Bahnen existiert. Es kann aber die Frage gestellt werden, wie sich die Lage der Wechselwirkung mit den  $d$ -Bahnen bei den heterozyklischen Schwefelverbindungen verhält.

Bei der Deutung des aromatischen Charakters von Thiophen, der jenem von Benzol ähnlich ist, wurde von SCHOMAKER und PAULING [8] vorausgesetzt, daß sich zur tatsächlichen Struktur der Verbindung zum Teil (u. zw. bis zu etwa 10%) Grenzstrukturen hinzufügen, bei denen 10 Elektronen in der Valenzhülle des Schwefelatoms vorhanden sind. Dies bedeutet, daß die  $3d$ -Bahnen des Schwefelatoms im Grundzustand des Thiophens an der Ausgestaltung der Bindungen mitwirken. Diese Voraussetzung war auf der Hand liegend, weil beim Schwefelatom zwischen den Energien der  $3p$ - und  $3d$ -Bahnen nur ein geringfügiger Unterschied besteht.

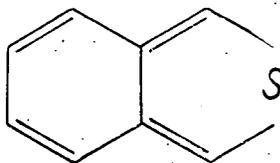
LONGUET—HIGGINS [9] berücksichtigte bei seiner mit Hilfe der Molekülbahnmethod durchgeführten Berechnung Grenzstrukturen, in denen das Schwefelatom ein Decett hat. Seiner Meinung nach sind beim Schwefel drei  $pd_z$ -Hybridbahnen möglich, unter diesen besitzen zwei so viel Energie, daß sie mit dem Kohlenstoffatom in eine Konjugation treten vermögen. Die Energie der dritten Hybridbahn ist viel zu groß, um im Grundzustand geladen sein zu können. Hieraus ergibt sich sogleich die Ähnlichkeit, die zwischen den im konjugierten System befindlichen  $-S-$  und  $-CH=CH-$  Gruppen

wahrgenommen werden kann. Mit Beachtung dieser Tatsachen kann er die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Thiophens erfolgreich deuten.

Zur Erklärung des Isothionaphthens (IV) hat man neuerlich Versuche [10] unternommen



Thionaphthen



Isothionaphthen

u. zw. auf Grund der Überlegungen, die sich auf das Thiophen bezogen haben. Die 10  $\pi$ -Elektronen des Moleküls wurden als ein System angenommen, das aus einem normalen Benzolring und aus einem mit diesem verbundenen (der vorstehenden Deutung entsprechenden) Thiophenring besteht. Man kennt lediglich die Methyl-derivate des Isothionaphthens. Deren Eigenschaften können auf diese Weise gut gedeutet werden.

Im Spektrum der heterozyklischen Schwefelverbindungen zeigt sich — den übrigen aromatischen schwefelhaltigen Verbindungen gegenübergestellt — eine relativ größere bathochrome Verschiebung, die zur Folge hat, daß die Reihenfolge der Verschiebung  $S > N > O$  ist, was einer Änderung der Elektronegativität entspricht. Dies gilt für die fünfgliedrigen Ringe ebenso, wie für die fänger-sechser orthokondensierten Verbindungen und für Verbindungen, die zwischen den beiden Benzolringen einen Fünfering enthalten. Im Spektrum der fünf-sechs-gliedrigen orthokondensierten Verbindungsgruppe sind die Werte der Absorptionsmaxima (in  $m\mu$ ) die folgenden:

Kumaron	273,5	244	206
Indol	283	269	216,5
Thionaphthen	289	260,5	226,5
Selenonaphthen	295,5	260	236
Benzoxazol	270	231	—
Benzimidazol	272,5	246,5	—
Benzthiazol	286,5	256	217

(Benzselenazol besitzt in der Literatur kein Spektrum. Die Angaben dieser Tabelle beziehen sich auf Äthylalkohollösungen.) Die gleiche Erfahrung kann nicht nur bei den Grundverbindungen, sondern auch bei deren Derivaten gemacht werden.

Zur Erklärung dieser Änderung resultiert die Annahme von selbst, daß die  $d$ -Bahnen bei den Schwefelverbindungen an der Konjugation teilnehmen. Sowohl beim Thionaphthen und Benzthiazol, als beim Thiophen fügen sich zum Grundzustand des Moleküls Grenzstrukturen hinzu, bei denen das Schwefelatom 10 Elektronen besitzt. Dadurch ändert sich der Energiegehalt



des Grundzustandes und somit vermindert sich die Energie der Anregung. Derselbe Prozeß stellt sich bei den entsprechenden Sauerstoff- und Stickstoffderivaten nicht ein.

Die auf das Schwefelatom bezogenen Feststellungen sind auch für Selenatome gültig. Bei den Verbindungen, die als Substituent ein Selenatom enthalten, kommt ebenfalls keine Wechselwirkung mit den *d*-Bahnen vor [11]. Dies wird durch die ultravioletten Spektren und die Dipolmomentangaben gleichlautend bewiesen. Im Falle von heterozyklischen Selenverbindungen ist eine Wechselwirkung mit den *d*-Bahnen ebenfalls wahrscheinlich, obgleich hierfür in der Literatur keine Angaben vorliegen.

Die zur Hebung des *s*-Elektrons auf die *d*-Bahn erforderliche Energie nimmt in der Reihenfolge  $S > Se > Te$  ab, ebenso, wie die Energie der *pd*-Hybridisation. Somit ist zu erwarten, daß diese Wechselwirkung bei den Selenverbindungen, analog wie beim Thiophen, u. zw. wahrscheinlich in noch gesteigertem Ausmaß, zustandekommt. Diese Auffassung wird durch die Spektralangaben, die der Tabelle entnommen werden können, bestätigt.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß man die bei den heterozyklischen Schwefel- und Selen-Verbindungen im Vergleich zu den substituierten aromatischen Verbindungen auftretenden größeren Spektrumänderungen unter Berücksichtigung der *pd*-Hybridisation deuten kann. Demnach kommen zum Grundzustand des Moleküls derartige Strukturen hinzu, bei denen dem Schwefelatom 10 Elektronen zugeordnet sind.

#### Literatur

- [1] Robertson, W. W., F. A. Matsen: J. Am. Chem. Soc. **72**, 5248 (1950).
- [2] Gillespie, R. J.: J. Chem. Soc. 1002 (1952).
- [3] Rothstein, E.: J. Chem. Soc. 3991 (1953).
- [4] Nicholson, D. C., E. Rothstein, R. W. Saville, R. Whiteley: J. Chem. Soc. 4019 (1953).
- [5] Bordwell, F. G., P. J. Boutan: J. Am. Chem. Soc. **78**, 854 (1956).
- [6] Mangini, A., R. Passerini: J. Phys. Radium **15**, 625 (1954);  
Experimentia **12**, 49 (1956); Gazzetta **84**, 606 (1954);  
A. Mangini: J. Chim. phys. **56**, 240 (1959).
- [7] Lumbroso, H., G. Dumas: Bull. Soc. Chim. France 651 (1955).
- [8] Schomaker, V., L. Pauling: J. Am. Chem. Soc. **61**, 1769 (1939).
- [9] Longuet-Higgins, H. C.: Trans. Faraday Soc. **45**, 173 (1949).
- [10] de Heer, J.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 4802 (1954).
- [11] Chierici, L., H. Lumbroso, R. Passerini: Bull. Soc. Chim. France 686 (1955).

## ÜBER DIE STRUKTUR DER URANYL—KOMPLEXE

J. SZÓKE

Zentralforschungsinstitut für Physik, Budapest

Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstag gewidmet

(Eingegangen am 20 Dezember, 1959)

Auf Grund der Analysen der Komplexe ist die Koordinationszahl des Uranyl-Ions wahrscheinlich 6. Die bidentaten Liganden mit einer negativen Ladung bilden mit zweiwertigen Metallionen ein Komplexanion mit  $[ML_3]$ -Zusammensetzung, wenn keine sterische Hinderung vorkommt. Die  $\beta$ -Diketon-Komplexe haben eine Zusammensetzung  $[ML_2 \cdot 2 H_2O]$ . Die Komplexverbindungen der bidentaten Schiff-Basen bilden eine amorphe Struktur. Sie haben wahrscheinlich eine polymere Formation. Ein geometrisches Modell für Uranyl-Ion ist das unregelmäßige Oktaeder, dessen Hauptachse mit der Uranyl-Hauptachse einen spitzen Winkel  $65^\circ 30'$  einschließt. Die wahrscheinliche Elektronenstruktur der Uranyl-Komplexe ist unseres Erachtens  $5f^4(uranyl)6d^27sp^3$ .

Das Uranyl-Ion ist auf Grund der Röntgenstrukturanalysen ein lineares Gebilde [1]. Seine komplexbildenden Eigenschaften werden in der letzten Zeit wegen seiner industriellen Wichtigkeit eingehend untersucht. Á. KISS und G. NYÍRI [2] haben die mit Salicylaldehyd Schiff-Basen gebildeten Uranyl-Komplexe untersucht und sie haben die Struktur der Spektren auf Grund der planar-quadratischen  $[ML_3]$ -Anordnung erklärt. Eine sehr wichtige komplexbildende Verbindungsgruppe ist das 8-Chinolinol (Oxin) und seine Derivate, die außer ihrer analytischen Wichtigkeit eine besondere Molekülstruktur haben [3—5]. Bei diesem Verbindungstyp, wegen der thermischen Umwandlung  $[ML_3] \rightarrow [ML_2] + L$ , ist die Struktur der Spektren mit der Annahme der planar-quadratischen Anordnung einheitlich zu erklären [6]. Neuere Anschauungen wurden durch die Arbeiten von BULLWINKEL und NOBLE [5] veröffentlicht. Sie stellten fest, daß die Liganden im Uranyloxinat gleichwertig sind: Sie nahmen [5—8] an, daß die sechs Bindungen um das Uranyl-Ion äquatorial planar-hexagonalisch liegen. Solche Verbindungen sind noch das Uranyl-xanthat [9], das Uranyldiäthyl-dithiocarbamat [9] und das Uranylkupferat [10]. Die  $\beta$ -Diketone bilden die dritte charakteristische Verbindungsgruppe. Ihre allgemeinen Summenformeln sind  $[ML_2 \cdot H_2O]$  und/oder  $[ML_2 \cdot 2H_2O]$ . Nach den Arbeiten von SACCONI und GIANNONI [15a] sind nicht nur die organischen Liganden, sondern auch die Wassermoleküle komplex gebunden.

JENSEN [19], HIBER und BRÜCK [20] sowie SACCONI und GIANNONI [15a] nahmen an, daß gewisse Uranyl-Komplexe polymere Gebilde mit vielkerniger Struktur sind.

## Experimenteller Teil

Namen, auf Grund der analytischen Ergebnisse aufgestellten Summenformeln und die mikroskopische Morphologie der dargestellten Komplexverbindungen sind in Tabelle I und II zusammengestellt. Die präparativ-chemischen Beschreibungen und die Analysen werden in folgenden Mitteilungen veröffentlicht.

Tabelle I

Verbindung	Summenformel	Morphologie
<i>β-Diketonen:</i>		
Uranyl-acetylacetonat . . . . .	$[ML_2 \cdot 1,5 H_2O]$	Kristallinisch
Uranyl-thenoyltrifluoracetonat . . . . .	$[ML_2 \cdot 1,5 H_2O]$	Kristallinisch
Uranyl-dibenzoylmethanat . . . . .	$[ML_2 \cdot 2,0 H_2O]$	Kristallinisch
<i>Oxin-Derivativen:</i>		
Uranyl-oxinat . . . . .	$H[ML_3] \cdot 2,0 H_2O$	Kristallinisch
Uranyl-5,7-dibromoxinat . . . . .	$H[ML_3] \cdot H_2O$	Kristallinisch
<i>Andere Verbindungen:</i>		
Uranyl-kupferrat . . . . .	$NH_4[ML_3]$	Kristallinisch
Uranyl-diäthylthiocarbamat . . . . .	$H[ML_3]$	Kristallinisch
<i>Schiff-Basen:</i>		
Uranyl-salicylaldehyd . . . . .	$[M_2L_3]$	Amorph
Uranyl-sal-o-phenylen-diimin . . . . .	$[MY_2 \cdot 2 H_2O]$	Kristallinisch
Uranyl-sal-p-aminophenolimin . . . . .	$[M_2L_3]$	Amorph
Uranyl-sal-m-aminophenol . . . . .	$[M_2L_3]$	Amorph
Uranyl-sal-o-oxy-anilin . . . . .	$[M_2L_3]$	Amorph
Uranyl-1,8-naphtylendiimin . . . . .	$[M_4Y_3]$	Amorph

L = bidentat Ligand

Y = tetradentat Ligand

sal = Salicylaldehyd

Tabelle II

Verbindung	Summenformel	Morphologie
<i>Pyridinkomplexe:</i>		
Uranyl-dibenzoylmethan-pyridin . . . . .	$[ML_2Py]$	Kristallinisch
Uranyl-acetylaceton-pyridin . . . . .	$[ML_2Py]$	Kristallinisch
Uranyl-thenoyltrifluoraceton-pyridin . . . . .	$[ML_2Py]$	Kristallinisch
<i>Pyridiniumsalzen:</i>		
Uranyl-kupferratpyridiniumsalz . . . . .	$[HPy]^+ [ML_3]^-$	Kristallinisch
Uranyl-oxinat-pyridiniumsalz . . . . .	$[HPy]^+ [ML_3]^-$	Kristallinisch
Uranyl-5,7-dibromoxinat-pyridiniumsalz . . . . .	$[HPy]^+ [ML_3]^-$	Kristallinisch
<i>Ausnahme:</i>		
Uranyl-diäthylthiocarbamat-pyridin . . . . .	$[ML_2Py_2]$	Kristallinisch

L = bidentat Ligand

Py = Pyridin

### Besprechungen der Versuchsergebnisse

Aus den Versuchsergebnissen kann festgestellt werden, daß das Uranyl-Ion im Falle des Oxins und dessen Derivaten mit drei bidentaten Liganden ein Komplexmolekül bildet. Die Liganden sind nach BULLWINKEL und NOBLE [5] miteinander gleichwertig. Diese Feststellung steht der Meinung von MOELLER und RAMANIAH [27] gegenüber, wonach das dritte sogenannte „extramol“-Ligand nur in kristallinischem Zustand vorkommt und seine Bindungsenergie von den Kristallgitterkräften gegeben wird. Beim Uranylkupferat und Uranyldiäthylthiocarbamat stimmt die Lage mit den beim Uranyloxinat erlangten Erfahrungen überein.

In mit den  $\beta$ -Diketonen gebildeten Komplexmolekülen verbindet sich das Uranyl-Ion mit zwei Liganden. Das Komplexmolekül enthält noch ein oder zwei Moleküle Wasser, nach SACCONI und GIANNONI [15a] in Komplexbindung. Komplexverbindungen mit kristallinischer Struktur bilden einkernige Komplexmoleküle von bestimmter Zusammensetzung.

Die mit den Schiff-Basen und Salicylaldehyd gebildeten Uranyl-Komplexe sind amorph. Ihre Analysen zeigen, daß es sich hier um mehrkernige oder polymere Formationen handelt. Eine Ausnahme ist der schön kristallisierende Komplex Uranyl-salicylaldehyd-o-phenylen-diimin, das mit Wasser ergänzt einen einkernigen Komplex bildet.

Das Pyridin kann in einem Komplexmolekül zweierlei Rollen spielen. Es bildet mit einem Komplexanion von einer negativen Ladung Pyridiniumsalze. So verhalten sich die Komplexe des Oxins und dessen Derivate und des Kupferferrons. In den Uranyl-Komplexen der bidentaten Liganden von neutralem Charakter tritt das Pyridinmolekül an die Stelle des Wassers. Also sind die mit Wasser und Pyridin gebildeten Komplexmoleküle von  $\beta$ -Diketonen gemischte Komplexe.

Eine besondere Umlagerung erfolgt beim Uranyldiäthylthiocarbamat bei Pyridin-Behandlung.



Um Wasser zu binden, gibt es zwei freie Plätze in den Aquokomplexen der  $\beta$ -Diketone. Diese sind auch teils oder ganz besetzt.

Auf Grund der Literatursdaten und eigener Untersuchungsergebnissen können wir mit sehr großer Wahrscheinlichkeit feststellen, daß die Koordinationszahl des Uranyl-Ions 6 ist. Wenn sterische Hinderung oder lose Bindungen keine Schwierigkeiten bereiten, kommen die Komplexe koordinativ gesättigt vor. Es ist sehr schwer eine Erklärung um die Polymerbildung der Schiff-Basen-Komplexe zu finden. Nach CONNICK und HUGUS [25] können wir annehmen, daß die Polymerbildung durch der *H*-Brücken zustande kommt. Die *H*-Brücken stammen wahrscheinlich aus dem partiellen Hydrolyse der Komplexe. Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

### Die wahrscheinliche Raumstruktur der Uranyl-Komplexe

Die bekannten geometrischen Gestalten der Sechser-Koordination sind das Oktaeder, das trigonale Prisma und die planar-hexagonale Struktur. Die Strukturen wie das Oktaeder und das trigonale Prisma können in diesem Fall nicht zustande kommen, denn die Uranyl-Sauerstoffe bilden sterische Hinderungen. Nach BULLWINKEL und NOBLE [5] besteht eine große Wahrscheinlichkeit dafür, daß diese geometrische Gestalt planar-hexagonalisch ist, die zur Uranyl-Achse senkrecht äquatoriell liegt. Im Falle des Uranyl-5,7-dibromoxinats würde eine knappe Atomanpassung ein Uranyl-Iondurchmesser von 10 Å bedeuten, was sehr unwahrscheinlich ist.

Die sechs äquivalenten Koordinationstellen können nur dann um das Uranyl-Ion zustande kommen, wenn die Kupplungsstellen an der von den Uranyl-Sauerstoffatome frei gelassenen Fläche sind. Bei der Ausbildung des Stereomodells soll man die röntgenometrischen ergebnisse von HORTON [10] berücksichtigen, wonach das Komplexmolekül sehr symmetrisch ist. Diese Bedingungen sind nur dann hinreichend, wenn die Kupplungsstellen um den

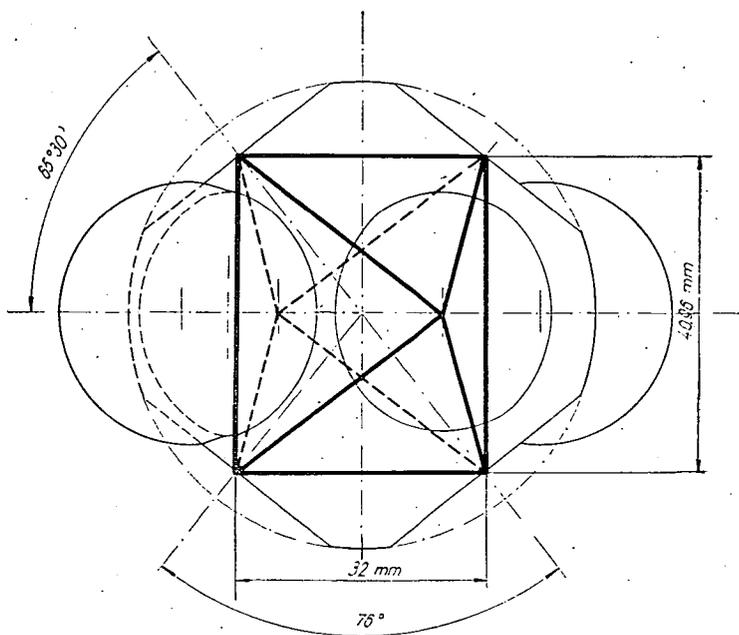


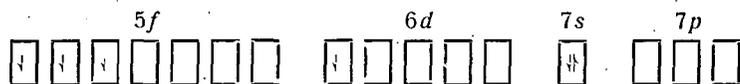
Fig. 1. Das Stereomodell des hexavalenten Uranyls zu den STUART-BRIGLEB-Kalotten. Der Große Kugel stellt das Uranatom dar. Die zwei symmetrischen, kleinen Kugel sind die Sauerstoffatome des Uranyls. Die Spitzen des dick gezogenen, unregelmäßigen Oktaeders bedeuten die Kupplungsstellen der Liganden. Der Winkel ist zwischen die Hauptachse des Uranyls und die Haupttasche des Oktaeders  $65^{\circ}30'$ . Der durch die Achsen des Oktaeders eingeschlossene Winkel ist  $76^{\circ}$ . Die Höhe des Oktaeders ist 32 mm. Die Distanz ist zwischen die nächsten Kupplungsstellen 40,96 mm. Der maximale Durchmesser des Uranyl-Modells (ohne Sauerstoff) ist 60 mm.

Uranyl-Äquator wie die Atome im Cyclohexan („Sesselform“) liegen. Diese geometrische Gestalt ist eigentlich ein unregelmäßiges Oktaeder, das mit der Torsion  $60^\circ$  eines trigonalen Prismas senkrecht auf die Längsachse zustande kommt. Wir haben auf Grund des minimalen Stellenbedarfes ein neues Metallmodell für das hexakovalenten Uranyl, dessen Abmessungen der Abbildungstext 1 enthält. (Siehe dort.) Die Richtigkeit der Daten des Modells wünschen wir durch die im Gange befindlichen Röntgenstrukturuntersuchungen zu kontrollieren.

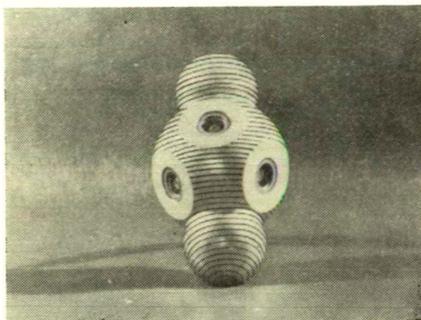
Unsere am Stereomodell gemachten Erfahrungen sind die folgenden: Nur verschiedene Kupplungsatome enthaltende bidentate Liganden bilden Komplexe von der Zusammensetzung  $[ML_3]$ . Die  $\beta$ -Diketone können nur Komplexe von der Zusammensetzung  $[ML_2]$  bilden, trotzdem die Ausbildung der  $[ML_3]$ -Struktur durch keine sterischen Hinderung gehemmt wird. (Man kann es an Modell aufbauen.) Wir meinen, daß die in den mit Sauerstoff gekuppelten Verbindungen freigehaltenen zwei Kupplungsstellen nur sehr lose weitere U—O Komplexbindungen zustande bringen können. (z. B. Wasserbindung.) In Lösung kann sich aber, besonders beim Ligandüberschuß, die Struktur  $[ML_3]$  ausbilden. Solche Erfahrungen hatten wir bei der Untersuchung der Komplexlösung des Uranylsalicylaldehyds [21]. Die Komplexstruktur  $[ML_2]$  kann auch das Wasser, das ein großes Dipolmoment hat, nur schwach binden. Die Bindung des ersten Pyridin Moleküls ist bei den gemischten Pyridin-Komplexen viel stabiler als das Wasser, aber es ist möglich, daß der Eintritt des zweiten Pyridin Moleküls räumlich gehemmt wird, besonders, wenn der maximale Durchmesser des Uranyl-Metall-Ions in der Wirklichkeit kleiner ist als der unseres Modells.

### Die wahrscheinliche Elektronenstruktur des Uranyl-Ions

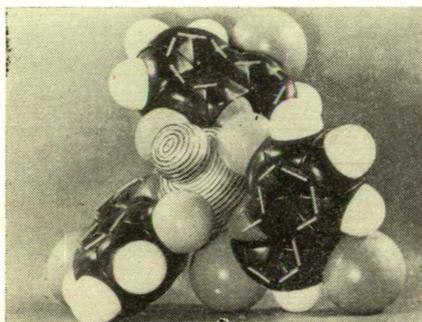
Die von SEABORG [26] empfohlene und allgemein angenommene Elektronenstruktur ist:



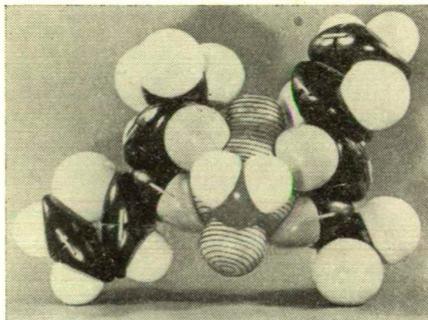
DAWSON [22] hält auf Grund seiner magnetischen Messungen die Struktur  $6d^4 7s^2$  für wahrscheinlicher. Nach unseren Voraussetzungen bildet sich die Uranylstruktur durch die Hybridisation  $6d \rightarrow 5f$ . Durch die Entfernung der  $7s$ -Elektronen kommt ein positives Ion mit zwei Ladungen zustande. Die Elektronenstruktur ist im Einklang mit den magnetischen Messungen von DAWSON [22], wonach das Uranyl-Ion kein magnetisches Moment hat. Die quantenmechanischen Rechnungen von EISENSTEIN [24] bilden den theoretischen Grund unserer Auffassung, denn nach ihm sind die  $5f$ -Elektronen ebenso bindungsfähig für homeopolare Bindung wie die  $d$ -Elektronen. Wir müssen aber hierbei die mit unserer Meinung in Widerspruch stehende Anschauung von GLUECKAUF und MCKAY [23] erwähnen; ihrer Meinung nach ist die Uranyl-Elektronenstruktur  $7s7p^3$ . Die wahrscheinliche Elektronenstruktur der koordinativ ge-



*Fig. 2.* Die Photokopie des Stereomodells des hexavalenten Uranyls zu den STUART—BRIEGLEB-Kalotten

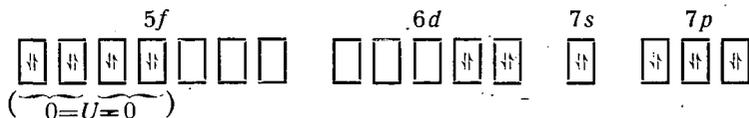


*Fig. 3.* Die Photokopie des Modells des Uranyl-5,7-dibromoxinat-Komplexes



*Fig. 4.* Die Photokopie des Modells des Uranyl-thenoyltrifluoroacetat-Komplexes

sättigten Uranyl-Komplexe ist unseres Erachtens folgende:



Diese Komplex-Elektronenstruktur  $d^2sp^3$  ist für eine symmetrische, hexakovalente Komplexstruktur charakteristisch.

Die Fotokopien der Stereomodelle einiger Uranylkomplexe sind in Figuren 2, 3 und 4 sichtbar.

\* \* \*

Das Metallmodell wurde von Herrn IVAN LANTOS geplant; für diese Arbeit möchte der Verfasser auch an dieser Stelle seinen besten Dank aussprechen.

### Literatur

[1] Zachariasen, W. H.: Acta Cryst. **7**, 795 (1954).  
 [2] Kiss, A., G. Nyiri: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 340 (1942).  
 [3] Hollingshead, R. G. W.: Oxin and its Derivates (Butterworth, London, 1956) Chap. I—IV.  
 [4] Ricci, J. E., F. J. Loprest: J. Am. Chem. Soc. **77**, 2119 (1955).  
 [5] Bullwinkel, E. P., P. Noble: J. Am. Chem. Soc. **80**, 2955 (1958).  
 [6] Császár, J.: Magy. Kém. Foly. **64**, 138 (1958).  
 [7] Wells, A. F.: Inorganic Chemistry (Oxford University Press, London, 1950), 2nd Ed.  
 [8] Seaborg, G. T., J. J. Katz: The Actinide Elements (McGraw—Hill, N. Y., 1954), Chap. 18.  
 [9] Zingaro, R. A.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 3568 (1956).  
 [10] Horton, W. S.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 897 (1956).  
 [11] Gilman, H. et al.: J. Am. Chem. Soc. **78**, 2790 (1956).  
 [12] Bryant, B. E., W. C. Fernelius, B. E. Douglas: J. Am. Chem. Soc. **75**, 3784 (1953).  
 [13] Bryant, B. E., W. C. Fernelius: J. A. Chem. Soc. **76**, 5351 (1954).  
 [14] Yoe, J. H., F. Will, R. A. Black: Anal. Chem. **25**, 1200 (1953).  
 [15] Sacconi, L., G. Giannoni: J. Chem. Soc. (London) **1954**, a) 2368, b) 2751.  
 [16] Ware, E.: U. S. Atomic Energy Comm. Doc. MDDC—1432.  
 [17] Biltz, W.: Z. anorg. allg. Chem. **40**, 221 (1904).  
 [18] Hager, K.: Z. anorg. allg. Chem. **162**, 85 (1927).  
 [19] Jensen, K. A.: Z. anorg. allg. Chem. **252**, 227 (1944).  
 [20] Hieber, W., R. Brück: Z. anorg. allg. Chem. **269**, 14 (1952).  
 [21] Eigene, unpublizierte Beobachtungen.  
 [22] Dawson, J. K.: Nucleonics, **10**, 39 (1952).  
 [23] Glueckauf, E., H. A. C. McKay: Nature, **165**, 594 (1950).  
 [24] Eisenstein J. C.: J. Chem. Phys. **25**, 142 (1956).  
 [25] Connick, R. E., Z. Z. Hugus: J. Am. Chem. Soc. **74**, 6012 (1952).  
 [26] Seaborg, G.: Nucleonics, **5**, No5. 16 (1949).  
 [27] Moeller, Th., M. V. Ramaniah: J. Am. Chem. Soc. **76**, 5251 (1954).

# BEITRAG ZU DEN METHODEN DER CHEMISCHEN STRUKTURFORSCHUNG UNTER ANWENDUNG VON REFLEXIONSSPEKTREN

Von E. PLŠKO

Institut der anorganischen Chemie der Slowakischen  
Akademie der Wissenschaften, Bratislava

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

*(Eingegangen am 15. Dezember 1959)*

Das Absorptionsspektrum von Nickel (II)-Verbindungen wurde infolge deren ausgeprägter Absorption in sichtbarem Gebiete schon von mehreren Autoren in fester Phase sowie auch in Lösungen untersucht [1—4]. Die von verschiedenen Autoren angegebenen Absorptionswerte, besonders was die feste Phase betrifft, sind ziemlich verschieden und in vielen Abhandlungen fehlt die Relation zwischen der Absorption von Nickel (II)-Ionen in der Lösung und von denen im kristallinen Zustande in Form von Salzen.

Aus diesen Gründen untersuchten wir in unserer Arbeit das Absorptionsspektrum von verschiedenen Nickel (II)-Verbindungen und auf Grund des Vergleiches desselben mit dem Spektrum der entsprechenden wäßrigen Lösungen, wurde die Ähnlichkeit der chemischen Konstitution von hydratisierten Nickel (II)-Ionen in kristallinem Zustande und in wäßriger Lösung bewertet.

Züchtung homogener, genügend großer, optisch reiner Kristalle, die zur Herstellung eines planparallelen Plättchens geeignet sind, an den die Absorptionsmessungen mit Hilfe üblicher photometrischer Methoden möglich wäre, ist bei manchen anorganischen Stoffen oft mit verschiedenen Schwierigkeiten verbunden. Aus diesen Gründen untersuchten wir die Absorption von kristallinen Proben mittels Messung ihrer Reflexion.

Die Reflexionsspektren sind aber, wie bekannt, mit den Absorptionsspektren nicht identisch, obwohl der Charakter des Verlaufes dieser Spektren ähnlich ist. Minima und Maxima sind bei Reflexionsspektren flacher und weniger ausgeprägt, als im Falle von Absorptionsspektren. Ein Zusammenhang zwischen diesen Spektren ist durch die KUBELKA—MUNK'sche Theorie [5] der diffusen Reflexion gegeben. Unter Verwendung dieser Theorie wurden die Absorptionswerte von Nickel (II)-Sulphat-Heptahydrat aus experimentell bestimmten Daten der Reflexion berechnet, da in diesem Falle das Reflexionsspektrum dem Absorptionsspektrum der wässrigen Lösung sehr ähnlich ist. Das auf diesem Wege berechnete Absorptionsspektrum von Nickel (II)-Ionen in kristallinem Zustande wurde mit der Absorption in wässriger Lösung verglichen.

*Methodische Grundlagen*

Die KUBELKA—MUNK'sche Theorie wurde für diffus reflektierende Stoffe d. h. für solche, die das LAMBERT'sche Cosinus-Gesetz erfüllen, ausgearbeitet. Außer der diffusen Reflexion existiert auch die Spiegelreflexion (Reguläre Reflexion), die besonders bei Stoffen mit größerem Absorptionskoeffizienten stattfindet. Bevor wir die erwähnte Methode zur Berechnung des Absorptionsspektrums verwenden, ist es notwendig durchzuprüfen, ob der durch das untersuchte Pulver regulär reflektierte Teil des Lichtes nicht zu hoch ist, da in diesem Falle die Resultate unzuverlässig sind.

Zusammenhang zwischen Absorption des diffus reflektierenden Stoffes und Intensität des durch diesen Stoff reflektierten Lichtes [6] ist auf folgende Weise zu bestimmen:

Man bestrahlt eine planparallele, absorbierende, auch zerstreue Schicht der Dicke  $x$  (Fig. 1) von links mit einer diffusen monochromatischen Strahlung deren Intensität gleich  $I_0$  ist. Betrachten wir die Ausbreitung dieses Lichtes in einer infinitesimalen Schicht  $dx$ , die parallel zur Oberfläche liegt. Die Strahlungsintensität des durch diese Schicht in ursprünglicher Richtung durchtretenden Lichtes sei mit  $I$ , die Strahlungsintensität des in entgegengesetzter Richtung reflektierten und zerstreuten Lichtes mit  $P$  bezeichnet. Im Einklang mit dem BOUGUER—LAMBERT'schem Gesetz wird in der Schicht  $dx$  ein Teil der Strahlung, der  $k \cdot I \cdot dx$  gleich ist, (wo  $k$  den Absorptionskoeffizienten des untersuchten Stoffes bedeutet) absorbiert.

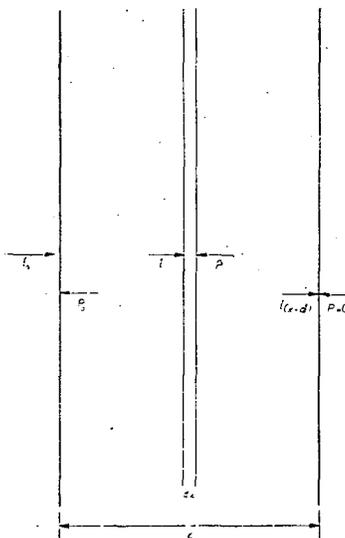


Fig. 1

Infolge der Streuung wird die Strahlungsintensität in der angegebenen Schicht um den Betrag  $s \cdot I \cdot dx$  (wo  $s$  den Streukoeffizienten bedeutet) vermindert. Das zerstreute Licht hat eine dem auffallenden Licht entgegengesetzte Richtung, d. h. von rechts nach links. Durch die Schicht  $dx$  geht aber von rechts noch das an weiteren Teilen des Plättchens zerstreute Licht durch. Intensität dieser Strahlung beträgt  $P$ .

Der Anteil  $s \cdot P \cdot dx$  wird weiter in der Schicht  $dx$  in die ursprüngliche Richtung zerstreut.

Die gesamte Intensitätsänderung  $dI$  der Strahlung im Schichtelement  $dx$  wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$dI = -k \cdot I \cdot dx - s \cdot I \cdot dx + s \cdot P \cdot dx \tag{1}$$

oder auch in Form:

$$\frac{dI}{dx} = -(k + s) \cdot I + s \cdot P. \tag{2}$$

In ähnlicher Weise kann man beweisen, dass die Intensitätsabnahme des von rechts eintretenden Lichtes ( $dP$ ) die folgende Gleichung erfüllt:

$$\frac{dP}{dx} = (k + s) \cdot P - s \cdot I. \quad (3)$$

Die Gleichungen (2) und (3) sind simultane Differentialgleichungen, die den Absorptions — und Streuvorgang in dem untersuchten Plättchen beschreiben.

Durch Integration dieser Gleichungen unter den Randbedingungen

$$x = 0 \quad I = I_0 \quad P = P_0 \quad (4)$$

$$x = \infty \quad I = 0 \quad P = 0 \quad (5)$$

wird das Verhältnis von Absorptionskoeffizient zu Streukoeffizient ( $k/s$ ) des untersuchten Stoffes als eine Funktion der Intensität des bestrahlenden Lichtes ( $I_0$ ) und der Intensität des von einer unendlich dicken Schicht reflektierten Lichtes ( $P_0$ ) bestimmt.

Auf Grund der bei einzelnen Wellenzahlen experimentell bestimmten Werte der Reflexion

$$R = \frac{P_0}{I_0} \quad (6)$$

ist es möglich, mit Hilfe der Lösung von Gleichungen (2) (3) das Verhältnis von Absorptionskoeffizient zu Streukoeffizient als eine Funktion von  $R$ , die in der Literatur einfach  $f(R)$  bezeichnet wird, zu berechnen.

Die Endformel dieser Berechnung lautet:

$$f(R) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (7)$$

wo  $R_\infty$  die absolute Reflexion einer unendlich dicken Schicht bedeutet.

In der Praxis genügt eine Schichtdicke von 1-2 mm, was im Vergleich mit den benutzten Wellenlängen eine praktisch unendliche Schichtdicke repräsentiert.

Die Abhängigkeit des Streukoeffizienten von der Wellenlänge ist besonders mit der Korngröße der Probe im Zusammenhang. Wenn die Korngröße des untersuchten Stoffes im Vergleich mit der benutzten Wellenlänge klein und der Abstand der streuenden Teilchen bei völlig ungeordneter Verteilung groß ist, findet eine klassische RAYLEIGH-Streuung statt. In diesem Falle ist der Streukoeffizient eine Funktion von  $\lambda^{-4}$ .

Mit steigender Größe der Teilchen nimmt der Exponent von  $\lambda$  ab, bis bei mehrfachem Durchmesser der Teilchen gegen die Wellenlänge des Lichtes, der Streukoeffizient von der Wellenlänge unabhängig wird. Im Falle des weiteren Anwachsens der Teilchengröße wächst der reguläre Anteil des an der Teilchenoberfläche reflektierten Lichtes.

Es ist deshalb zweckmäßig mit Pulvern deren Korngröße überwiegend im Bereiche 1—10  $\mu$  liegt, zu arbeiten.

### Experimenteller Teil

Alle benutzten Proben wurden aus Reagenten analytischer Reinheit hergestellt. Die Zusammensetzung kristallischer Hydrate wurde in Bezug auf Nickel und Sulphate gravimetrisch, auf Chloride potentiometrisch bestimmt.

Die Reflexionsspektren der untersuchten Stoffe wurden mit Hilfe einer selbstgebauten photoelektrischen Meßeinrichtung, deren Schema auf Fig. 2

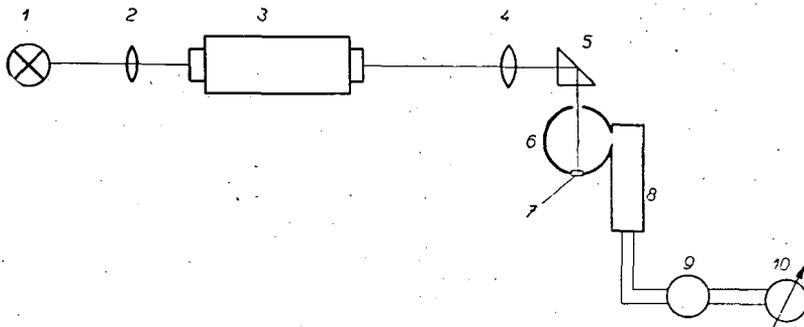


Fig. 2

dargestellt ist, gemessen. Der Faden der Glühlampe (1) wird durch ein optisches System (2) an den Spalt eines Zeiss'schen Spiegelmonochromators (3) abgebildet. Mit Hilfe der Linse (4) wird nach dem Durchgang durch ein Totalreflexionsprisma (5) die Abbildung des Monochromatorsaustrittsspaltens an der Probenoberfläche (7) erzeugt. Die Probe befindet sich in der Ulbricht'schen Integrationskugel (6), die innen mit einem MgO Belag versehen ist.

Als Strahlungsdetektor (8) im Spektralbereich von 350—620  $m\mu$  wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher FEU-17 verwendet (800 V). Im Spektralbereich 620—1100  $m\mu$  wurde der Sekundärelektronenvervielfacher M 12 Q verwendet (1300 V).

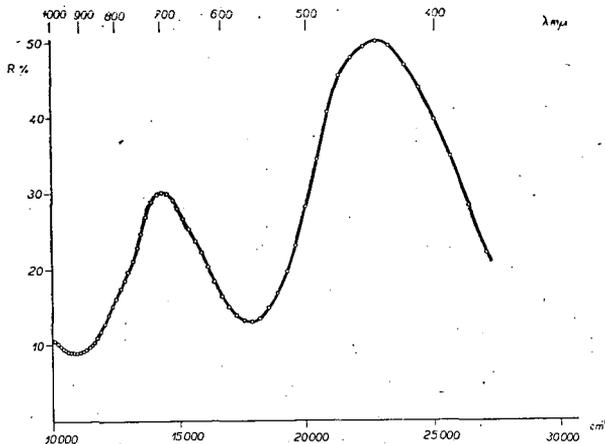


Fig. 3

Für Photostrommessungen diente ein Skalengalvanometer (10) (Empfindlichkeit  $8 \cdot 10^{-10}$  A/Skt.) in Schaltung mit einem Ayrton—Schunt (9).

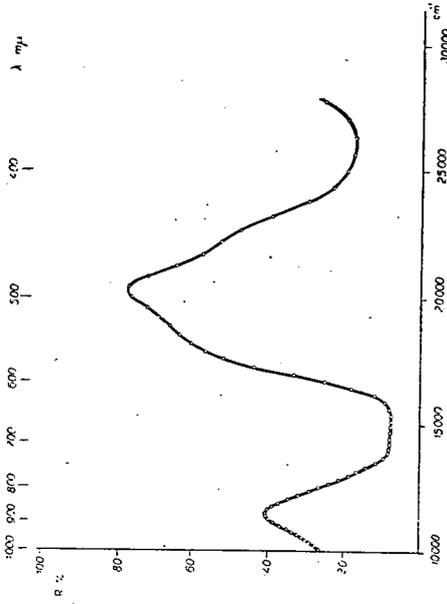


Fig. 6

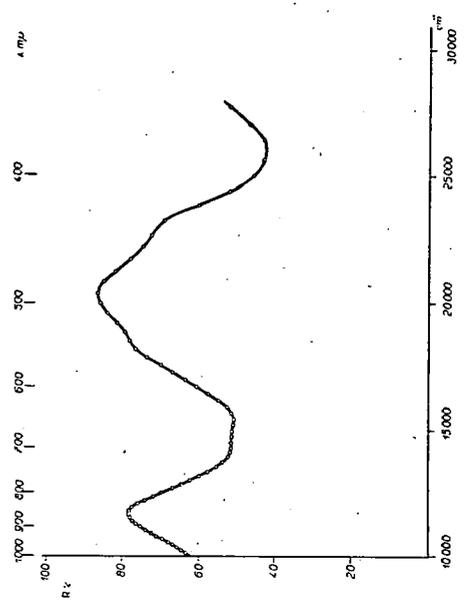


Fig. 7

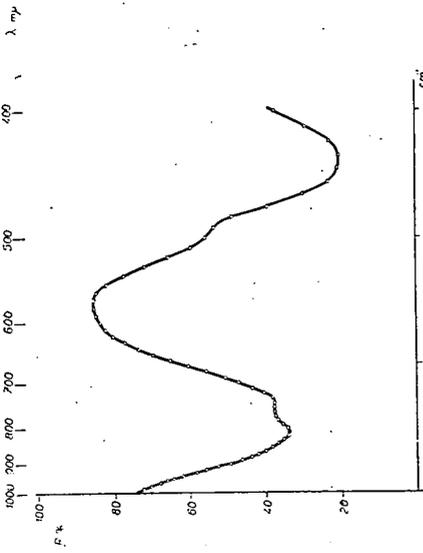


Fig. 4

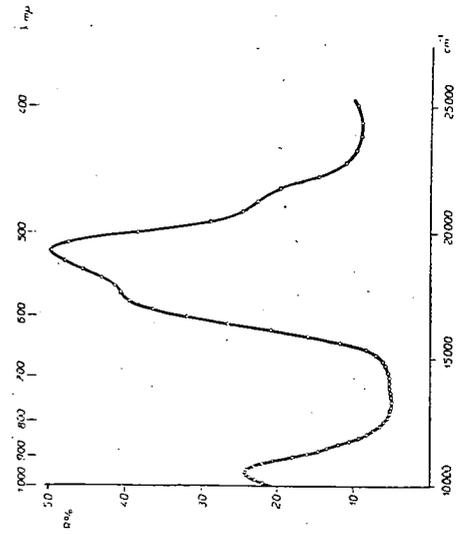


Fig. 5

In der Ulbrichtschcn Kugel befindet sich neben der Probe ein Reflexionsstandard (MgO). Durch geringe Drehung des Totalreflexionsprismas (5) wird wechselnd die Probe und der Reflexionsstandard beleuchtet. Das Verhältnis der Photoströme, die der Reflexion der Probe und des Standardcs entsprechen, wurden unter Verwendung von tabellierten Reflexionswerten des MgO [7] zu absoluten Werten von  $R$  umgerechnet.

Die Aufbereitung von Proben erfolgte durch feines Zerreiben der untersuchten Kristalle in einer Achatschale. Das Pulver wurde mikroskopisch untersucht, um die eventuelle Anwesenheit größerer Kristallkörner, die eine reguläre Reflexion hervorrufen, festzustellen. Durch das beschriebene Verfahren wurden Reflexionsspektren von  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , und  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  aufgenommen (Fig. 3—8).

Die Transmission wäßriger Lösung von Nickel (II)-Sulphat-Heptahydrat wurde mittels Spektralphotometer SF—4 ermittelt (Fig. 9).

### Diskussion

Aus dem Vergleich der Lage und der relativen Intensität einzelner Absorptionsbänder (Fig. 10) folgt, daß das Absorptionsspektrum von Nickel (II)-Verbindungen voraussetzlich von der Koordination der Nickel (II)-Ionen beträchtlich abhängig ist. Das Maximum im Bereiche von  $8000 \text{ cm}^{-1}$  (in Fig. 10 schraffiert) wurde auf experimentellem Wege nicht ermittelt, da es sich außer dem Meßbereich des benützten Gerätes befindet.

Dieses Maximum ist in Übereinstimmung mit den Literaturangaben über Lichtabsorption in Lösungen [1], sowie auch mit dem anwachsenden Cha-

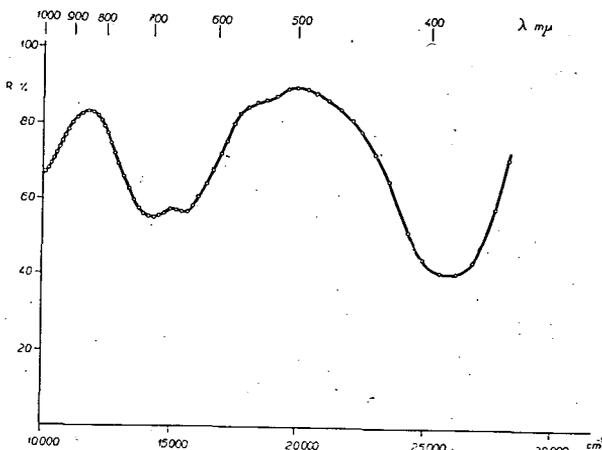


Fig. 8

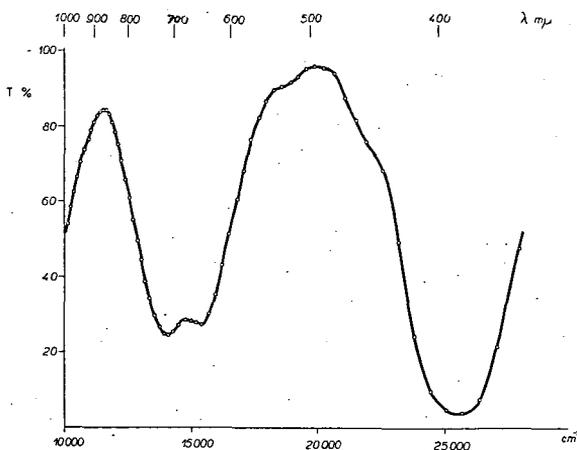


Fig. 9

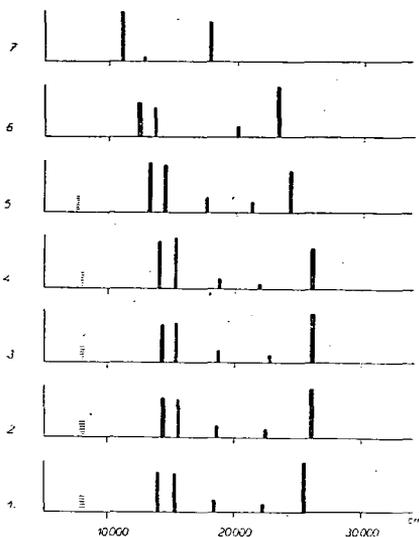


Fig. 10. — 1. Lösung  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  
 2.  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 3.  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  
 4.  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 5.  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  
 6.  $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 7.  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6] \cdot \text{Cl}_2$

Der Charakter des Verlaufes von Reflexionsspektren der Hexa-aquo-koordinierten Ionen in Kristallen entspricht dem Absorptionsverlauf dieser Ionen in wäßriger Lösung. Die Lage der Absorptionsmaxima in wäßriger Lösung ist im Vergleich mit den entsprechenden Reflexionsspektren zu den niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Es ist einzusehen, daß die Verschiebung der Wellenzahl von Absorptionsmaxima der Kristallphase um den Wert von  $\text{ca } 250 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber der Lage von Absorptionsmaxima wäßriger Lösung durch verschiedene Wechselwirkung von Ionen im Kristallgitter und in der Lösung verursacht ist.

Um die Identität von Spektren des kristallischen Nickel(II)-Sulphat-Heptahydrats und dessen wäßriger Lösung sowie auch die Ähnlichkeit der Struktur von Nickel(II)-Hexa-aquo-Ionen in Kristallphase und wäßriger Lösung zu beurteilen ist es not-

rakter der Absorption in experimentell ermittelten Spektren.

Die Absorptionsspektren der Nickel(II)-Hexahydrate und des Heptahydrates erweisen einen sehr ähnlichen Charakter, was den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse hinsichtlich der Koordination von Wassermolekülen in diesen Verbindungen entspricht. Aus diesen Ergebnissen [8] folgt, daß dem Nickel sechs Wassermoleküle koordiniert sind; die Sauerstoffatome des Wassers sind zum Zentralatom orientiert, wobei das ganze Komplexion die Form eines deformierten Oktaeders annimmt. Die Anordnung des siebenten Wassermoleküls im Nickel(II)-Sulphat-Heptahydrat ist den Verhältnissen im Kupfer(II)-Sulphat-Pentahydrat analog.

Im Falle von Nickel(II)-Chlorid-Hexahydrat sind die Absorptionsmaxima zu den niedrigeren Wellenzahlen verschoben, was mit einer höheren Polarisationswirkung der Chlorionen zusammenhängt.

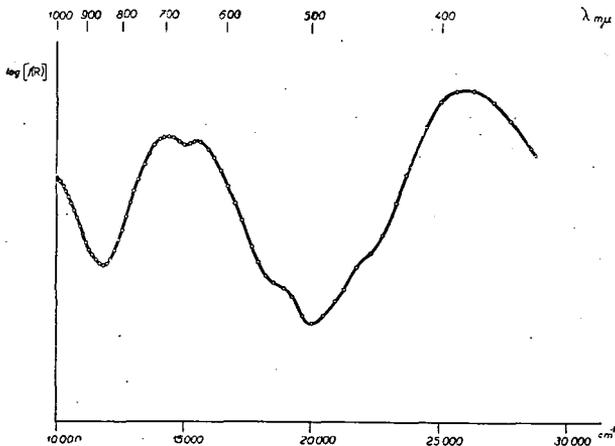


Fig. 11

wendig die Reflexionswerte in Absorptionswerte umzurechnen. Diese Umrechnung erfolgte mit Hilfe der KUBELKA—MUNK'schen Theorie der diffusen Reflexion.

Zwecks Elimination der Wirkung des Streukoeffizienten in der Beziehung von  $f(R)$  zur Wellenzahl ist es möglich, unter Voraussetzung konstanter Streukoeffizienten, die Abhängigkeit  $\log |f(R)|$  von der Wellenzahl als eine charakteristische Absorptionskurve graphisch darzustellen (Fig. 11).

Diese Kurve veranschaulicht unter gegebenen Umständen den Verlauf der Wellenzahlabhängigkeit von  $\log k$ , wobei der Nullwert an der Ordinatenachse um  $\log s$  verschoben ist.

Analoge charakteristische Absorptionskurve der wäßrigen Lösung erfolgt als eine Wellenzahlabhängigkeit des Logarithmus der Extinktion (Fig. 12).

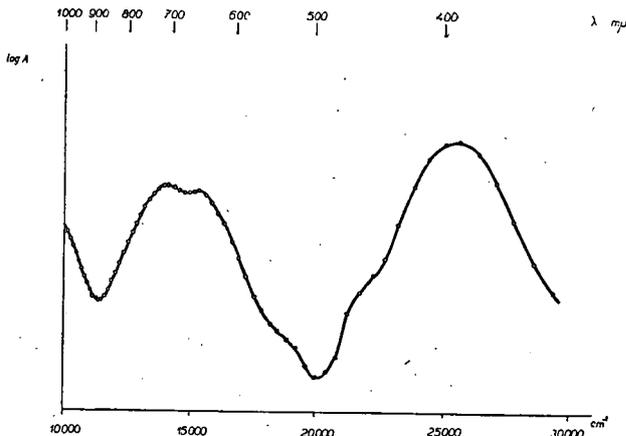


Fig. 12

Die Korrespondenz einzelner Werte der Absorptionsmaxima und Absorptionsminima ist auf Fig. 13, in Form der Abhängigkeit  $\log |f(R)| - \log A$  veranschaulicht. Die lineare Abhängigkeit mit einer Tangente gleich 1 beweist, daß der Wert des Streukoeffizienten von der Wellenzahl unabhängig ist.

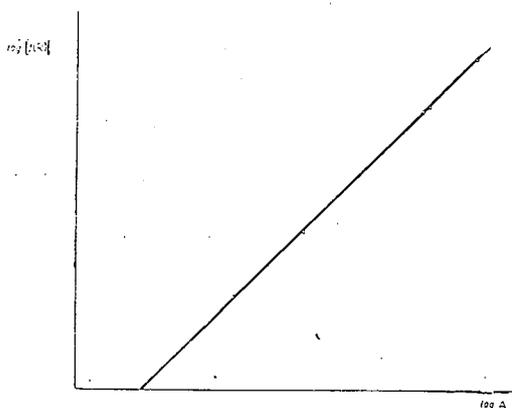


Fig. 13

Die Proportionalität in der Beziehung  $f(R) - A$  beweist zugleich, daß unter gegebenen Bedingungen der regulär reflektierte Anteil der Strahlung vernachlässigbar ist.

Die Möglichkeit der Überdeckung beider charakteristischer Absorptionskurven infolge einer Verschiebung in den Koordinaten Richtungen deutet auf die Analogie beider Absorptionsprozesse, die in direktem Zusammenhang mit der Struktur der absorbierenden Ionen sind. Daraus sind

Schlußfolgerungen über analoge Struktur entsprechenden Nickel (II)-Komplexionen in Kristallphase und in wäßriger Lösung zu entnehmen:

Gestützt werden diese Deutungen auch durch die ähnliche sekundäre indirekte Wirkung der zweiten äußeren Bindungssphäre, da in beiden Fällen zu den Wasserstoffatomen der koordinierten Wassermolekülen weitere Sauerstoffatome orientiert sind (in Krystallphase Sauerstoffatome der Sulphat-Ionen, in wäßriger Lösung Sauerstoffatome der Wassermoleküle).

#### Literatur

- [1] *Houston R. A.*: Physik. Z. **14**, 424 (1913).
- [2] *Ley, H., W. Heidebrink*: Z. anorg. Chem. **173**, 287 (1928).
- [3] *Kiss Á., J. Császár, E. Horváth*: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **15**, 151 (1958).
- [4] *Hartmann, F., P. Müller*: Discussions Faraday Soc. **26**, 49 (1958).
- [5] *Kubelka, V., F. Munk*: Z. techn. Phys. **12**, 593 (1931).
- [6] *Kortüm G.*: Revue universelle des Mines, série **9**, **15**, 495 (1959).
- [7] Handbook of chemistry and physics (red. Ch. D. Hodgman) (Cleveland, Ohio, 1956) S. 2693.
- [8] *Beevers, C. A., C. M. Schwartz*: Z. Krystallographie, **85**, 157 (1935).

# BAND CONTOURS OF INFRARED VAPOUR SPECTRA OF SOME DIHALOGENEBENZENE MOLECULES

By G. VARSÁNYI

Department for Physical Chemistry of the Technical University, Budapest,  
Central Research Institute for Chemistry of the Academy of Sciences, Budapest

*To Professor Dr. Árpád Kiss on his 70<sup>th</sup> birthday*

*(Received December 28, (1959))*

## *Introduction*

The bands of the infrared vapour spectra of symmetric rotor show two kinds of rotational structures depending on the circumstances whether the transition moment of the vibration occur to be parallel to the main axis of symmetry or perpendicular to it (parallel and perpendicular bands). An asymmetrical rotor showing a symmetry plane and at least one twofold in-plane axis has three kinds of band shapes accordingly whether the transition moment lies parallel to the rotational axis with the smallest moment of inertia or with the axes with mean or highest moments of inertia (*A*, *B* and *C* bands). With rotational lines of bands of polyatomic molecules thus generally with a relatively large moment of inertia the individual registration can only be accomplished with extremely high dispersion, therefore in general we have to be content by measuring and interpreting the envelope curves of the bands [1].

All of the dihalogenobenzene molecules belong to the asymmetric top, in fact, mixed substituted *o*- and *m*-dihalogenobenzenes do not even possess a single twofold axis, so that at the separation of the band *A* and *B* an especial consideration is required. This consideration was however found to be rather productive just for the determination of the direction of the transition moments in these molecules and by the aid of this for the assignment of the frequencies to the corresponding normal vibrations.

The indirect aim of our achieved computations is to determine approximately the force constants of the individual bonds in molecules. Since, however, in first approximation the force constants were found to be proportional to the band forces, complementary data to the theory of the covalent bond can be obtained by this.

## *Terms of asymmetric rotors*

One of the relatively simple approximations of the terms of asymmetric rotor appeared to be the graphical method on the basis of which the molecule is considered to be a transition of two symmetric rotors [2]: The rota-

tional constants of the two symmetric rotors agree with  $A$  and  $C$ , the greatest and smallest rotational constants of the asymmetric rotors in question, but while in the one it is  $A$  referring to the principal axis of symmetry, in the other it is  $C$ . Consequently the first is the prolate type, the other the oblate type. The symmetric rotor chosen for these two boundary cases differs thus only in the rotational constant  $B$  from the asymmetric rotor, in so far as  $B=C$  in the prolate type,  $B=A$  in the oblate type, while  $B$  appears as value between these two in reality. Also for the asymmetric rotor it holds true that by giving the complete angular momentum in units of  $h/2\pi$  it becomes equal to  $\sqrt{J(J+1)}$ . Further, when the molecule occupies a position where the rotational axis of the smallest moment of inertia is directed towards the  $x$ -axis and that with the greatest towards the  $z$ -axis, then, according to the quantum restrictions, the sum of the vector components  $p_x$  and  $p_z$  of the angular momentum has to be equivalent with  $\sqrt{J(J+1)}$  or  $\sqrt{(J+1)(J+2)}$ . The projection of the angular momentum falling on any rotational axis expressed in  $h/2\pi$ -units is, also in case of the asymmetric rotor, equivalent to the rotational quantum number about the axis in question. When as a boundary case the rotational quantum number of the prolate type is designed with  $K$  and that of the oblate type with  $L$ , then the above quantum restrictions were found to be in agreement with the expression  $K+L=J$  or  $K+L=J+1$ . Terms of the asymmetric rotor are obtainable when, on the terms belonging to the identical  $J$  values of the two symmetric rotors, weighted averaging is achieved individually in the order of the growing term values by taking into consideration also the value  $B$ . This may be achieved by a summation of the spaces of the prolate types multiplied with  $x$  and those of the oblate types multiplied with  $(1-x)$  after the sign of  $x = \frac{A-B}{A-C}$  had been introduced. The index  $J_{K,L}$  was used for a general designation of the term, where thus  $L$  is equal either to  $(J-K)$  or to  $(J-K+1)$ . The general term formula obtained by the graphical interpolation appeared to be the following:

$$T_r = x[CJ(J+1) + (A-C)K^2] + (1-x)[AJ(J+1) + (C-A)L^2]. \quad (1)$$

#### *Selection rules of the infrared spectrum of the asymmetric rotor*

The most convenient view of the selection rules for infrared spectra of polyatomic molecules is obtainable on the basis of symmetry conditions also with regard to the rotational structure of the bands. Here too we may start from the general rule that, with rotational axes of the molecule simultaneously being axes of symmetry the eigenfunction-product belonging to the ground and excited rotational state of the rotation around the axis lying in the direction of the transition moment has to be symmetrical and the function products of the rotation about the axis being perpendicular to it must be asymmetrical.

The selection rules are very easy to survey in case of bi-indexical term-symbols. These two indices indicate, according to an original formulation, the quantum numbers  $K$  and  $L$  of the prolate and oblate type, respectively,

as boundary cases, *i.e.* in due succession, those referring to the rotation about the axes with the smallest and the greatest moment of inertia. Thus, on the basis of the indices the symmetry of the rotational transitions can be observed directly with regard to the axis with the smallest and greatest moment of inertia, by which also a definition for the symmetry of the third axis is attained. If namely the rotational eigenfunction is symmetrical to two axes perpendicular to each other it becomes evident that it must be symmetrical to the third too. If it is symmetrical only with respect to the one but antisymmetrical to the second, it also has to be antisymmetrical to the third. Finally, if it is antisymmetrical to both the axes designed, then it becomes symmetrical to the third.

Consequently the selection rules proved to be the following:

1. *If the transition moment comes to lie in the direction of the axis with the smallest moment of inertia (A-band) then by applying the index  $J_{K,L}$  the  $\Delta K$  becomes even and  $\Delta L$  odd.*

2. *If the direction of the transition moment is the axis with the greatest moment of inertia (C-band) then the  $\Delta K$  becomes odd and  $\Delta L$  even. Finally, with the transition moment occurring in the direction of the axis with a mean magnitude of the moment of inertia (B-band) both quantum numbers vary with odd numbers.*

For the intensity of rotational lines of symmetric rotors likewise no explicit formulae can be derived for the terms. By KRAMERS and ITTMAN [3] a method has been elaborated for the determination of intensities which however was found to be extremely complicated and lengthy even for small  $J$ -s. Recently CROSS, HAINER and KING [4] have extended detailed computations to  $J=12$  for different  $K$ -s, while SCHWENDEMAN and LAURIE [5] expanded the accuracy of the calculations to seven valid signs with the help of a computing device. With polyatomic molecules of a great moment of inertia however, with a considerable intensity there appear also lines with the quantum numbers  $J$  essentially higher than 12, since, however, with the growth of  $J$  the complexity of computation increases rapidly, thus in the practice no rigorous calculation can be achieved. Numerous experiments have been carried out in order to elaborate approximate computation methods, among which the method of RANDALL, DENNISON and coworkers [6] was found to be the most applicable on account of its relative simplicity and smaller inaccuracy. In this, the formulae\* [7] concerning the symmetric rotor are

$$* \quad \Delta J = +1; \Delta K = 0 (Rq \text{ branch}) \quad F = \frac{(J+1)^2 - K^2}{(J+1)(2J+1)}$$

$$\Delta J = 0; \Delta K = 0 (Qq \text{ branch}) \quad F = \frac{K^2}{J(J+1)}$$

$$\Delta J = +1; \Delta K = \pm 1 (Rr, Rp \text{ branch}) \quad F = \frac{(J+2 \pm K)(J+1 \pm K)}{(J+1)(2J+1)}$$

$$\Delta J = 0; \Delta K = +1 (Qr \text{ branch}) \quad F = \frac{(J+1+K)(J-K)}{J(J+1)}$$

approximately accepted so that, depending on the quantum numbers  $K$  and  $L$  which are characteristic to the rotational state of the asymmetric rotor the quantum numbers  $K$  or  $L$  of the symmetric rotor are substituted into the place of  $K$  in the formula, *i.e.* in some cases the molecule may be considered a prolate type, in other cases an oblate type. At the values  $K$  being near to  $J$  the angular momentum of the rotation encloses a small angle with the axis of the smallest inertia and with the axis of the greatest inertia at the small values of  $K$  and accordingly of  $L$  being in the vicinity of  $J$ . In this way, when a small angle is enclosed by the angular momentum with one of the axes, the neglectation is generally permissible by which the two other axes of the ellipsoid of inertia are taken as equivalent and with this the molecule as a symmetric rotor. At the mean  $K$  and  $L$  values the molecule represents the transition of the two symmetric rotors.

### *Applied branch-formulae*

By starting from (1) a special branch-formula had to be elaborated for each sub-branch separately. Since it is question of an asymmetric rotor, most of the sub-branches split into further components. (see Table 1.)

With this, however, the discussion on all the possibilities for sub-branches is not yet exhausted. However, by taking into consideration that with enough large quantum numbers  $J$  the sub-branches  $Pp$ ,  $Pr$ ,  $Qp$  and  $Pq$ , respectively appeared to be the corresponding images of the sub-branches  $Rr$ ,  $Rp$ ,  $Qr$  and  $Rq$ , respectively, we may be content in computing the half band-form. With the simplifying reservation all this is permitted by neglecting the alteration in the rotational constants caused by the change of the vibrational state. This neglectation has been applied in the deduction of all branch formulae. The form of the experimental bands shows that, with regard to the fundamentals this neglectation is rather rough, since the bands are more or less asymmetrical. Since, however, the alterations in the three rotational constants, which was brought about with the excitation of the vibrations, are found to be proportional, on the whole, relative to the symmetric ones, the branches decline in the same direction and "as a consequence of this" the maximum distances in question, for example, remain unchanged.

The five kinds of sub-branches discussed above represent the half of the bands  $A$ ,  $B$  and  $C$ .

### *Method for the computation of the intensities*

With polyatomic molecules also a value  $J$  considerably higher than 100 has to be taken into consideration, thus a rigorous computation of intensities is not possible. We used at our computations the method of RANDALL, DENNISON and coworkers by applying further simplifications in which the averaging range was abandoned with applied ranges of the intensity formulae of prolate and oblate types touching each other. This was necessary because in our case only a vibration rotation spectrum with considerably more com-

Table 1.

$$\begin{aligned}
\Delta\tilde{\nu}_{Rr_pC} &= 2B(J+1) + (A-B)(2K+1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rr_pB I} &= 2C(J+1) + (A-C)(2K+1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rr_pB II} &= 2(2B-C)(J+1) + (A+C-2B)(2K+1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rp_pC} &= 2(2C-B)(J+1) + (3B-A-2C)(2K-1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rp_pB I} &= 2(3C-2B)(J+1) + (4B-A-3C)(2K-1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rp_pB II} &= 2C(J+1) + (2B-A-C)(2K-1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Qr_pB} &= 2(B-C)(J+1) + (A+C-2B)(2K+1) + (C-B) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Qr_pC I} &= (A-B)(2K+1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Qr_pC II} &= 4(B-C)(J+1) + (2C+A-3B)(2K+1) + 2(C-B) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rq_p} &= 2C(J+1) + 2(B-C)K \\
\Delta\tilde{\nu}_{Qq_p} &= 2(C-B)(J+1) + (B-C)(2K+1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rr_oA} &= 2B(J+1) + (C-B)(2L+1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rr_oB I} &= 2A(J+1) + (C-A)(2L+1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rr_oB II} &= 2(2B-A)(J+1) + (A+C-2B)(2L+1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rp_oA} &= 2(2A-B)(J+1) + (3B-2A-C)(2L-1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rp_oB I} &= 2(3A-2B)(J+1) + (4B-3A-C)(2L-1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rp_oB II} &= 2A(J+1) + (2B-A-C)(2L-1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Qr_oB} &= 2(B-A)(J+1) + (A+C-2B)(2L+1) + (A-B) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Qr_oA I} &= (C-B)(2L+1) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Qr_oA II} &= 4(B-A)(J+1) + (2A+C-3B)(2L+1) + 2(A-B) \\
\Delta\tilde{\nu}_{Rq_o} &= 2A(J+1) + 2(B-A)L \\
\Delta\tilde{\nu}_{Qq_o} &= 2(A-B)(J+1) + (B-A)(2L+1)
\end{aligned}$$

plicated rotational structure has been available while RANDALL, DENNISON and cow. were able to determine the boundary of the transition range on the basis of experimental data of well separated far infrared pure rotational spectra. In order to eliminate the inaccuracy arising from this a comparison was made of the intensities computed from the formulae of the symmetric rotor with the intensities of the corresponding lines in the Table of SCHWENDEMAN—LAURIE and by the quotient of both the correction factor  $q$  was obtained. By an extrapolation beyond the value  $J=12$  it was rendered possible that the expression for the intensities summarized in the formulae, with enough high values  $J$ , could be given as the functions of the quotient  $K/J$  (in the

following:  $S$ ), which holds also for the line intensities of asymmetric rotors computed with rigorous methods. With  $J$  being great enough, 1 and 2 may be neglected compared to  $J$  in the formulae and by dividing all numerators and denominators by  $J^2$  and introducing the variable  $S$  more simple formulae are obtained.

The value  $s$  being characteristic for every individual molecule ( $s$  represent the boundary value of  $S$  from which given prolate and oblate rotors, respectively, are computable.) has been determined in our computations after KRAMERS and ITTMAN with the following formula:

$$s_K = \frac{2}{\pi} \arctg \sqrt{\frac{B-C}{A-B}} \quad (2)$$

and for the oblate type, respectively:

$$s_L = \frac{2}{\pi} \arctg \sqrt{\frac{A-B}{B-C}} \quad (2/a)$$

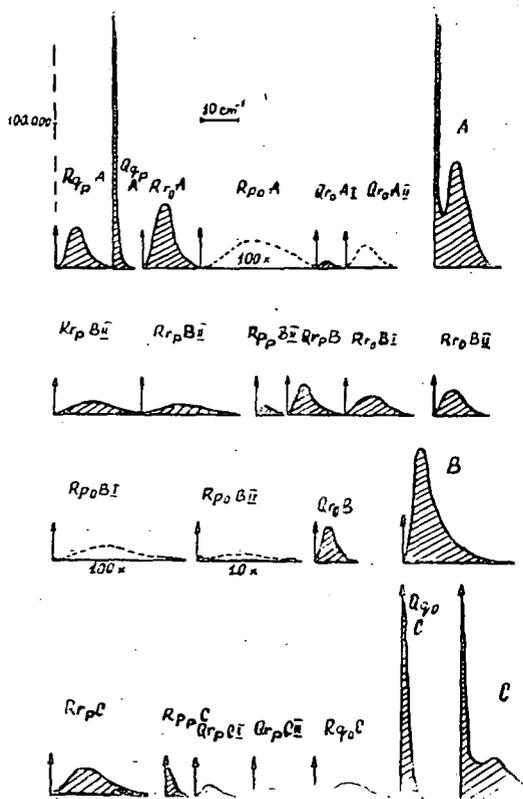


Fig. 1

#### Infrared band contours of *m*-difluorobenzene

The moments of inertia and rotational constants of the *m*-difluorobenzene molecule were computed on the basis of the bond-distances measured with electron diffraction. The center of gravity of the molecule appears in the axis of symmetry in a distance of 0,96 Å from the one carbon and in a distance of 1,82 Å from the other one lying likewise in the axis of symmetry. The smallest axis of inertia is perpendicular to the axis, of the greatest symmetry, as in all planar molecules, is perpendicular

to the plane and the moment of inertia computed about this is as likewise in all planar molecules, the sum of the other two moments of inertia. In good approximation the ratio of the three rotational constants is 3:1,5:1. Consequently on the basis of (2):  $s_K = 1/3$  and  $s_L = 2/3$ .

The envelope curves of the sub-branches multiplied by the correction factor are given in Figure 1. Some branches proved to be quite weak so they could only be given with ordinate values augmented by 1—2 orders of magnitude. In the Figure theoretical band contours obtained from the summation of the sub-branches are also represented.

Figure 2 shows the bands computed for the spectral slit width of  $2\text{ cm}^{-1}$  and Figure 3 represents the infrared band contours measured experimentally by FERGUSON, COLLINS and NIELSEN [8]. It can be stated that not only the form of the bands but also the distance of the partial-maximums in the the theoretical and experimental bands are in good agreement.

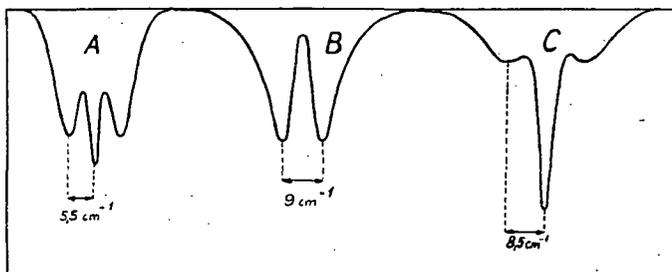


Fig. 2

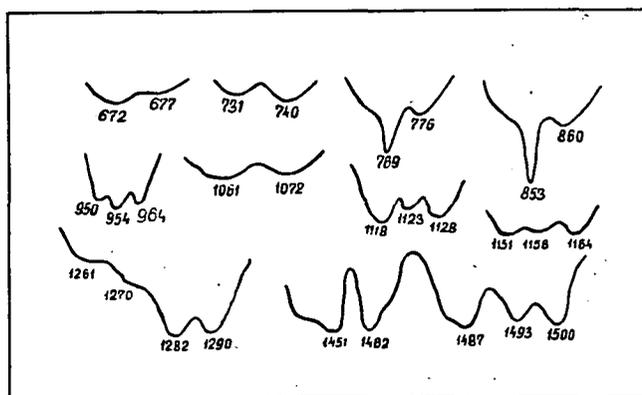


Fig. 3

### *Infrared band contours of o- and m-bromofluorobenzene*

The only symmetry element of the mixed substituted dihalogenobenzenes in ortho and meta position is the plane of the molecule. Thus, among the three axes of inertia only one can be distinguished on the basis of symmetry conditions, *i. e.*, the one being perpendicular to the plane of the molecule and consequently the C-bands in the spectra were found to be typical ones. Those bands, however, whose the corresponding transition moment lies within the plane of the molecule appear more or less as the transitions of the A and B bands. The aim of our work is to carry out an approximate determination

of the angle enclosed by the transition moment and the axis with the minimum moment of inertia from the form of such "hybrid" bands. The component of the vibration moment in any direction of the axis can be obtained by multiplying the moment with the cosine of the angle enclosed by the axis in question,

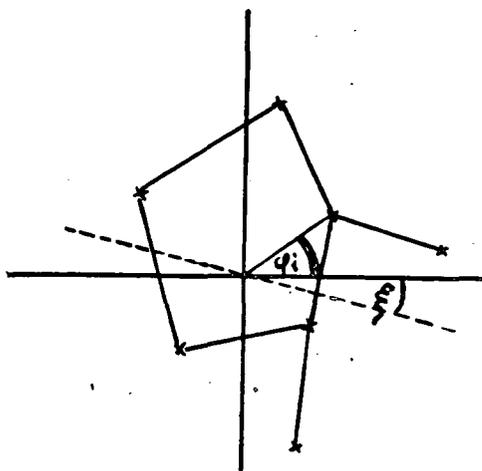


Fig. 4

so in general the vibration moment within the plane shows a component in both the axis  $A$  and  $B$ . Since, however, the square of the transition moment occurs in the formulae of the intensities, the contours of the hybrid bands corresponding to the transition are deducible from the bands  $A$  and  $B$  when the two bands after having them multiplied with the square of the cosine of the angle enclosed by the given axis and the transition moment are summed. We accomplished these computations for three remarkable cases with the transition moment enclosing the angles of  $30^\circ$ ,  $45^\circ$  and  $60^\circ$  with axes of the smallest moment of inertia. The averaging was carried out in the first case

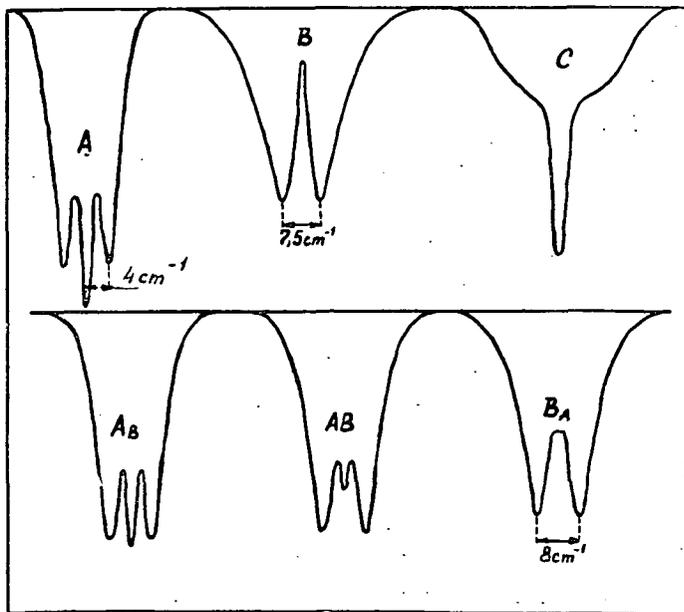


Fig. 5

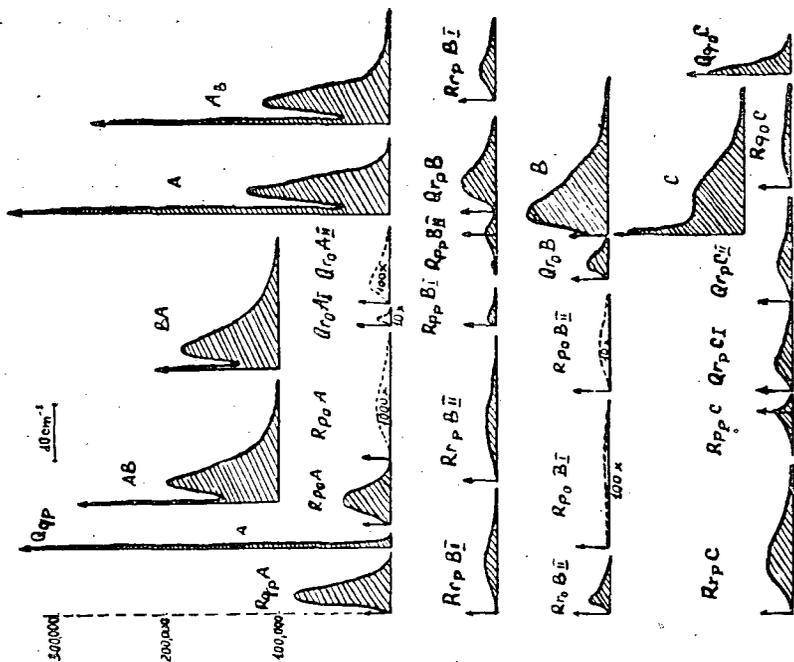


Fig. 6b

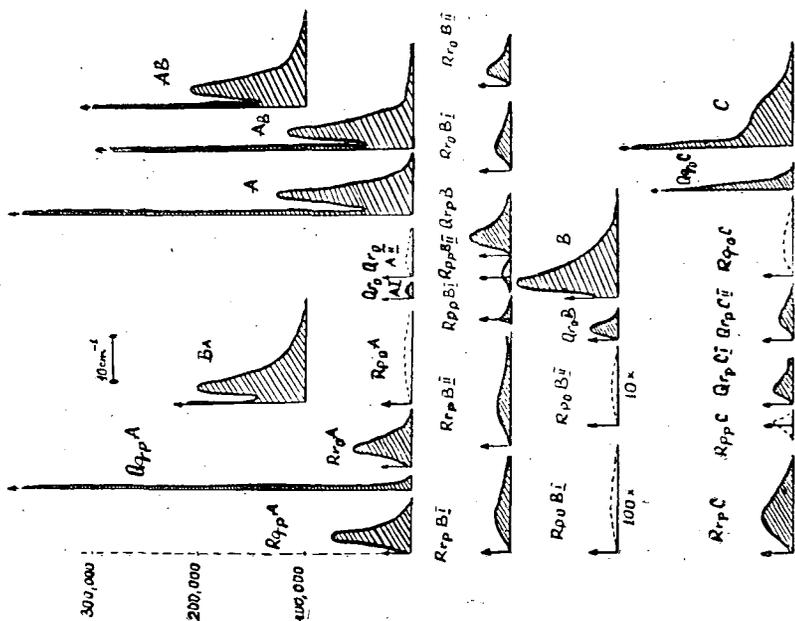


Fig. 6a

on the bands *A* and *B* with the weight 3:1, in the second case 1:1, in the third case 1:3.

First the direction of the axis with the smallest moment of inertia has to be established. Let us place the molecule into an arbitrary system of coordinates with the center of gravity of the molecule being in the origin. Let  $\xi$  be the angle enclosed by the axis with the smallest moment of inertia and

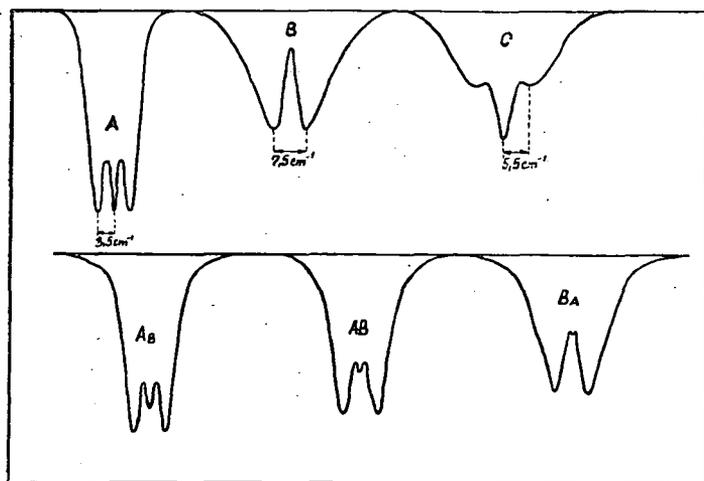


Fig. 7

the *x*-axis of the adopted co-ordinate system. (Figure 4.) Any *i*-th mass point is the directional angle  $\varphi_i$  referred to the *x*-axis of the adopted co-ordinate system. In this case the distance of the *i*-th mass point from the axis with the smallest moment of inertia becomes  $r_i \sin(\varphi_i + \xi)$ . From here the smallest moment of inertia is

$$I = \sum m_i r_i^2 \sin^2(\varphi_i + \xi). \quad (3)$$

Let us search the angle at which the moment of inertia becomes minimum. On differentiating (3) and putting it equal to 0 we get:

$$\operatorname{tg} 2\xi = - \frac{\sum m_i r_i^2 \sin 2\varphi_i}{\sum m_i r_i^2 \cos 2\varphi_i}. \quad (4)$$

*O*-bromofluorobenzene: The ratio of the three rotational constants is approximately 1:1, 3:4. With these  $s_K = 1/5$  and  $s_L = 4/5$ .

The theoretical form of pure and hybrid bands of bromofluorobenzene is given in Figure 5 where also the spectral slit width of  $2 \text{ cm}^{-1}$  has been taken into account. The band signed with  $A_B$  is corresponding to the transition in which an angle of  $30^\circ$  is enclosed by the transition moment with the

axis  $A$ . With the band signed with  $AB$  the enclosed angle is  $45^\circ$  with that of the sign  $B_A$   $60^\circ$ .

*M-bromofluorobenzene*: The ratio of the three rotational constants was found to be approximately 1:1,25:6. Computing with these:  $s_K = 1/7$  and  $s_L = 6/7$ .

The envelope curves of the sub-branches and theoretical bands are given in Figure 6, the band forms computed for finite slit width may be seen from Figure 7. Some details of infrared vapour spectra prepared in our investigations are presented in Figure 8 with a designation of the character of the bands for both bromofluorobenzene isomers. The distances of the partial maxima show a good agreement with those computed theoretically. By com-

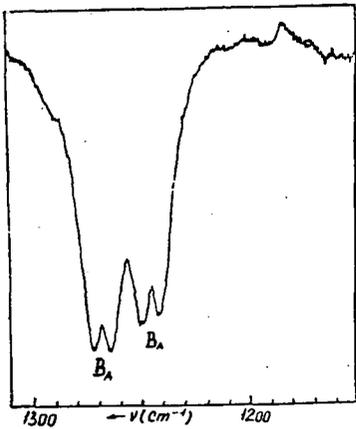


Fig. 8a

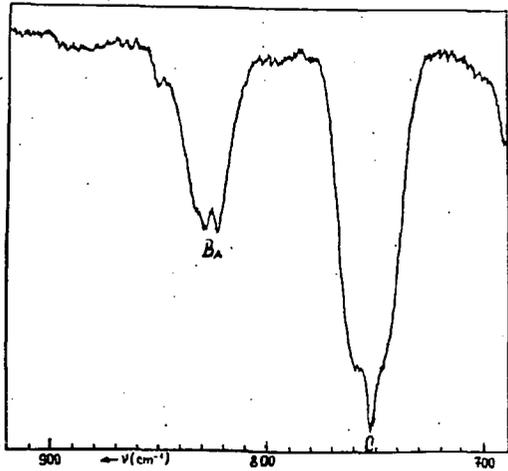


Fig. 8c

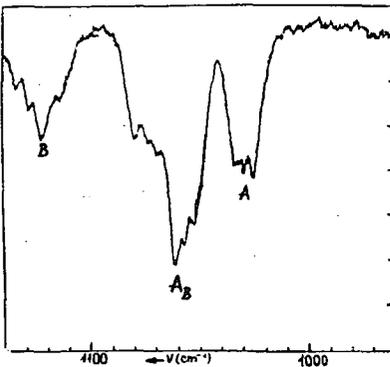


Fig. 8b

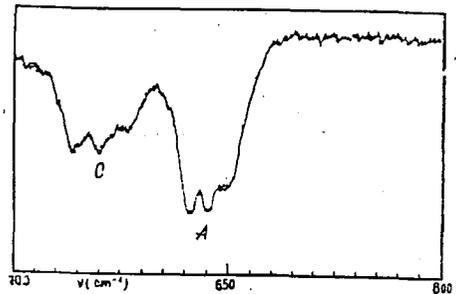


Fig. 8d

paring the experimental and theoretical forms of bands an approximate determination of the angle enclosed by the transition moment and the axis of the smallest moment of inertia in the corresponding transition can be given.

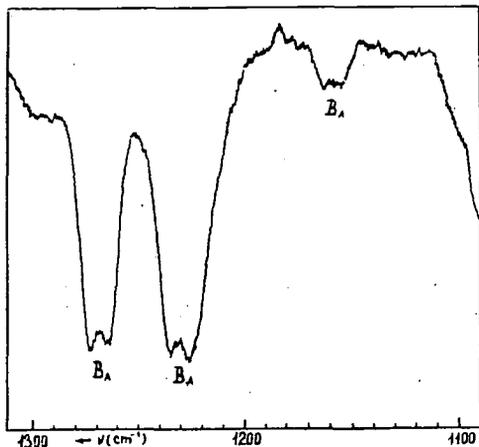


Fig. 8e

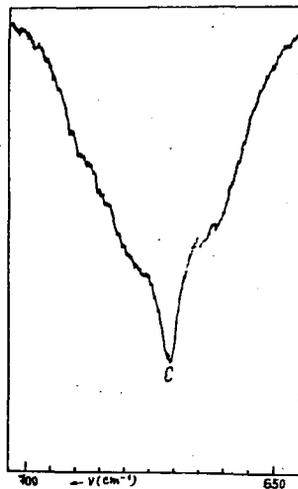


Fig. 8f

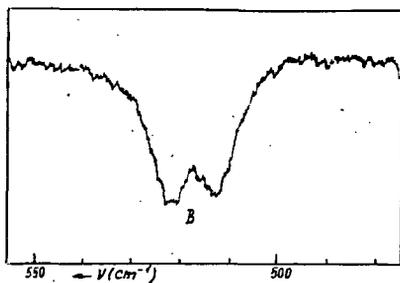


Fig. 8g

### References

- [1] Badger, R. M., L. R. Zumwalt: *J. Chem. Phys.* **6**, 711 (1938).
- [2] Herzberg, G.: *Molecular Spectra and Molecular Structure II.*, 42—60, 414—433, 460—484.
- [3] Kramers, H. A., G. P. Ittmann: *Z. Physik*, **58**, 217 (1929).
- [4] Cross, P. C., R. M. Hainer, G. W. King: *J. Chem. Phys.* **12**, 210 (1944).
- [5] Schwendeman, R. H., V. W. Laurie: *Tables of Line Strengths for Rotational Transitions of Asymmetric Rotor Molecules*, Pergamon Press.
- [6] Randall, H. M., D. M. Dennison, N. Ginsburg, L. R. Weber: *Phys. Rev.* **52**, 160 (1937).
- [7] Dennison, D. M.: *Rev. Mod. Phys.* **3**, 280 (1931).
- [8] Ferguson, E. E., R. L. Collins, J. R. Nielsen: *J. Chem. Phys.* **21**, 1470, (1953).

## ИССЛЕДОВАНИЯ СПОСОБНОСТИ К ПОМУТНЕНИЮ НЕКОТОРЫХ СРЕПТОМИЦИННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Л. ЛАНГ, А. ВИНЦЕ, И. ЧАТО, Г. ХОРВАТ и И. НУРИДШАНЬ

Институт Физической Химии при Техническом Университете, Будапешт

*Посвящается профессору А. Киш в связи с 70 летием со дня его рождения*

*(Поступило в Редакцию 10 Марта 1960 г.)*

Водные растворы некоторых, закрытых в ампуле резиновой пробкой препаратов порошкообразного стрептомицина, при подвержении их лабораторным исследованиям, проявляли помутнение. Настоящие исследования направлены на обнаружение причин, с одной стороны, и на устранение, с другой, этого помутнения. С этой целью как стрептомицинные порошки, так и пробки стандартного вида, примененные при упаковке, подвергнуты испытанию. По спектрам поглощения удалось доказывать, что помутнение растворов исследованных стрептомицинных проб вызывается взаимодействием между первичными примесями проб и материалом примененных видов пробки.

Водные растворы некоторых препаратов порошкообразного стрептомицина, помещенных в ампуле и закрытых резиновой пробкой, показывали помутнение. Для фармацевтической промышленности является очень важным устранение, а также обнаружение причин, этого помутнения. Прибавление этилацетата к водному раствору с последующим их совместным встряхиванием приводит к определенному прояснению. Так как стрептомицин в этилацетате практически нерастворим, то выше указанное прояснение очевидно является результатом растворения вещества, способствующего помутнению. Следовательно, экстракцией с этилацетатом представляется возможность для отделения стрептомицина от вызывающего помутнение вещества. Таким образом предполагается, что способствующее помутнению вещество характеризуется спектром поглощения этилацетатного экстракта, а величина интенсивности появляющейся в спектре полосы связана с его количеством. Следует ожидать и существования той предельной концентрации способствующего помутнению вещества, которая помутнения ещё не вызывает, но по спектру поглощения уже обнаруживается.

### Экспериментальная часть

20 г исходного материала (порошкообразного стрептомицина) встряхивались с 50 мл свежестиллированного этилацетата, потом отфильтровывались через фильтр типа G—4. Оптическая плотность фильтра была определена спектрофотометром типа Бекмана-ДУ при толщине слоя в 1 см.

В ряде опытов доказывалось, что в спектре этилацетатных экстрактов при  $269 \pm 1 \text{ м}\mu$  появляется полоса, величина интенсивности которой изменяется с количеством вызывающего помутнение постороннего вещества (рис. 1.).

Параллельно со спектральными снимками проведены и нефелометрические исследования водных растворов стрептомицина, показывающих

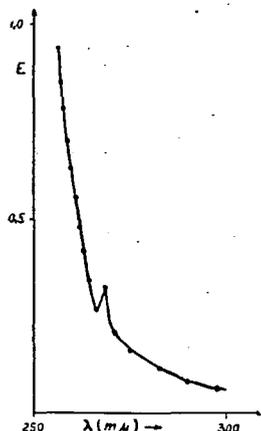


Рис. 1.

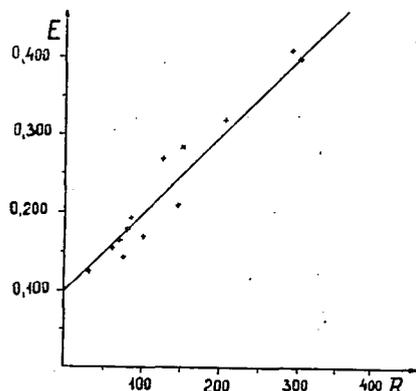


Рис. 2.

помутнение. В таблице 1. указаны значения  $R$  (т. е. коэффициенты помутнения) соответствующих водных растворов стрептомицина, а также значения поглощения этилацетатных экстрактов. По таблице и по рис. 2. установлено, что для поглощений, больших значения 0,125  $E$ , а также для принадлежащих к ним значений  $R$ , существует следующая зависимость:

Таблица 1.

№ пробы	$E$	$R_{\text{изм}}$	$R_{\text{расч}}$
1	0,125	33	25
2	0,146	75	46
3	0,154	58	54
4	0,163	70	63
5	0,169	97	69
6	0,182	79	82
7	0,192	85	92
8	0,196	97	96
9	0,202	103	102
10	0,212	142	112
11	0,269	125	169
12	0,283	150	183
13	0,308	210	208
14	0,321	205	221
15	0,408	290	308

$$R = 1000(E - 0,100). \quad (1)$$

Результаты, полученные при помощи этой эмпирической зависимости, представлены в последнем столбце таблицы. На основе опытных данных устанавливается, что водный раствор исследуемого вещества помутнеет тогда, когда значение  $R$  превышает 200, или значение  $E$  — 0,300.

В дальнейшем подвергалась испытанию возможность предварительного установления помутнения по спектрам поглощения водных растворов стрептомициновых порошков. С этой целью были определены абсорбционные спек-

тры 2% водных растворов целого ряда препаратов. По анализу кривых поглощения установлено следующее:

Наблюдаются два типа спектров поглощения: а) В интервале 270—325  $m\mu$  обнаруживается значительное увеличение поглощения, а между 300—310  $m\mu$ -её понижение. б) В выше приведенном интервале длин волны значительного увеличения или понижения поглощения нет. (Рис. 3.)

При хранении проб, имеющих спектр типа а), помутнение во всех случаях наступало. Следовательно, по спектру 2% водного раствора стрептомицинового препарата представляется возможность уже предварительно определить, появится ли впоследствии помутнение или нет.

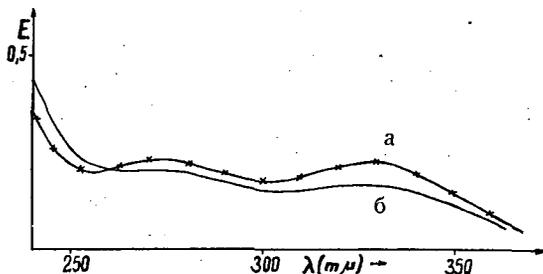


Рис. 3.

Стрептомицин, из-за обстоятельств его производства, всегда содержит небольшое количество посторонних примесей. Хотя эти примеси и не оказывают влияния на биологическую активность стрептомицина, вероятно, что помутнение вызывается частью влиянием этих веществ, а также частью влиянием примененных при упаковке пробок различного материала. Для выяснения этого исследовано и влияние на стрептомицин различных стандартных пробок, примененных у упаковки. Стрептомициновые пробы, упакованные пробками разного вида (резиновые пробки типа *DII.*, *DIII.*

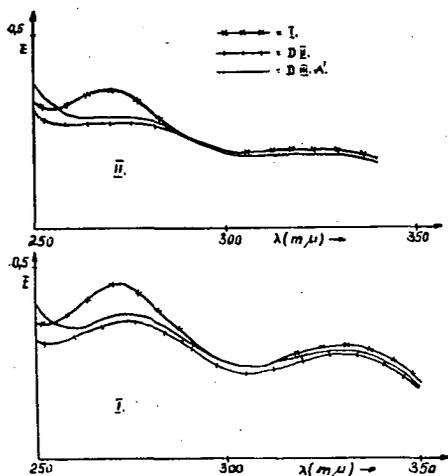


Рис. 4

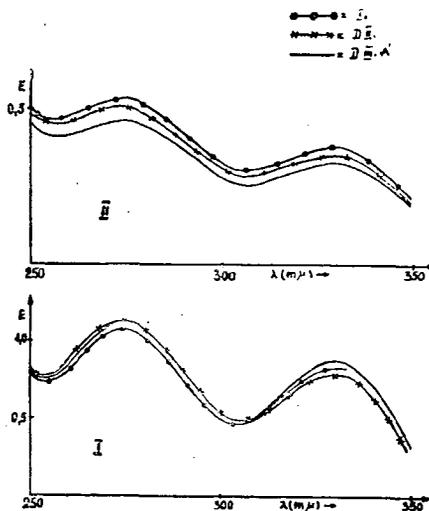


Рис. 5. I. Много постороннего вещества, II. Мало постороннего вещества

А, I. и т. п.) были подвергнуты термообработке в течение 96 часов при  $50^{\circ}\text{C}$ , после чего изготовлены их 2% водные растворы. По спектру поглощения водных растворов установлено следующее.

Спектр водных растворов стрептомициновых проб, термообработанных в ампулах, закрытых пробками из пробкового дерева и резиновыми пробками типа *DII*, *DIII*. А., совпадал со спектром контрольной пробы. При применении резиновой пробки типа I. у  $270\ \mu\text{m}$  наблюдалось сильное увеличение поглощения (рис. 4.). Это изменение экстинкции соответствует нашим предыдущим утверждениям о способности к помутнению стрептомициновых проб. Из кривых поглощения видно и то, что положение максимума полосы ( $274\ \mu\text{m}$ ) смещается до  $270\ \mu\text{m}$  даже тогда, если проба стрептомицина содержит лишь небольшое количество посторонних примесей. Из последнего факта можно сделать вывод, что помутнение, появляющееся в водных растворах порошкообразного стрептомицина, связано не только с небольшим количеством присутствующих примесей, но и с примененным к закрытию ампул материалом. Предполагается, что помутнение вызывается взаимодействием между микроскопическим количеством примесей в стрептомициновых порошках и материалом некоторых пробковых видов (напр. типа I.), примененным к закрытию ампул.

В дополнение были рассмотрены и спектры растворов лиофилированных стрептомициновых проб, т. е. рассмотрено влияние лиофилирования на спектр поглощения в случае применения пробок разного вида (рис. 5.). Растворы лиофилированных веществ ни раз не показывали смещения максимума, независимо от качества пробки и от количества исходной примеси стрептомициновых порошков.

Подводя итог устанавливается, что возможное помутнение стрептомициновых препаратов вызывается находящимися в стрептомициновом порошке примесями, с одной стороны, и взаимодействием между возгоняющимися из резиновой пробки веществами, с другой.

Дальнейшей целью наших исследований является подробное изучение механизма вызывающего помутнение вещества, а также выяснение механизма процесса.

# FLAMMENPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG DER ADSORPTIONSKAPAZITÄT VON ERDBÖDEN MITTELS EINER WEITEREN BARIUM-BANDE

Von M. DZUBAY

Landwirtschaftliche Versuchsanstalt, Szeged

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

*(Eingegangen am 22. Dezember 1959)*

Die Bestimmung des Bariums nach dem Lundegårdhschen Verfahren wurde von dem Verfasser für eine bisher nicht verwendete Molekül-Bande ausgearbeitet. Aus Bodenextrakten wurde das Barium in Gegenwart von großen Mengen Kalzium vermittelst der bei 7700 Å auftretenden Barium-Bande bestimmt.

Die Messungen wurden mittels eines Zeißschen Flammenphotometers mit Verwendung des Interferenzfilters »K 77« durchgeführt.

In unserem Institute wurde zur Bestimmung des Bariums ein Verfahren ausgearbeitet, das auch in Gegenwart von großen Mengen Kalzium zur Bestimmung geeignet ist.

Nach den Literaturangaben verwendeten die bisherigen Verfahren hauptsächlich die bei 4554, 4900 und 5535,5 Å erscheinenden Linien des Bariums [7, 9]. Später bestimmte KICK das Barium bei 4870, 4930, 5150 und 8730 Å Wellenlänge [4, 5]. Demnächst benützten PUNGOR und HEGEDŰS die bei 7500 und 8700 Å erscheinenden Molekülbanden [10]. Die Bestimmungsmethoden des Bariums bei den genannten Wellenlängen wurden für das Beckman-Photometer ausgearbeitet.

Nach unseren Erfahrungen übt das Barium bei flammenphotometrischen Messungen mit Benützung des Interferenzfilters "K 77", also in dem Bereiche um 7700 Å, eine störende Wirkung aus. Dieser Umstand brachte uns auf den Gedanken, daß auch die Bestimmung des Bariums bei dieser Wellenlänge durchzuführen sei.

Wie wir darüber bereits in einer vorhergehenden Arbeit berichteten, waren unsere Versuche von Erfolg begleitet [3]. Zur Erregung benützten wir eine Azetylenflamme und fanden die obenerwähnte Bande zur Bestimmung des Bariums geeignet.

Die Untersuchungen wurden mit p. a. Bariumchlorid durchgeführt. Aus der Stammlösung wurden parallele Messungsserien gravimetrisch bzw. flammenphotometrisch ausgeführt; der Bariumgehalt lag bei den einzelnen Messungen zwischen den Grenzwerten  $10^{-3}$  und  $10^{-2}$  Mol/l.

Die Kalibrierungskurve erwies sich in diesem Falle als eine Gerade, die mit der Abszissenachse einen Winkel von etwa  $60^\circ$  einschließt (Fig. 1, Kurve a).

Da bei der Herstellung der Bodenextrakte das adsorptiv gebundene Barium aus 2,5 prozentigem  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bzw. 2,5 prozentigen  $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen abgetauscht wurde, sind auch in Gegenwart der letztgenannten Elemente Bariumbestimmungen durchgeführt worden.

Nach unseren Untersuchungen wird die Emission durch die erwähnten Elemente gesteigert, da sie in demselben Bereiche ebenfalls Spektrallinien besitzen [1]. Diese störende Wirkung wurde dadurch beseitigt, daß wir zu

den Standardlösungen soviel Kalzium bzw. Magnesium zusetzten, wie in den zu untersuchenden Bodenextrakten vorhanden war.

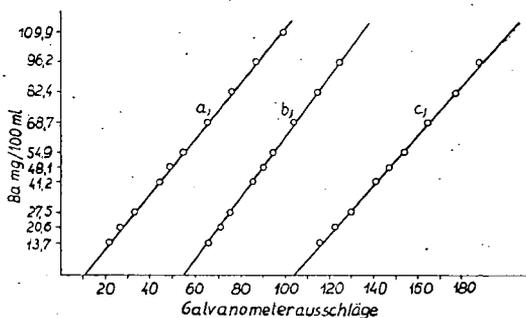


Fig. 1

den Standardlösungen soviel Kalzium bzw. Magnesium zusetzten, wie in den zu untersuchenden Bodenextrakten vorhanden war. Die Kalibrierungskurven waren auch in diesem Falle geraden, fast parallel zu der für Barium erhaltenen Kurve, nur infolge der gesteigerten Emission nach rechts verschoben. Kurve b der Fig. 1 stellt die in Gegenwart von Kalzium erhaltenen Messungsdaten dar, die Kalibrierungskurve c zeigt die mit Magnesium gewonnenen Werte.

Die Richtigkeit unserer flammenphotometrischen Messungen wurde bei Kalzium auch mittels Gewichtsanalyse kontrolliert [3].

Der kennzeichnendste Bestandteil der Böden ist der sogenannte Adsorptionskomplex. Vom Standpunkte der sich im Boden abspielenden Vorgänge ist nicht so sehr die Zusammensetzung des Komplexes, als seine adsorptiven Eigenschaften von Wichtigkeit.

Der Adsorptionskomplex ist von polysortiver Beschaffenheit, d. h. es können gleichzeitig mehrerlei Kationen gebunden, und diese gegen andere Ionen ausgetauscht werden.

Die Gesamtmenge der gegen Kationen austauschbaren adsorbierten Ionen wird die Adsorptionskapazität des Bodens genannt. Dies ist ein für die einzelnen Böden unter gleichen Verhältnissen charakteristischer Wert von konstanter Größe. Es ist üblich, seine Dimension in mg-Äquivalenten auf 100 g Boden bezogen anzugeben.

Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität der Böden wird bei bodenkundlichen Untersuchungen in der Regel Barium benützt. Die Menge des abgetauschten Bariums wurde nach der bisherigen Praxis gewichtsanalytisch [6] oder massanalytisch [2] bestimmt.

Neuerdings wurde die Menge des ausgetauschten Bariums in Gegenwart von Kalzium oder Magnesium auf Grund des Verfahrens von MEHLICH [8] von SCHROEDER mit einem Beckman-Flammenphotometer im Roten bei  $8730 \text{ \AA}$  bzw. im Grünen bei  $5150 \text{ \AA}$  untersucht [11].

Auch die von uns ausgearbeitete Methode gründet sich im wesentlichen

auf das Verfahren von MEHLICH [8], das in den Grundzügen im folgenden beschrieben wird:

Die adsorptiv gebundenen Kationen des zu untersuchenden Bodens (Ca, Mg, Na, H, usw.) werden in Schachtschabel-Rohren gegen 0,2 n BaCl<sub>2</sub> abgetauscht, dann aus dem Barium-Boden das überschüssige BaCl<sub>2</sub> durch Waschen mit destilliertem Wasser entfernt. Dan ist die Menge der im Boden zurückbleibenden gebundenen Bariumionen mit der Adsorptionskapazität des untersuchten Bodens gleichwertig. Wenn im weiteren das Barium durch Kalzium ersetzt und die Menge des abgetauschten Bariums im abtropfenden Filtrat quantitativ bestimmt wird, ergibt sich die Adsorptionskapazität des betreffenden Bodens.

Tabelle I

Vergleich der Meßresultate der mg-Äquivalentwerte des Bariums pro 2 g Boden des untersuchten Bodenprofils

Tiefe der Bodenprobe in cm	Werte der gewichts-analytischen Messung	Werte der flammenphotometrischen Messung	$\Delta\%$
0—20	0,5999	0,6120	+ 2,0
20—40	0,6773	0,7000	+ 3,4
40—60	0,6844	0,6875	+ 0,4
60—80	0,5960	0,6010	+ 0,8
80—100	0,4997	0,5030	+ 0,7
100—120	0,5131	0,5195	+ 1,2
120—140	0,4957	0,4960	+ 0,1
140—160	0,5131	0,5060	- 1,4
160—180	0,3860	0,3785	- 1,9
180—200	0,3299	0,3140	- 4,8
200—220	0,3134	0,3110	- 0,8
220—240	0,3220	0,3200	- 0,6
240—260	0,2391	0,2390	- 0,1
260—280	0,2108	0,2135	+ 1,3
280—300	0,2699	0,2630	- 2,6
300—320	0,2849	0,2700	- 5,3
320—340	0,2904	0,2790	- 4,0
340—360	0,2722	0,2610	- 4,2
360—380	0,2787	0,2810	+ 0,9
380—400	0,2265	0,2180	- 3,8
400—420	0,2597	0,2450	- 5,7
420—440	0,1831	0,1775	- 3,1
440—460	0,1152	0,1150	- 0,2

Das erhaltene Filtrat kann unmittelbar flammenphotometriert werden. Wir führten die Bestimmung mit einem Kalium-Interferenzfilter "K 77" aus. Die Gegenwart von Kalium kann dabei nicht stören, da sämtliche adsorptiv gebundene Ionen vorhergehend durch Barium ersetzt wurden.

Unsere Methode ist in Tabelle I an den Messungsdaten eines gegebenen Bodenprofils dargestellt. Auf Grund dieser Daten beträgt die mittlere Abweichung des Durchschnittwertes der flammenphotometrischen Messungen von demjenigen der gewichtsanalytischen 0,59 %, die mittlere Abweichung der einzelnen Messungen 2,83 %. Diese Resultate sind als gute zu bezeichnen, da sie innerhalb der für Serienmessungen zugelassenen 3 prozentigen Fehlergrenze des Apparates liegen.

#### Literatur

- [1] *D'Ans, J., E. Lax*: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer, Berlin, 1949).
- [2] *Ballenegger, R.*: Talajvizsgálóti módszerkönyv (Mezőgazdasági Kiadó, Budapest, 1953).
- [3] *Dzubay, M.*: Magyar Kémiai Folyóirat **64**, 483 (1958).
- [4] *Kick, H.*: Z. Pflanzenernähr. Düngung, Bodenkunde **60**, 163 (1953).
- [5] *Kick, H.*: Z. Pflanzenernähr. Düngung, Bodenkunde **75**, 67 (1956).
- [6] *Knickmann, E.*: Methodenbuch Bd. I. Die Untersuchung von Böden (Neumann Verlag, Berlin, 1955).
- [7] *Lundegårdh, H.*: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (Gustav Fischer, Jena, 1929).
- [8] *Mehlich, A.*: Soil Science (Baltimore). **66**, 443 (1948).
- [9] *Mitchell, R. L.*: The spectrographic analysis of soils, plants and related materials. Commonwealth bureau of soil science (Harpden, 1948).
- [10] *Pungor, E., A. Hegedűs*: Magyar Kémiai Folyóirat. **61**, 309 (1956).
- [11] *Schroeder D.*: Z. Pflanzenernähr. Düngung, Bodenkunde **73**, 86 (1956).

**EINE BEMERKUNG ZUR VERSCHIEBUNG DER  
ABSORPTIONSMAXIMA VON VERSCHIEDENEN  
WÄSSRIG—GLYZERINISCHEN FLUORESC EINLÖSUNGEN**  
(Kurze Mitteilung)

Von L. GÁTI und L. SZALAY

Institut für Experimentalphysik der Universität Szeged

Professor Dr. Árpád Kiss zum 70. Geburtstage gewidmet

(Eingegangen am 18. Februar 1960.)

In Zusammenhang mit der Untersuchung der Rotationsdepolarisation der Fluoreszenz von Fluorescein wurden die Absorptionsspektren verschiedener wäßrig-glyzerinischer Fluoresceinlösungen der Konzentration  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l gemessen [1]. Es wurde eine Rotverschiebung der Absorptionsmaxima mit wachsendem Glyzeringehalt gefunden, die aber in [1] nicht gedeutet wurde.

Neuerdings beschäftigten sich mehrere theoretische und experimentelle Arbeiten mit dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Lage der Absorptionsmaxima bzw. auf die Verschiebung der Maxima, mit besonderer Rücksicht auf den Brechungsindex ( $n$ ) und die Dielektrizitätskonstante ( $D$ ) des Lösungsmittels [2]—[4]. Auf Grund dieser Arbeiten gelang es uns eine Erklärung der oben erwähnten Rotverschiebung zu finden.

Fig. 1 zeigt die Absorptionsspektren einiger herausgegriffenen Lösungen; die Ordinaten wurden zwecks einer bequemeren Übersichtlichkeit der Verschiebung in relativen Einheiten aufgetragen. Spalte 5 der Tab. 1 enthält die Wellenzahlen der Maxima in  $\text{cm}^{-1}$ . Wenn man nach [3] diese Wellenzahlen als Funktion der Größe  $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$  darstellt, ergibt sich eine Gerade (Fig. 2). Entsprechend [2] und [4] wurde nun die Wellenzahldifferenz  $\Delta\bar{\nu}$  (bezogen auf die wäßrige Lösung) auf Grund der Angaben der Tab. 1 berechnet, mit Hilfe der Formel

$$\Delta\bar{\nu} = a \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} + b \left( \frac{D - 1}{D + 1} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right);$$

dabei bedeuten  $a$  und  $b$  empirische, von der Lösung abhängige Konstanten, die mit der Anwendung des gemessenen  $\Delta\bar{\nu}$ -Wertes von zwei, in Spalte 7 mit Punkt bezeichneten Lösungen bestimmt wurden ( $a = 4858 \text{ cm}^{-1}$ ,  $b = 1217 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Brechungsindices und die Dielektrizitätskonstanten wurden aus der Literatur genommen und — wenn es nötig war — durch Interpolation

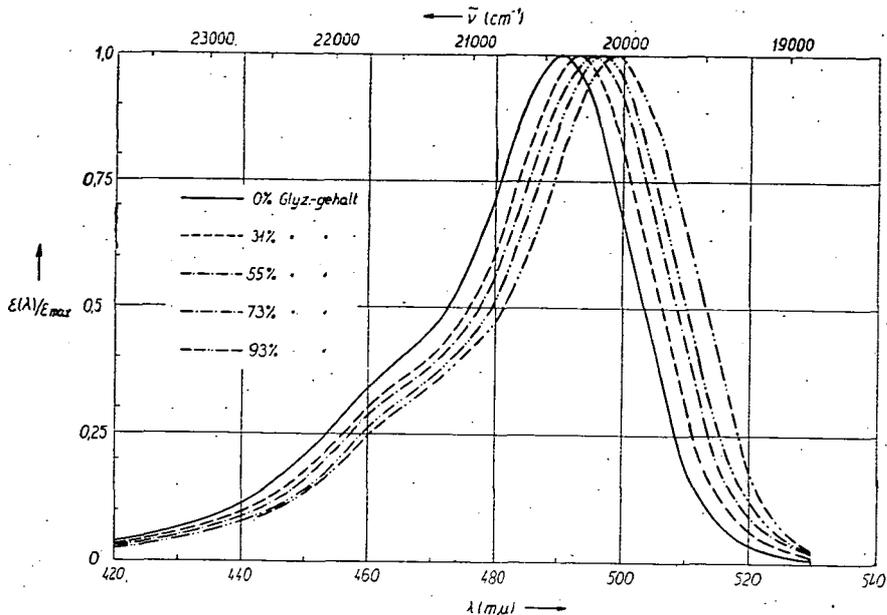


Fig. 1. Absorptionsspektren von wäßrig-glycerinischen Fluoresceinlösungen der Konzentration  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l mit verschiedenem Glyzerinegehalt.

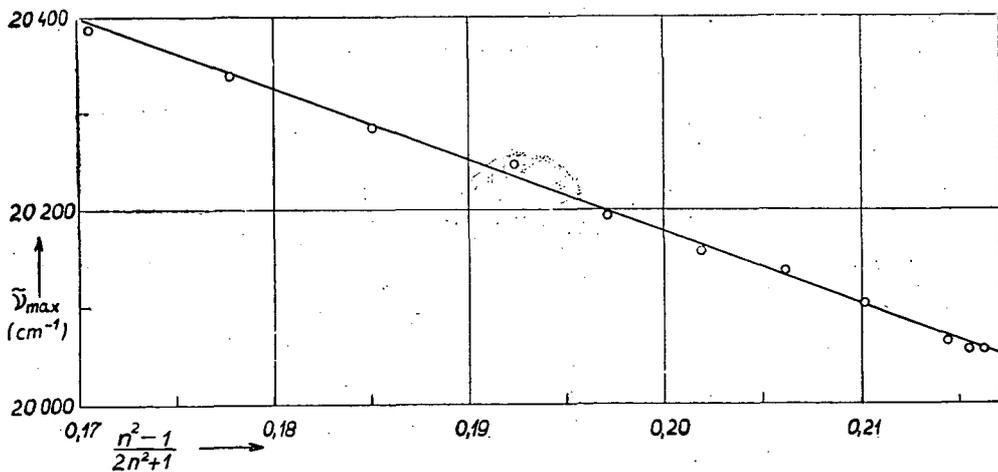


Fig. 2. Die Abhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums wäßrig-glycerinischer Fluoresceinlösungen (Konzentration  $1 \cdot 10^{-4}$  Mol/l) mit verschiedenem Glyzerinegehalt von der Größe  $(n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ .

ermittelt [5]. Ein Vergleich der Angaben der Spalten 6 und 7 in Tab. 1 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten  $\Delta\bar{\nu}$ -Werte. Diese Übereinstimmung weist darauf hin, daß die theoretischen Bedingungen für die Erklärung der lösungsmittelbedingten Verschiebung von Absorptionsmaxima erfüllt sind, d. h. daß die Absorption bei diesen Lösungen nur von Dispersionskräften und von einer Wechselwirkung permanenter Dipolmomente abhängt.

Tabelle 1

1	2	3	4	5	6	7
Glyzerin- gehalt in Volumproz.	$n$	$\frac{n^2-1}{2n^2+1}$	D	$\bar{\nu}_{\max}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\bar{\nu}$ gemessen	$\Delta\bar{\nu}$ berechnet
0	1,333	0,1706	81,1	20 387	0	-3,9
15	1,352	0,1778	77,4	20 338	49	49,0
31	1,372	0,1851	73,4	20 284	103	.
45	1,392	0,1924	69,9	20 247	140	156,9
55	1,406	0,1972	67,4	20 194	193	192,9
65	1,420	0,2019	64,9	20 157	230	228,3
73	1,433	0,2062	62,9	20 137	250	260,6
81	1,445	0,2102	60,9	20 104	283	290,9
90	1,458	0,2144	58,7	20 064	323	.
93	1,462	0,2155	57,9	20 056	331	331,7
94,4	1,464	0,2162	57,6	20 056	331	337,1

## Literatur

- [1] Gáti, L.: Dissertation (Universität von Szeged, 1958).  
 [2] McRae, E. G.: J. Phys. Chem. **61**, 562 (1957).  
 [3] Свердлови, О. В.: Опт. и спектр. **6**, 349 (1959).  
 [4] Popovich, O., L. B. Rogers: J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4469 (1959).  
 [5] International Critical Tables (New-York, London, 1930) Bd. VII. S. 68.  
 D'Ans, I., E. Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker (Springer-Verlag, 2. Aufg., 1949).

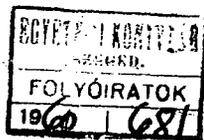


## INDEX

<i>J. Hires</i> : Árpád Kiss 70 Jahre alt . . . . .	3
<i>R. Bognár, V. Szabó</i> und <i>R. É. Dávid</i> : Ultraviolettabsorptionsspektren von Isoflavonen	6
<i>J. Hires</i> und <i>L. Hackl</i> : Examination on the Solvent Effect of Ultraviolet Absorption Spectra of Aromatic Azomethines Containing OH-Group . . . . .	19
<i>J. Balog</i> : Beiträge zur Frage der Lichtabsorption des hydratierten Pt-Ions . . . . .	28
<i>M. Bán</i> und <i>E. Horváth</i> : Absorptionsspektren von anorganischen Koordinationskomplexen IV (Ergänzungen zur Interpretierung des Spektrums von Tetracyano-Nickel (II) Ion) . . . . .	34
<i>T. Кочиш</i> и <i>Л. Зомбори</i> : Дополнительные данные для спектрального анализа исходного материала и продуктов в глиноземном производстве . . . . .	39
<i>Á. I. Kiss</i> : Der Zusammenhang zwischen dem Absorptionsspektrum der aromatischen Schwefelverbindungen und der Elektronenstruktur des Schwefelatoms . . . . .	45
<i>J. Szöke</i> : Über die Struktur der Uranyl-Komplexe . . . . .	51
<i>E. Plško</i> : Beitrag zu den Methoden der chemischen Strukturforshung unter Anwendung von Reflexionsspektren . . . . .	58
<i>G. Varsányi</i> : Band Contours of Infrared Vapour Spectra of Some Dihalogenbenzene Molecules . . . . .	67
<i>Л. Ланг, А. Винце, И. Чато, Т. Хорват</i> и <i>И. Нуридшань</i> : Исследования способности к помутнению некоторых стрептомициновых препаратов . . . . .	79
<i>M. Dzubay</i> : Flammenphotometrische Bestimmung der Adsorptionskapazität von Erdböden mittels einer weiteren Barium-Bande . . . . .	83
<i>L. Gáti</i> und <i>L. Szalay</i> : Eine Bemerkung zur Verschiebung der Absorptionsmaxima von verschiedenen wäßrig-glyzerinischen Fluoreszeinlösungen . . . . .	87

TOMI PRIORES:

Acta Chemica, Mineralogica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1928—29.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—2,	1932.
” ” ” ” ”	Tom. III,	Fasc. 1—3,	1934.
” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 1—3,	1934.
” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 1—3,	1937.
” ” ” ” ”	Tom. VI,	Fasc. 1—3,	1938.
” ” ” ” ”	Tom. VII,	Fasc. 1—3,	1939.
Acta Chemica et Physica,	Tom. I,	Fasc. 1—2,	1942.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—6,	1948—50.
Acta Physica et Chemica, Nova series,	Tom. I,	Fasc. 1—4,	1955.
” ” ” ” ”	Tom. II,	Fasc. 1—4,	1956.
” ” ” ” ”	Tom. III,	Fasc. 1—4,	1957.
” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 1—2,	1958.
” ” ” ” ”	Tom. IV,	Fasc. 3—4,	1958.
” ” ” ” ”	Tom. V,	Fasc. 1—2,	1959.



A kiadásért felelős: Budó Ágoston  
1960

A kézirat nyomdába érkezett: 1960. április. Megjelenés: 1960. augusztus

Példányszám: 500 — Ábrák száma: 64 — Terjedelem: 8 (A/5) iv

Készült kéziszedéssel, íves magasnyomással, az MNOSZ 5601—54 és az MNOSZ 5602—50 Á szabványok szerint

---

Szegedi Nyomda Vállalat 60-1851