

9. Á. Kiss u. M. Gerendás: Acta chem. mineral. physik. Univ. Szeged 4 (1934—35) 124, 172. 5 (1935—36) 153.
10. A. L. Sclar: J. chem. Phys. 7 (1939) 984.
11. G. Scheibe: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59 (1926) 2618.
12. J. Meisenheimer u. O. Dorner: Liebigs Ann. Chem. 502 (1933) 156.
13. M. Pestemer u. Mitarbeiter: Monatsh. Chem. 68 (1936) 926. 70 (1937) 104.
14. P. Csokán: Z. physik. Chem. A. 191 (1942) 164.
15. Á. Kiss, G. Fodor u. L. Lózsa: Acta. chem. physik. Univ. Szeged 2 (1948) 25.
16. a) Á. Kiss, G. Bácskai u. E. Varga: Acta. Chem. physik. Univ. Szeged 1 (1943) 155. b) É. Hertel u. M. Schintzel: Z. physik. Chem. B. 48 (1941) 289.
17. W. Hückel: Theor. Grundl. org. Chem. Leipzig. 1941 Bd. II. S. 97.

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität in Szeged  
 Direktor: Prof. Dr. Á. Kiss

## Zur Lichtabsorption der Antipyrinkomplexe.

Á. KISS und Gy. BÁCSKAI.

### Einleitung.

In einer früheren Arbeit (1) bei den innerkomplexen Verbindungen des Äthylendiimins wurde die Frage beantwortet, in welchem Masse beeinflussen die Liganden und das Zentralion des Komplexes gegenseitig ihre Extinction. Diesmal wird diese Frage bei den stabilen und gut erforschten Antipyrinkomplexen besprochen. Die Versuche hat während seiner Doktorarbeit Bácskai (2) ausgeführt. Die Komplexe hat er nach den Literaturangaben (3) hergestellt und ihre Reinheit durch Schmelzpunktsbestimmungen bzw. durch Analyse kontrolliert. Die Experimentelle Einrichtung und die Messmethode betreffend verweisen wir auf früheren Arbeiten (4).

### Zum Mechanismus der Lichtabsorption.

Da nach Ramanspektrum (5) den Grundzustand des Antipyrens becherisch die Grenzform a (Abl. 6) so setzt sich seine Absorption aus dieser des Phenil- und Pyrasolonkernen zusammen. Bei seinen Komplexen, im Falle einer semipolaren Bindung, baut sich die Extinktionskurve auf aus den Eigenabsorption des Zentralions, des Antipyrimoleküls und der koordinativen Bindungselektronen. Die Extinktionskurve der untersuchten Komplexe beherrscht die Absorption des Antipyrens, worüber uns die mit  $\epsilon$  und  $\lambda$  definierten, der Kürze wegen, nicht wiedergegebenen Extinktionskurven einen Aufschluss geben können.

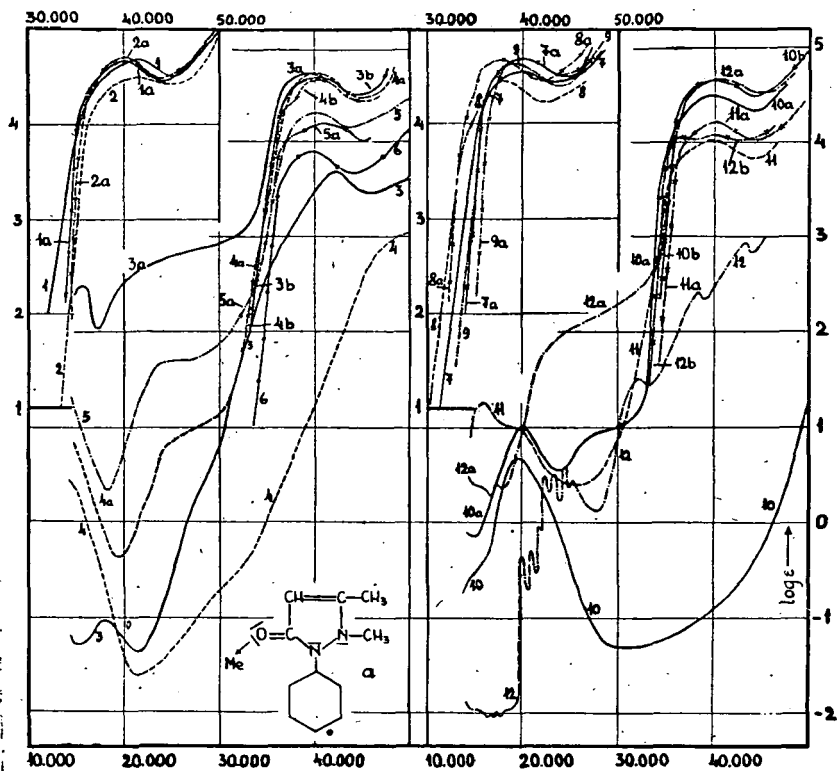
### Zur Struktur der Komplexe.

Nach Ramanspektrum des Zinkantipyrens sollte die Bindung zwischen Zentralion und Antipyrimolekül das Sauerstoffatom vermitteln (6). Aus sterischen Gründen ist dies leichter zu verstehen, als wenn die Bindung zwischen Stickstoffatom und Zentralion stattfindet (6). Die letztere Annahme ist nach Analogien mit den sehr stabilen Amminkomplexen sehr lockend. In beiden Fällen ist die Bindung eine Dipol-Ionenbindung,

welche bei den stabileren Komplexen der Metallen mit unaufgefüllten äußeren Elektronenschalen in eine semipolare Bindung übergeht.

*Zur gegenseitigen Beeinflussung der Farbträger im Molekül.*

Um zu zeigen, in welchem Masse beeinflusst die Komplexbildung die Eigenabsorption des Zentralions und des Antipyrinmoleküls, wurde die Extinktion der Komplexe nach der Formel:  $\epsilon = \epsilon_1 + n \epsilon_2$  berechnet. Hier bedeuten  $\epsilon_1$  die Extinktionskoeffizienten des Zentralions im Falle ihrer Perchlorate,  $\epsilon_2$  diese des Antipyrins und  $n$  die Anzahl der gebundenen Antipyrinmoleküle.



Kurve 1:  $\text{Al}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_3$ , Kurve 1a: Dieselbe berechnet., Kurve 2:  $\text{Zn}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$ , Kurve 2a: Dies. ber., Kurve 3:  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , Kurve 3a  $\text{Fe}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_3$ , Kurve 3b: Dies. ber., Kurve 4:  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ , Kurve 4a  $\text{Cu}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$ , Kurve 4b: Dies. ber., Kurve 5:  $\text{Cu}(\text{Ant.})_2, \text{Cl}_2$ , Kurve 5a: Dies. ber., Kurve 6: Antipyrin, Kurve 7:  $\text{Pb}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$ , Kurve 7a: Dies. ber., Kurve 8:  $\text{Cd}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$ , Kurve 8a: Dies. ber., Kurve 9:  $\text{Mn}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$ , Kurve 9a: Dies. ber., Kurve 10:  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ , Kurve 10a:  $\text{Co}(\text{Ant.})_6(\text{ClO}_4)_2$ , Kurve 10b: Dies. ber., Kurve 11:  $\text{Co}(\text{Ant.})_2\text{Cl}_2$ , Kurve 11a: Dies. ber., Kurve 12:  $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ , Kurve 12a:  $\text{UO}_2(\text{Ant.})_5(\text{ClO}_4)_3$ , Kurve 12b: Dies. ber.

Die nach der Formel berechneten Extinktionskurven von Al-, Zn-, Cd-, Pb-Komplexen (punktiert gezeichnet) weichen von den experimentell erhaltenen wenig ab. Das starke Abweichen der gemessenen, bzw. experimentell erhaltenen Extinktionskurven der Komplexe der farbigen Metallionen, mit unaufgefüllten äußeren Elektronenschalen, zeigt die starke, durch die

Komplexbildung verursachte Beeinflussung der Extinktion im Lichtbaren und an der Grenze desselben. Dies bedeutet die starke Beteiligung der koordinativen Bindungselektronen in der Lichtabsorption, bzw. die Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit, eventuell eine Aufspaltung der Terme. Die Eigenabsorption des Antipyrins wird bei allen untersuchten Komplexen nur wenig geändert. Die Ursache davon, dass bei Antipyrin verursacht die Komplexbildung keine stärkere Deformation. Die Elektronenverteilung des Zentralions wird dagegen, vor der Stärke der Bindung abhängend geändert. Die Extinktionsänderungen sind aber viel schwächer als bei den polycyclische innerkomplexen Verbindungen (7).

#### Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von Antipyrin von seinen Li-Na-K-Sr-Ba-Cu-Mg-Zn-Cd-Pb-Al-As-Bi-Co-Ni-Fe- und  $\text{UO}_2$ -Komplexen, weitgehend die Extinktionskurven der Perchloraten dieser Kationen im Wasser ausgemessen.

Die Extinktionskurven der erwähnten Perchloraten gehören den vollständig hydratisierten Metallen an. Bei Cu-Co-, Ni-Fe-,  $\text{UO}_2$ -Mn-Ionen besteht die Lichtabsorption in der Anregung der aussersten Elektronen der Metallionen und der koordinativen Bindungselektronen. Bei den farblosen Metallionen mit vollständig aufgefüllten aussersten Elektronenschalen zeigt ihre starke Durchlässigkeit, dass die Ion-Dipolanziehung der chemischen Hydratation nicht in die koordinative Bindung übergeht.

Die Lichtabsorption der Komplexe setzt sich zusammen aus der Eigenabsorption des Zentralions und des Antipyrins. Die Komplexbildung verursacht eine tiefgreifende Änderung der Extinktion der farbigen Ionen. Die Extinktionen des Antipyrins wird beinahe unverändert gelassen. Die Ursache davon, dass die an einer Koordinationsstelle stattfindende Bindung verursacht nicht so starke Deformation des Antipyrinmoleküls, als die Bildung von polycyclischen innerkomplexen Verbindungen.

Szeged (Ungarn) Februar 1948.

#### Schrifttum.

1. Á. Kiss, P. Csokán u. G. Nyíri: Z. physik. Chem. A. 190 (1942) 65.
2. Gy. Bácskai: Dissertation, Szeged (1944).
3. E. Wilke-Dörturt u. O. Schlipfke: Z. anorg. allg. chem. 170 (1928) 129. 183 (1929) 301, 184 (1929) 2. A. Kolbe: Z. anorg. allg. Chem. 83 (1913) 193. 60 (1908) 123.
4. Á. Kiss u. M. Gerendás: Acta. Chem. mineral. physica Univ. Szeged. 4 (1935) 272, 5 (1937) 153.
5. X. J. Taboury u. L. Bourreau: Bull. Chem. Soc. 125 (1945) 594.
6. G. I. Ryabchickon u. E. A. Terenkeva: Compt. Rend. Akad. Sci. U.S.S.R. 51 (1946) 29. P. Souchay: Bul. Soc. Chem. 7. (1940) 797, 835.
7. Á. Kiss, G. Bácskai u. P. Csokán: J. Prakt. Chem. 2/160 (1942). Á. Kiss u. G. Nyíri: Z. anorg. allg. Chem. 249 (1942) 340. Á. Kiss u. R. Szabó: Z. anorg. allg. Chem. 252 (1943) 172.

