

Es scheint daher aussichtslos, in dieser Körperklasse nach Verbindungen zu suchen, die nur analgetisch wirken, ohne die anderen Teilwirkungen zu besitzen. Ebenso ist die Aussicht sehr gering, jemals Analgetica von diesem Wirkungstyp zu finden, denen jede Suchtgefahr fehlt. Denn die Dämpfung des stark unlustbetont erlebten

Anteils des — eventuell pathologisch übererregbaren — protektiven Systems führt zum gefährlich verlockenden Gefühl einer Euphorie, das zum hemmungslosen Mißbrauch dieser sonst so segensreichen Pharmaca verführen kann.

Eingeg. am 9. Okt. 1954 [A 625]

Farbe und Konstitution von Komplexverbindungen der Übergangselemente

Von Prof. Dr. HERMANN HARTMANN und Dr. HANS LUDWIG SCHLÄFER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt/Main

Nach einem Überblick über ältere Deutungsversuche werden Ergebnisse quantentheoretischer Betrachtungen am Beispiel der Cr^{3+} -Komplexe dargestellt. Bekannte Spektren zwei- und dreiwertiger Ionen werden vom Standpunkt der Theorie aus gedeutet. Die Komplexbildungstendenz läßt sich durch Erweiterungen der elementaren elektrostatischen Theorie verstehen.

Einleitung

Die Komplexverbindungen der Übergangsmetalle sind ein besonders günstiges Objekt für Untersuchungen über Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution, weil bei ihnen einerseits eine große Mannigfaltigkeit oft prächtiger visueller Farben beobachtet wird und andererseits systematische Variationen unter Erhaltung des Bauprinzipis chemisch leicht möglich sind. Seit den grundlegenden Arbeiten A. Werners sind zahlreiche Untersuchungen über die Absorptionsspektren isolierter und gelöster Komplexverbindungen der genannten Art ausgeführt worden. J. Shibata¹⁾, R. Tsuchida²⁾ und ihre Mitarbeiter, ferner A. v. Kiss³⁾ und Mitarbeiter sowie R. Samuel⁴⁾ und Mitarbeiter haben aus den erhaltenen Befunden phänomenologische Regeln abzuleiten versucht. Elektronentheoretische Deutungen sind von G. Joos⁵⁾ und O. Deutschbein⁶⁾ sowie von D. M. Bose und S. Datta⁷⁾ versucht worden. Zu einer befriedigenden Lösung der angeschnittenen Probleme haben alle diese Arbeiten nicht geführt. Das hat nicht zum wenigsten seinen Grund darin, daß die publizierten Absorptionsspektren von Komplexsalzen in Lösungen nicht immer einer kritischen Betrachtung Stand halten. Vielfach sind von den Autoren der Lösungszustand des Salzes und die Tatsache, daß je nach den Konzentrations- und Aciditätsbedingungen sehr verschiedene Ionentypen in Lösung vorliegen können, nur ungenügend beachtet worden.

Die Absorptionsspektren von Komplexsalzen der Übergangselemente weisen im Spektralbereich $\lambda = 2000\text{--}8000 \text{ \AA}$ in der Regel Banden recht verschiedener Intensität auf. Im langwelligen Bereich $\lambda > 3000 \text{ \AA}$ beobachtet man meistens eine oder mehrere Absorptionsbanden, für die $\log \epsilon$, bei Verwendung der üblichen Maßeinheiten⁸⁾, Werte zwischen etwa 0,5 und 2 besitzt. Im kurzwelligen Bereich $\lambda < 3000 \text{ \AA}$ liegen Banden mit $\log \epsilon \sim 3\text{--}4$. Die lang-

welligen schwachen Banden wurden bereits von Tsuchida und Shibata Elektronenübergängen innerhalb der unaufgefüllten Zwischenschale des Zentralions zugeordnet. Die kurzwelligen intensiven Banden wurden von den japanischen Forschern sowie von E. Rabinowitsch⁹⁾ und M. Linhard und Mitarbeitern¹⁰⁾ als Elektronenübergangsbanden gedeutet. Es soll also bei Lichtabsorption in diesen Banden ein Elektronenübergang zwischen Zentralion und Liganden stattfinden, wie er erstmals von J. Franck und G. Scheibe¹¹⁾ bei den Halogen-Ionen in wäßriger Lösung gefunden worden ist. Wir werden auch im folgenden die langwelligen und die kurzwelligen Banden getrennt behandeln und uns in erster Linie mit den langwelligen schwachen Banden beschäftigen.

In neuerer Zeit wurde eine Reihe von ausgezeichneten experimentellen Untersuchungen der Absorptionsspektren von Komplexsalzen des Kobalts und des Chroms von M. Linhard und Mitarbeitern¹⁰⁾ publiziert. In der ersten dieser Arbeiten^{10a)} hat M. Linhard zeigen können, daß selbst bei dem Prototyp der starken Komplexe, nämlich beim Kobalt(III)-hexammin-Ion $[\text{Co}^{III}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ einzelne Banden dem Zentralion und einzelne Banden den Liganden zugeordnet werden können. Diese Erkenntnis hat theoretische Untersuchungen ausgelöst, über die wir im nächsten Abschnitt zusammenfassend berichten. Im Anschluß daran sind experimentelle Untersuchungen angestellt worden, die zusammen mit den Arbeiten von Linhard eine Prüfung der theoretischen Vorstellungen möglich gemacht haben. Die wesentlichen Resultate werden im zweiten Abschnitt dieses Aufsatzes dargestellt. Im dritten Abschnitt wird das Bindungsproblem bei Komplexionen im Zusammenhang mit der entwickelten Theorie diskutiert.

I. Quantenmechanische Theorie der Lichtabsorption von Komplexsalzen der Übergangselemente

Über den Mechanismus der Bindung der Liganden eines Komplexions an das Zentralion sind zwei Vorstellungen entwickelt worden.

1.) Nach A. Magnus¹²⁾ soll sowohl bei Anlagerungs- wie bei Einlagerungskomplexen der Zusammenhalt des Komplexions durch elektrostatische Kräfte zwischen den

¹⁾ J. Shibata, J. Coll. Sci. Imp. Univ. Tokyo, 1915–21, J. chem. Soc. Japan 1915–1922.

²⁾ R. Tsuchida: Absorption Spectra of Coordination Compounds I, II, III, IV, Bull. Chem. Soc. Japan 13, 388, 436, 471 [1938]; 15, 427 [1940]. Ferner zahlreiche andere Arbeiten.

³⁾ A. v. Kiss u. Mitarb., Acta chem. mineralog. physica [Szeged] 7, 119 [1939]; Z. physik. Chem. (A) 180, 117 [1937]; 186, 239 [1940]; Z. anorg. Chem. 235, 407 [1937]; 244, 98 [1940]; 245, 355 [1940]; 246, 28 [1941].

⁴⁾ R. Samuel u. Mitarb., Trans. Faraday Soc. 31, 423 [1935]; Z. physik. Chem. (B) 22, 424 [1933]; 70, 59 [1931].

⁵⁾ G. Joos, Ann. Physik. 87, 1076 [1926]; Ergebn. exakten Naturwiss. 18, 78 [1939]; Physik. Z. 29, 117 [1928] sowie andere Arbeiten.

⁶⁾ O. Deutschbein, Z. Physik. 77, 489 [1932] und andere Arbeiten.

⁷⁾ D. M. Bose u. S. Datta, Z. Physik 80, 376 [1932].

⁸⁾ ϵ = molarer dekadischer Extinktionskoeffizient, c = Konz. in mol/l, E = Extinktion, d = Schichtdicke in cm.

$E = 10 \log \frac{J_0}{J}$; $\epsilon = \frac{E}{c \cdot d}$

⁹⁾ E. Rabinowitsch, Rev. mod. Physics 14, 112 [1942].

¹⁰⁾ M. Linhard u. Mitarb., a) Z. Elektrochem. 50, 224 [1944]; b) Z. anorg. Chem. 262, 328 [1950]; c) ebenda 263, 233 [1950]; d) ebenda 264, 321 [1951]; e) ebenda 266, 49 [1951]; f) ebenda 266, 73 [1951]; g) ebenda 267, 113 [1951]; h) ebenda 267, 121 [1951].

¹¹⁾ J. Franck u. G. Scheibe, Z. physik. Chem. 13, 22 [1928]. J. Franck u. F. Haber, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. Kl. 250, [1931].

¹²⁾ A. Magnus, Z. anorg. Chem. 124, 292 [1922].

Komplexbestandteilen bedingt sein. Nach *Magnus* hat man sinngemäß anzunehmen, daß die Elektronenwolken des Komplexions einerseits und der Liganden andererseits sich nicht wesentlich durchdringen, so daß man die Elektronensysteme des Zentralions und der Liganden wenigstens in erster Näherung als getrennte Systeme behandeln darf.

2.) Nach *Sidgwick*¹³⁾ und *L. Pauling*¹⁴⁾ soll, jedenfalls bei den starken Komplexen, die häufig nach *Klemm* auch als „Durchdringungskomplexe“ bezeichnet werden, zwischen Zentralion und Liganden Elektronenpaarbindung stattfinden, so daß dann das Elektronensystem des Komplexions nur mehr als Ganzes betrachtet werden könnte.

Die *Linhard*sche Untersuchung des Kobalt(III)-hexammin-Spektrums^{10a)} hat den einen von uns und *F. E. Ilse*¹⁵⁾ ermutigt, einer theoretischen Untersuchung der Absorptionsspektren der Komplexe der Übergangsmetalle die *Magnus*sche elektrostatische Theorie zunächst zugrunde zu legen. Nur wenn Komplexion und Liganden wenigstens in erster Näherung als gesonderte Systeme betrachtet werden können, ist die *Linhard*sche Beobachtung verständlich, daß im Spektrum des Kobalt(III)-hexammin-Ions einzelne Banden einzelnen Komplexbestandteilen zugeordnet werden können.

Wenn man von dem damit festgelegten Gesichtspunkt ausgeht, hat man das Absorptionsspektrum eines Komplexions in erster Näherung als eine Überlagerung der Absorption des Zentralions und der der Liganden anzusehen. Wenn dann die Ligandenabsorption, wie man in vielen Fällen plausibel annehmen kann (siehe unten), hinreichend kurzwellig liegt, ist für den langwelligen Teil des Absorptionsspektrums das Zentralion verantwortlich zu machen. Die Theorie wird in erster Linie diesen langwelligen Teil zu behandeln haben.

Die Termsysteme¹⁶⁾ derjenigen freien Ionen, die als Zentralionen interessierender Komplexe auftreten können, sind in der Mehrzahl der Fälle aus der Analyse der Emissionsspektren der Elemente bekannt¹⁷⁾. Beim Einbau der Ionen in die Komplexe werden diese bekannten Termsysteme verändert, weil die Ionen dabei unter den Einfluß der von den Liganden herrührenden elektrischen Felder geraten. Die Veränderungen bestehen zum Teil darin, daß Terme aufgespalten werden, zum Teil darin, daß Terme nur verschoben werden. Bei der theoretischen Ermittlung der Veränderung im Termsystem kann man in zwei Schritten vorgehen. Beim ersten Schritt, zu dem als Hilfsmittel die Darstellungstheorie der Symmetriegruppen zur Verfügung steht¹⁸⁾, wird qualitativ das Aufspaltungsbild bestimmt. Die gruppentheoretische Vorbehandlung erleichtert dann außerdem den zweiten Schritt, bei dem mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie das Ausmaß der Termaufspaltungen und

Termverschiebungen in Näherung quantitativ ermittelt wird. Der Aufspaltungstypus eines gegebenen Terms hängt von der Art dieses Terms und von der Symmetrie des auf das Ion einwirkenden Feldes ab. Solange die Spin-Bahn-Kopplung geringfügig ist, wird der Aufspaltungstyp vor allem durch die Drehimpulsquantenzahl *L* des Terms bestimmt, so daß also dann der Aufspaltungstypus bei gegebener Symmetrie für alle P-Terme bzw. alle D-Terme usw. derselbe ist. (Nicht entartete S-Terme können natürlich nur verschoben werden). Von der Symmetrie des einwirkenden Feldes hängt der Aufspaltungstyp im allgemeinen so ab, daß mit einer weiteren Verringerung der Symmetrie der Aufspaltungsgrad erhöht wird. So spaltet z. B. ein P-Term bei Einwirkung eines oktaedrischen Feldes auf das Ion nicht auf, die Aufspaltung tritt aber ein, wenn die Symmetrie etwa durch Übergang zu einem tetragonalen Feld weiter verringert wird. Als Beispiel geben wir für den besonders wichtigen Fall des oktaedrischen Feldes in Tabelle 1 die Zahl der Aufspaltungsprodukte verschiedener Termarten an.

Termart	Zahl der Aufspaltungsprodukte
S	1
P	1
D	2
F	3
G	4

Tabelle 1
Termaufspaltung im elektrischen Feld bei O_h -Symmetrie

Wie man mit Hilfe dieser Tabelle die Veränderungen qualitativ bestimmen kann, die beim Einbau etwa des Cr^{3+} -Ions in einen oktaedrisch gebauten Komplex eintreten, zeigen wir an Bild 1. Dort ist auf der linken Seite

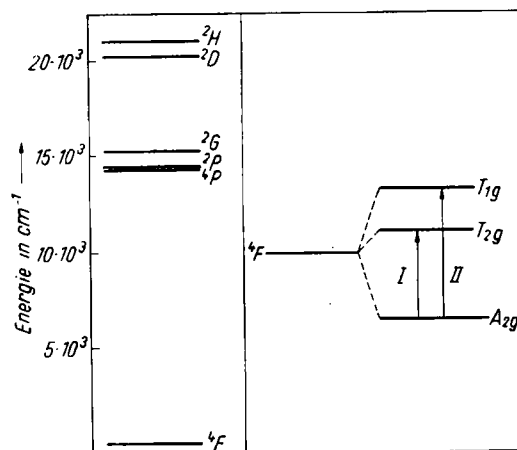


Bild 1

Tief liegende Terme des freien Cr^{3+} . Konfiguration $3d^3$

Aufspaltung des $4F$ -Grundterms bei O_h -Symmetrie des Feldes

das Termsystem des freien Cr^{3+} -Ions aufgetragen, so wie es sich aus der Analyse der Emissionsspektren ergibt. Die tiefsten Terme sind diejenigen, die aus der Konfiguration $3d^3$ hervorgehen. Der erste Term, der zu einer höheren Konfiguration gehört, liegt bei etwa 104000 cm^{-1} , kommt also als zu hoch liegend für die Erklärung langwelliger Absorption keineswegs mehr in Frage. Wir können uns auf die Diskussion der Terme zur Konfiguration $3d^3$ beschränken. Das sind einmal Quartett-Terme, und zwar der Grundterm $4F$ und ein darüber liegender Term $4P$. Im übrigen gehören zu $3d^3$ noch Dublett-Terme. Aus dem magnetischen Verhalten der Cr^{3+} -Komplexsalze folgt, daß

¹³⁾ *Sidgwick*, J. Amer. chem. Soc. 53, 1367, 3225 [1931].

¹⁴⁾ *L. Pauling*, J. Amer. chem. Soc. 53, 1391 [1931] sowie: The Nature of the chemical bond, Cornell 1939.

¹⁵⁾ *H. Hartmann* u. *F. E. Ilse*, Z. physik. Chem. 197, 239 [1951].

¹⁶⁾ Ionen können wie alle atomaren und molekularen Gebilde in der Regel in mehreren verschiedenen Zuständen existieren. Für jeden dieser Zustände hat der Energieinhalt des Ions einen charakteristischen Wert, der auf einer Energieskala durch einen Strich angedeutet werden kann. Die Gesamtheit dieser Striche bildet das Termsystem des jeweiligen Ions. Die Terme können zusätzlich dadurch näher bezeichnet werden, daß man mit Hilfe von Buchstaben oder Zahlensymbolen angibt, welche Drehimpulseigenschaften die Ionen in den betreffenden Zuständen besitzen. So ist z. B. der $3P$ -Term des Kohlenstoffatoms (Grundzustand des Kohlenstoffatoms) ein solcher, bei dem der Bahndrehimpulsvektor des Atoms den Betrag $1\frac{1}{2}\pi$ (dargestellt durch den Buchstaben P) und der Spinbetrag den Wert $1\frac{1}{2}\pi$ (ausgedrückt durch die Multiplizitätsangabe 3) besitzt.

¹⁷⁾ Vgl. z. B. *Landolt-Börnstein*, Phys.-Chem. Tab., 1. Band Atome-Ionen, 6. Aufl. 1950; Atomic Energy Levels I u. II, Nat. Bureau Standards 1949/1952.

¹⁸⁾ Vgl. *H. Bethe*, Ann. Physik (5) 3, 133 [1929]; *Speiser*: Theorie der Gruppen endl. Ordnung, 111. Berlin 1927; *Eyring* u. *Kimball*: Quantum Chemistry, London, 1949.

nicht nur der Grundterm des freien Ions ein Quartett-Term ist, sondern daß auch für das in den Komplex eingebaute Cr^{3+} -Ion ein Spaltprodukt eines Quartett-Terms den Grundzustand darstellt. Da nun Interkombinationen, also Übergänge zwischen Termen verschiedener Multiplizität, gegenüber solchen mit gleicher Multiplizität benachteiligt sind, können wir für die weitere Diskussion die Dublett-Terme vernachlässigen und brauchen uns nur mit den Quartett-Termen zu befassen. Nach Tabelle 1 spaltet der F-Term in drei Komponenten auf. (S. Bild 1 rechts). Jeder dieser Spaltterme gehört zu einer bestimmten irreduziblen Darstellung der Symmetriegruppe O_h des Gebildes. Es ist üblich, von der Zugehörigkeit dieser Terme zu bestimmten Rassen zu sprechen, wobei das Wort Rasse also nur für das Wort irreduzible Darstellung eintritt. Der ${}^4\text{P}$ -Term spaltet im oktaedrischen Feld nicht auf, er verwandelt sich aber in einen Term einer bestimmten Oktaeder-Rasse. Es ist sehr wichtig festzustellen, daß ein Term derselben Rasse (in Bild 1 sind die Rassensymbole bei den Termen angegeben) unter den Aufspaltungsprodukten des ${}^4\text{F}$ -Terms vorkommt. Das hat zur Folge, daß diese beiden Spalt- bzw. Verschiebungsterme den beiden Ursprungstermen nicht je einzeln, sondern nur zusammen zugeordnet werden können. Praktisch kann man jedoch die Zuordnung zu den einzelnen Termen sinnvoll noch dann vornehmen, wenn der Abstand der Ursprungsterme groß und die Aufspaltung bzw. Verschiebung noch klein ist. Wenn der beschriebene Fall vorliegt, führt die Störungsrechnung zu einer „Abstoßung“ der beiden Terme gleicher Rasse, so daß wir das Verschiebungsprodukt von ${}^4\text{P}$ zunächst einmal überhaupt außer Betracht lassen können. Der langwellige Teil des Absorptionsspektrums etwa des $[\text{Cr}^{III}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ - oder des $[\text{Cr}^{III}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ions sollte also durch die Gruppe der drei aus dem ${}^4\text{F}$ -Term entstehenden Spaltterme bestimmt sein. Wenn man nun für die Störungsrechnung plausible Annahmen über die Abstände zwischen Zentral-Ion und Liganden und über die elektrischen Dipolmomente der Liganden im Komplex macht, kommt man zu dem Resultat, daß die Abstände der drei Spaltterme voneinander Lichtfrequenzen entsprechen, die im sichtbaren Spektralgebiet liegen.

Wir sollten also nach Bild 1 zwei dort durch Pfeile gekennzeichnete Absorptionsbanden im sichtbaren Spektralgebiet feststellen. Das ist der Fall. Mit gruppentheoretischen Hilfsmitteln läßt sich leicht feststellen, daß die beiden Elektronenübergänge schon aus Symmetriegründen verboten sind, und es läßt sich weiter feststellen, daß es Normalschwingungen der Komplexionen gibt, mit denen die Elektronenübergänge in Kombination doch möglich werden. Die beiden beobachteten Banden sollten also fast verbotene Banden und deshalb sehr schwach sein. Das ist tatsächlich der Fall. In Bild 2 ist der langwellige Teil des Spektrums des Cr^{3+} -Hexammin- und des Cr^{3+} -Hexaaquo-Ions ($[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) nach Messungen von Linhard^{10a)} und von Bürger¹⁷⁾ dargestellt. Beide Spektren zeigen die zwei charakteristischen schwachen Banden. Diese Banden liegen beim Hexaaquo-Ion bei längeren Wellen als beim Hexammin-Ion. Da in erster Näherung der Abstand Zentralion-Ligand in den beiden Komplexionen derselbe sein wird, kann man aus dem Vergleich der beiden Spektren schließen, daß das elektrische Moment der NH_3 -Molekeln im Komplex größer ist als das der H_2O -Molekeln, so daß die Term-aufspaltung beim Hexammin-Ion größer wird. Bei den freien Molekeln ist bekanntlich das Dipolmoment des H_2O ($\mu = 1,84$) größer als das des NH_3 ($\mu = 1,46$). Die Tatsache, daß das $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -Ion in wäßriger Lösung gebildet, daß H_2O als Ligand also von NH_3 verdrängt wer-

den kann, hat aber die Komplexchemiker schon vor längerer Zeit zu der Annahme geführt, daß das effektive Moment der NH_3 -Molekel im Komplex größer ist als das effektive Moment der H_2O -Molekel. Eine solche Annahme

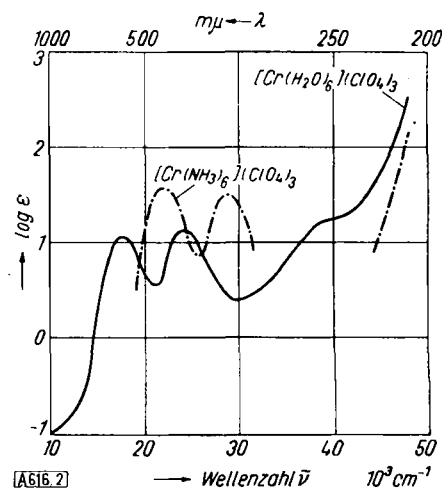


Bild 2
Absorptionsspektren von $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$ in wäßriger Lösung bzw. 0,14 m HClO_4

$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$	$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{ClO}_4)_3$
$\bar{\nu}_{\text{max}} \quad 17,54 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_{\text{max}} \quad 21,55 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$
$24,69 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$28,49 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$

war plausibel, weil die Polarisierbarkeit der NH_3 -Molekel größer ist als die der H_2O -Molekel, so daß das beim Einbau des Liganden in den Komplex zusätzlich induzierte Moment beim NH_3 größer sein sollte, weshalb eine Umkehrung der Reihenfolge der Gesamtmomente als möglich erschien. Die spektroskopischen Tatsachen bestätigen zusammen mit der geschilderten Theorie unabhängig diese Vorstellung.

Am Beispiel des Cr^{3+} erläutern wir weiterhin die zusätzlichen Veränderungen, die eintreten, wenn man durch Einführung anderer Liganden, welche also etwa zu Pentamminmonoacido- oder Tetrammindiacido-Salzen führt, die Symmetrie der Komplexe erniedrigt.

Die Monohalogeno-pentammin-Salze des Chroms $[\text{Cr}^{III}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ mit $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- , sind von Linhard^{10e)} eingehend untersucht worden. Linhard hat festgestellt, daß die längerwellige der beiden Chrom(III)-hexammin-Banden, die wir im folgenden mit I bezeichnen, in zwei Banden aufspaltet, wenn man zum Monoacido-Salz übergeht. Das eine der beiden Spaltprodukte bleibt praktisch an der Stelle der ursprünglichen Hexamminbande I liegen, das zweite Spaltprodukt ist nach längeren Wellen verschoben. Die Aufspaltung ist umso größer, je größer der Radius des Halogen-Ions ist. Die zweite Hexammin-Bande, die wir mit II bezeichnen, wird nach längeren Wellen verschoben und zwar etwa im selben Ausmaß, wie das zweite Spaltprodukt der Bande I. Linhard hält eine zusätzliche, allerdings sehr kleine Aufspaltung der verschobenen Bande II für nicht ausgeschlossen. Beim Übergang von der oktaedrischen Symmetrie O_h zur tetragonalen D_4 müssen nach der gruppentheoretischen Analyse die drei oktaedrischen Spaltterme A_{2g} , T_{2g} und T_{1g} des ursprünglichen ${}^4\text{F}$ -Terms in der in Bild 3 angedeuteten Weise aufspalten. Die anschließende Störungsrechnung ergibt, daß die Bande I des Hexammin-Salzes in zwei Banden aufspalten sollte, von denen die erste an der Stelle der ursprünglichen Hexammin-Bande liegt, die zweite nach längeren Wellen verschoben ist, und zwar umso mehr, je größer der Radius des Ionen-Liganden ist. Die Aufspaltung der

Bande II sollte im Energiemaßstab der Wellenzahl-Skala nur etwa $\frac{1}{20}$ von der der Bande I sein, dagegen sollten die beiden sehr nahe beieinander liegenden Teilbanden zusammen um etwa denselben Betrag nach langen Wellen verschoben sein, wie das zweite Spaltprodukt der Bande I. Man stellt also eine überraschende Übereinstimmung

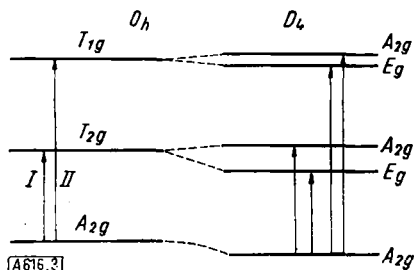


Bild 3
Aufspaltungsbild bei tetragonaler Symmetrie

mit den Linhard'schen Befunden fest. Bei kleineren Ionen-Radien sollten übrigens die Bandenaufspaltungen und Verschiebungen ihr Vorzeichen umkehren, eine Tatsache, die Linhard bei Nitrit als Ligand von Kobalt(III)-Komplexen festgestellt hat. Bei trans-Diacido-Komplexen des Cr^{3+} sollten sich die Aufspaltungen und Verschiebungen gegenüber den Monoacido-Komplexen verdoppeln. Experimentelle Daten zur Nachprüfung dieser und weiterer theoretischer Aussagen über cis-Diacido-Komplexe des Cr^{3+} stehen noch nicht zur Verfügung. Daß die Theorie in der Lage ist, die Unterschiede in den Spektren des Hexammin-Salzes und des Monoacido-pentammin-Salzes so besonders gut zu beschreiben, ist insofern nicht sehr verwunderlich, als die Unterschiede der von den Liganden in beiden Fällen erzeugten Felder quantitativ nicht sehr groß sind, so daß hier die Anwendung der Störungsrechnung als besonders sinnvoll erscheint.

II. Spezielle Absorptionsspektren

Die theoretischen und experimentellen Untersuchungen, von denen hier die Rede ist, sind nach einem besonderen Plan angelegt worden:

1.) Da die Mannigfaltigkeit der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle bei den III-wertigen Verbindungen besonders groß ist, wurden zunächst einmal vorwiegend Komplexe mit dreiwertigen Zentralionen in Betracht gezogen.

2.) Da die Verhältnisse bei Russel-Saunders-Kopplung besonders einfach zu überblicken sind, wurden die Untersuchungen zunächst auf die Übergangselemente der ersten Achtzehner-Periode beschränkt. Gegenstand der Untersuchung war also in erster Linie die Reihe der Ionen, die in Tabelle 2 angegeben ist. In dieser Tabelle ist für jedes

Ion	Elektronenkonfiguration des Grundzustandes	Grundterm des freien Ions
Ti^{3+}	3d	^4D
V^{3+}	3d ²	^4F
Cr^{3+}	3d ³	^4F
Mn^{3+}	3d ⁴	^6D
Fe^{3+}	3d ⁵	^6S

Tabelle 2
Elektronenkonfiguration und Grund-Terme einiger dreiwertiger freier Ionen

der Ionen die Elektronenkonfiguration hinzugefügt, zu der der Grundzustand des freien Ions gehört und außerdem ist jeweils der Grundterm des freien Ions, mit dessen Aufspaltung wir uns vorwiegend zu beschäftigen haben, eingetragen.

Dreiwertige Ionen

Bei der Betrachtung der Tabelle stellt man sofort fest, daß das Ti^{3+} -Ion den einfachsten Fall darstellt. Es besitzt nur ein d-Elektron als Außenelektron und spielt deshalb bei unseren Untersuchungen etwa die Rolle eines „Wasserstoffatoms“. Das Termsystem des freien Ti^{3+} -Ions ist besonders einfach. Außer dem ^4D -Grundzustand ist als nächst höherer Term der zur Konfiguration 4s gehörende ^2S -Zustand, der rund 80000 cm^{-1} über dem Grundzustand liegt, von Interesse. Der Abstand $^4\text{D}-^2\text{S}$ ist so groß, daß ein entsprechender Absorptionsübergang weit jenseits des Quarzultraviolett liegen müßte. Andererseits zeigen wäßrige Lösungen von Ti^{3+} -Salzen unter Bedingungen, bei denen, wie der eine von uns¹⁹⁾ nachgewiesen hat, $[\text{Ti}^{III}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Ionen vorliegen, schwache violette Farbe. Nach der dargestellten Theorie (s. Abschnitt 1) sollte der ^4D -Grundterm im oktaedrischen Feld der sechs H_2O -Molekeln in zwei Terme aufspalten, so daß wir mit einer langwelligen Absorptionsbande zu rechnen hätten. Die Störungsrechnung ergibt, daß diese Bande etwa bei $500\text{ m}\mu$ liegen sollte¹⁵⁾.

In den Bildern 4 und 5 sind die Absorptionsspektren von Ti(III)-chlorid- und $\text{Ti(III)-sulfat-Lösung}$ dargestellt. In beiden Fällen tritt im langwelligen Spektralgebiet eine schwache Bande auf, wie nach der Theorie zu erwarten ist.

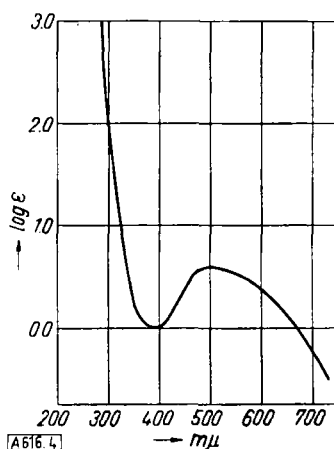


Bild 4
 $\text{TiCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in wäßriger Lösung. $c = 0,100\text{ mol/l}$
 $\lambda_{\text{max}} = 492 \pm 2\text{ m}\mu$

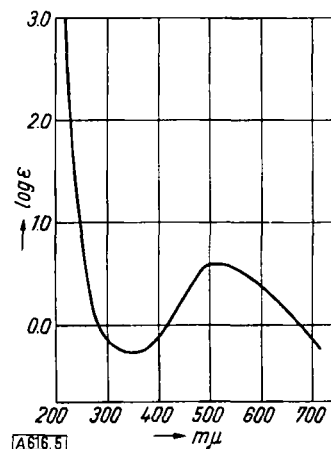


Bild 5
Titan(III)-sulfat in wäßriger Lösung. $c = 0,117\text{ mol/l}$
 $\lambda_{\text{max}} = 492 \pm 2\text{ m}\mu$

Das Maximum dieser Bande liegt in beiden Fällen bei $492 \pm 2\text{ m}\mu$. Der feste Cs-Ti-Alaun, in dem das Ti^{3+} -Ion ebenfalls oktaedrisch umgeben ist, zeigt ein Spektrum des selben Typs. Das Maximum der schwachen Bande liegt bei der Siedetemperatur des N_2 (unter Atmosphärendruck) bei $492 \pm 2\text{ m}\mu$. Wegen der Einzelheiten über den Lösungszustand bei Ti^{3+} -Lösungen müssen wir auf die Originalarbeit verweisen¹⁹⁾. Der Fall des Ti^{3+} scheint uns besonders wichtig zu sein, weil hier die Aufspaltungsprodukte höherer Terme für den unteren Teil des Termsystems des Komplexions ganz bestimmt ohne Belang sind. Weitere spektroskopische und chemische Untersuchungen über Ti^{3+} -Verbindungen sind zur Zeit im Gange.

Der Grundterm des V^{3+} -Ions ist ein ^3F -Term. Wir erwarten nach Tabelle 2 also zwei langwellige schwache Banden²⁰⁾. Die Ermittlung des Absorptionsspektrums des Hexaaquo-Vanadin(III)-Ions $[\text{V}^{III}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ist eine recht komplizierte Aufgabe, da selbst in sauren Lösungen von Vanadin(III)-Salzen ein Mono-hydroxo-Ion $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$

¹⁹⁾ H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. physik. Chem. 197, 116 [1951].
²⁰⁾ H. Hartmann u. F. E. Ilse, Z. Naturforsch. 6a, 751 [1951].

noch in solchen Konzentrationen vorkommt, daß sein Absorptionsspektrum das optische Verhalten der Lösungen wesentlich mitbestimmt. S. C. Furman und C. S. Garner²¹⁾ haben jedoch das Spektrum des Hexaaquo-Vanadin(III)-Ions durch sorgfältige Analyse des Lösungszustandes und der Spektren ermitteln können. Es ist in Bild 6 dargestellt und zeigt im langwelligen Teil die beiden erwarteten

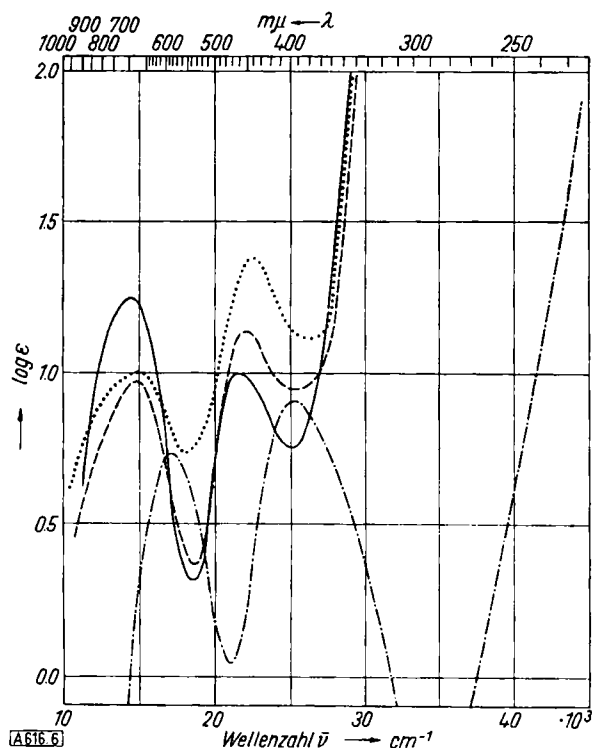


Bild 6
Absorptionsspektren von Hexaaquo- u. Hexaalkoholovanadin(III)-Ionen in Lösung

		Maxima
$V^{III} (ClO_4)_3$	in $HClO_4$	580 mμ 400 mμ
VCl_3 0,04 Mol/l	in CH_3OH	675 mμ 445 mμ
	in C_2H_5OH	675 mμ 448 mμ
	in $iso-C_4H_9OH$	688 mμ 455 mμ

schwachen Maxima bei 580 mμ und 400 mμ. Der Befund von Furman und Garner wurde sehr wesentlich ergänzt durch Bestimmung der Absorptionsspektren von Ammonium- und Cs-Vanadin-alaun, durch Luft-Zurawski²²⁾. Auch diese beiden Substanzen zeigen die zwei charakteristischen schwachen Maxima, deren Lage und Intensität gegenüber denjenigen des Hexaaquo-Ions nur geringfügig verändert ist (Bild 7). So ist z. B. auch bei den Alaunen das kürzerwellige Maximum etwas höher als das längerwellige.

Wenn man vom Hexaaquo-Ion zum Hexaalkoholato-Ion übergeht, sollten wegen der praktischen Gleichheit der Abstände und der geringeren Momentwerte bei den Alkoholen die Term aufspaltungen geringfügiger, die Banden also nach längeren Wellen verschoben werden. Überdies sollten die Alkoholato-Ionen mit verschiedenen Alkoholen sich untereinander weniger unterscheiden als vom Hexaaquo-Ion. Aus wasserfreiem VCl_3 konnte mit Methanol eine kristallisierte Hexaalkoholato-Verbindung, $VCl_3 \cdot 6CH_3OH$, erhalten werden²²⁾. In Äthanol und Isobutanol läßt sich VCl_3 lösen, ohne daß bisher die Kristallisation einer Alkoholato-Verbindung gelungen wäre. Die Spektren der alkoholischen Lösungen sind in Bild 6 dargestellt. Wie erwartet, sind die Maxima nach längeren Wellen verschoben und die Lösungen untereinander sehr ähnlich. Die gering-

fügigen Unterschiede in der Lage der Banden der Alkoholato-Komplexe stehen in Einklang mit den geringfügigen Unterschieden der Dipolmomente der Alkohole. Besonders deutlich ist dies am Gang der Differenzen der Wellenzahlen der Maxima zu erkennen²²⁾.

In Bezug auf den steilen Anstieg der Absorption im kurzwelligen Bereich haben wir bisher nur erwähnt, daß er den Liganden zuzuordnen ist. Da die freien Liganden meist Elektronenaffinitätsspektren zeigen, ist mit dem kurzwelligen Anstieg häufig ein Elektronenübergang zwischen Liganden und Zentralion verknüpft. Wenn der Abstand Zentralion-Ligand bei zwei Ionen, wie etwa dem Hexaaquo- und Hexaalkoholato-vanadin(III)-Ion, annähernd gleich ist, sollte die Wellenzahldifferenz zwischen den kurzwelligen Anstiegen für beide Ionen in erster Linie durch die Differenz der Ionisierungsenergien der Liganden bestimmt sein. Diese ist aber z. B. für H_2O und Alkohole aus Elektronenstoßmessungen bekannt. Sie beträgt etwa 1,9 eV. Aus der Rotverschiebung des UV-Anstieges bei den Alkoholato-Komplexen des V^{3+} gegenüber dem des Aquo-Komplexes ermittelt man andererseits rund 2 eV für diese Differenz, eine Tatsache, die die Deutung wesentlich unterstützt²³⁾.

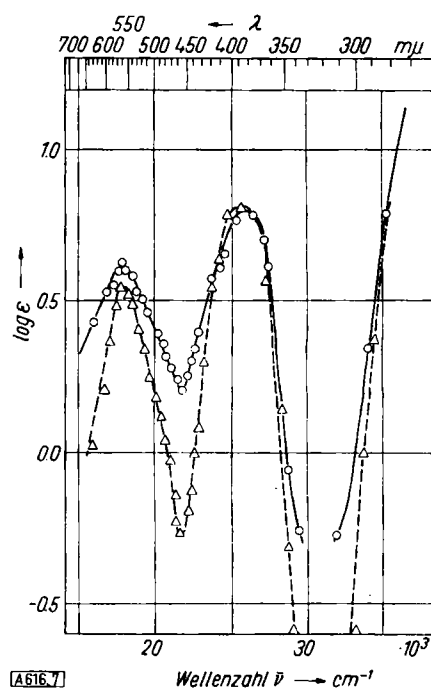


Bild 7
Absorptionsspektren von Ammonium- und Caesium-Vanadin-alaun

	Maxima
$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	562 mμ 389 mμ
$CsV(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$	562 mμ 389 mμ

Als lehrreiches Beispiel dafür, wie sich von den gewonnenen Vorstellungen aus auch kompliziertere Fälle analysieren lassen, betrachten wir Ergebnisse an Oxalato-, Malonato- und Succinato-Komplexen, die einer neueren Untersuchung von A. Bürger²⁴⁾ entnommen sind. In Bild 8 ist das Absorptionsspektrum von $K_3[V^{III}Ox_3]$ ²⁵⁾ in H_2O und zwar in Abhängigkeit von der Aufbewahrungszeit der Lösungen dargestellt. Man beobachtet ein Maximum in der Gegend von 630 mμ, das etwa dem langwelligen Maximum des Hexaaquo-Ions entsprechen könnte. Nach kürzeren Wellen hin beginnt aber sofort ein steiler Anstieg.

²²⁾ H. Hartmann, Z. Naturforsch. 6a, 781 [1951].

²⁴⁾ A. Bürger, Dissertat. Frankfurt/M. 1953.

²⁵⁾ ox = $OOC \cdot COO^-$ - oxalato-
m = $OOC \cdot CH_2 \cdot COO^-$ - malonato-
s = $OOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COO^-$ - succinato-

²¹⁾ S. C. Furman u. C. S. Garner, J. Amer. chem. Soc. 72, 1785 [1950].
²²⁾ H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. Naturforsch. 6a, 754 [1951].

Von dem zweiten kürzerwelligen Maximum, das man erwarten sollte, wenn das Ligandenfeld des Ions $[\text{VOx}_3]^{3-}$ nicht allzu sehr von der Oktaedersymmetrie abweicht, ist nur wenig zu sehen. Außerdem taucht bei etwa 800 m μ im Laufe der Zeit eine neue Bande auf. Bürger hat das Problem theoretisch untersucht und zeigen können, daß

die gegenüber dem Oktaederfall zu erwartenden zusätzlichen Bandenaufspaltungen beim Übergang zur eigentlichen Symmetrie D_3 jedenfalls so klein sind, daß man praktisch auch beim Ion $[\text{VOx}_3]^{3-}$ die zwei langwelligen Banden erwarten sollte. Das in Bild 9 dargestellte Absorptionsspektrum des $(\text{NH}_4)_2 [\text{VO}^{\text{IV}}\text{ox}_2]$ zeigt nun zunächst, daß das

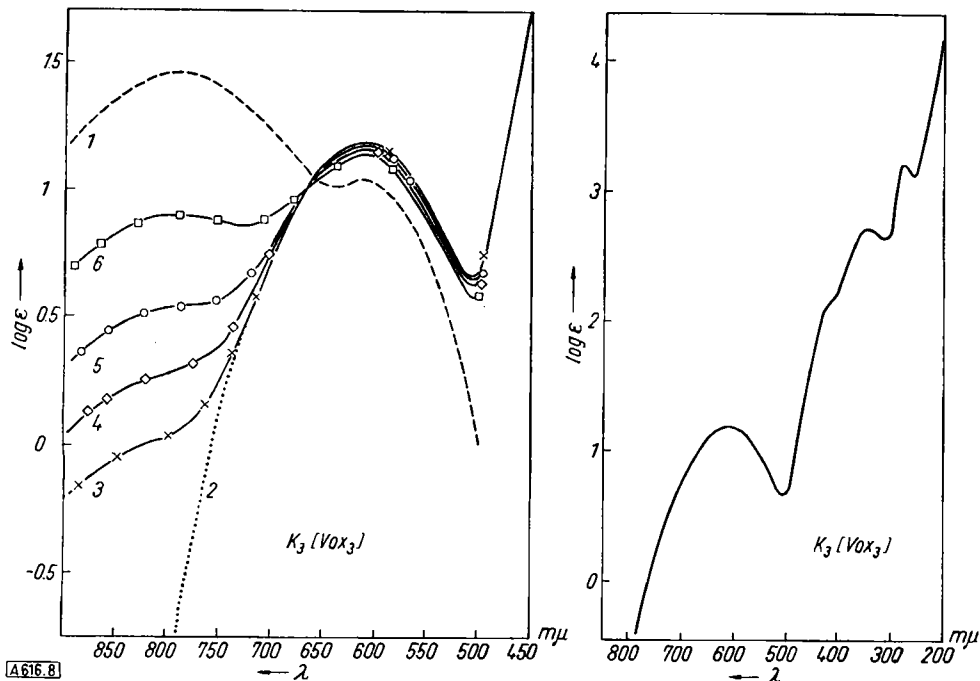


Bild 8. Absorptionsspektren von Kalium-vanadin(III)-oxalat in wäßriger Lösung

Langwelliger Teil des Absorptionsspektrums in Abhängigkeit von der Aufbewahrungszeit der wäßrigen Lösung. Absorptionsspektrum des Ions $[\text{VOx}_3]^{3-}$. λ_{max} 608 m μ \sim 425 m μ (342 m μ) (274 m μ)

- 1 ----- $(\text{NH}_4)_2 [\text{VOox}_2]$
- 2 $\text{K}_3 [\text{VOx}_3]$
- 3 ——— 0,1 m $\text{K}_3 [\text{VOx}_3]$ in H_2O ; t = 0 h
- 4 ——— 0,1 m $\text{K}_3 [\text{VOx}_3]$ in H_2O ; t = 21 h
- 5 ——— 0,1 m $\text{K}_3 [\text{VOx}_3]$ in H_2O ; t = 68 h
- 6 ——— 0,1 m $\text{K}_3 [\text{VOx}_3]$ in H_2O ; t = 221 h

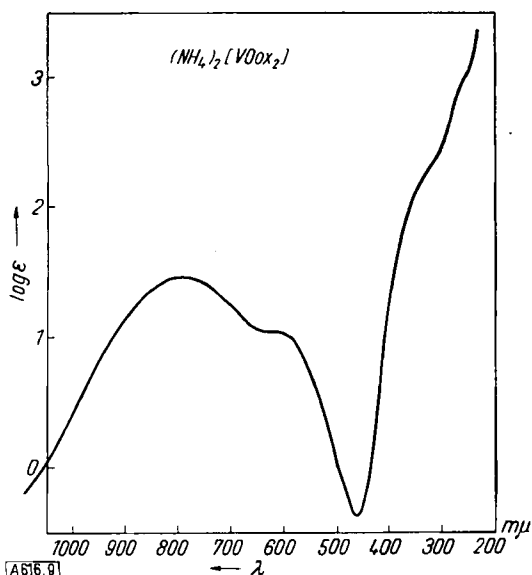


Bild 9. Absorptionsspektrum von Ammonium-vanadyl-oxalat in wäßriger Lösung

λ_{max} 793 m μ
616 m μ
(\sim 330 m μ)
(\sim 260 m μ)

beim Altern der Lösungen des Oxalato-Komplexes des dreiwertigen Vanadins neu auftretende Maximum sicher der Bildung von $[\text{VO}^{\text{IV}}\text{ox}_2]^{2-}$ zuzuschreiben ist. Warum man trotzdem praktisch nur eine der langwelligen Banden zu sehen bekommt, wird klar, wenn man die in Bild 10 dargestellten Spektren des Malonato-Komplexes $\text{K}_3 [\text{V}^{\text{III}}\text{m}_3]$ des dreiwertigen Vanadins betrachtet.

Auch hier sieht man deutlich die Bildung eines Vanadyl-Salzes bei längerem Stehenlassen. Im Gegensatz zum Oxalato-Komplex sind aber nun die beiden Vanadin-Maxima deutlich zu erkennen. Daß beim Oxalato-Komplex das zweite Maximum nicht sichtbar wird, liegt also offenbar daran, daß die Absorption des Oxalat-Ions im Komplex schon bei sehr langen Wellen einsetzt und die kurzwellige Bande überdeckt. Das Oxalat-Ion als konjugiertes System

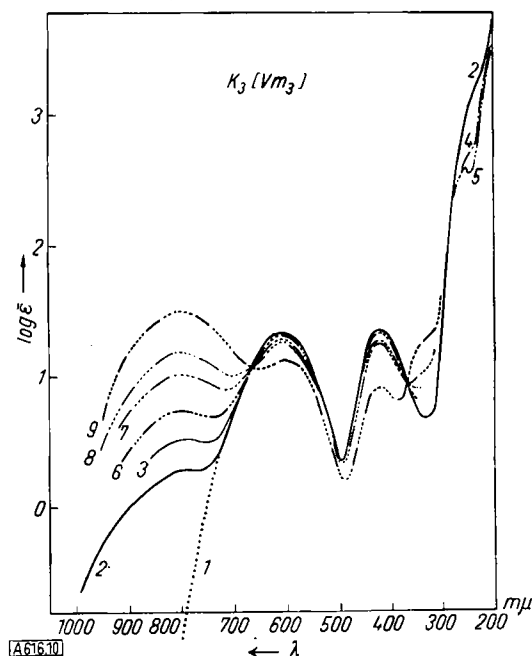


Bild 10. Absorptionsspektrum von Kalium-vanadin(III)-malonat in wäßriger Lösung

λ_{max} 607 m μ
422 m μ
(\sim 240 m μ)

- 1 $\text{K}_3 [\text{Vm}_3]$ frei von V^{IV}
- 2 ——— $\text{K}_3 [\text{Vm}_3]$ 0,04–0,0002 m i. H_2O (unter CO_2)
- 3 ——— $\text{K}_3 [\text{Vm}_3]$ 0,02–0,1 m i. H_2O (unter Luft)
- 4 $\text{K}_3 [\text{Vm}_3]$ 0,02 i. H_2O ; 1 h autoxydiert
- 5 $\text{K}_3 [\text{Vm}_3]$ 0,002 m i. H_2O ; 3 h autoxydiert
- 6 $\text{K}_3 [\text{Vm}_3]$ 0,04 m i. H_2O ; 2 d autoxydiert
- 7 $\text{K}_3 [\text{Vm}_3]$ 0,02 m i. H_2O ; 2 d autoxydiert
- 8 $\text{K}_3 [\text{Vm}_3]$ 0,04 m i. H_2O ; 9 d autoxydiert
- 9 $\text{K}_3 [\text{Vm}_3]$ 0,02 m i. H_2O ; 9 d autoxydiert

absorbiert, wie auch eine eingehende Untersuchung von Bürger²⁴⁾ zeigt, schon dann, wenn es noch nicht in den Komplex eingebaut ist, bei längeren Wellen als das Malonat-Ion, bei dem keine Konjugation vorliegt. Bild 11 zeigt schließlich, daß ähnliche Verhältnisse auch bei einem Succinato-Komplex des V^{3+} , $K_3[V^{III}S_3]$, vorliegen, der übrigens bisher nur in Lösung bekannt ist.

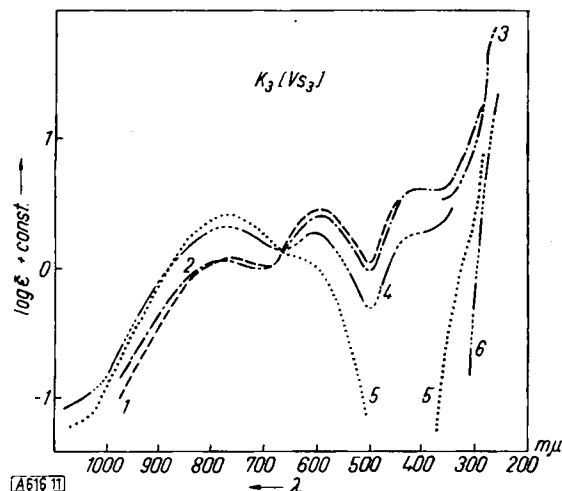


Bild 11

Absorptionsspektrum von Kalium-vanadin(III)-succinat in wässriger Lösung

1	-----	elektrolysierte Lösungen	$\log c = -0,3$
2	-----	mit einer V-Gesamt-	$\log c = -1,0$
3	-----	konzentration entspr.: :	$\log c = -1,7$
4	-----	desgl. aber 24 h an der	$\log c = -0,3$
5	-----	Luft oxydiert	$\log c = -1,0$
6	-----		$\log c = -1,7$

Das Ion Mn^{3+} ist besonders interessant, weil bei ihm nach dem Cr^{3+} , das wir oben schon behandelt haben, wieder ein D-Term Grundterm ist, so daß eine langwellige Bande wie beim Ti^{3+} zu erwarten wäre. Andererseits ist die spektroskopische Untersuchung der Mn^{3+} -Verbindungen durch die chemische Unbeständigkeit außerordentlich erschwert. Es wurde deshalb der nur bei tiefen Temperaturen beständige Cs-Mangan(III)-alaun untersucht und ein langwelliges Maximum bei 475 $m\mu$ gefunden²⁶⁾. Von anderer Seite²⁷⁾ wurde das Spektrum des Ions $[MnF_6]^{3-}$ untersucht und ebenfalls eine langwellige Bande bei 460 $m\mu$ festgestellt.

Das nächste Ion in der betrachteten Reihe ist Fe^{3+} . Dieses hat im freien Zustand einen 6S -Term als Grundterm und zwar ist dieser Term der einzige Sextett-Term, der aus der Konfiguration d^5 hervorgeht. Alle übrigen Terme zu dieser Konfiguration sind Quartett- und Dublett-Terme. In den magnetisch normalen Eisenkomplexen ist der 6S -Term, der natürlich nicht aufspalten kann, weiterhin Grundterm. Da andere Sextett-Terme erst bei sehr viel höheren Energien liegen, können für den langwelligen Teil der Absorptionsspektren dieser Verbindungen nur Interkombinationen zwischen dem Sextett-Grundterm und Quartett-Termen verantwortlich sein. Da Interkombinationen in der Regel um den Faktor 100 schwächer sind als normale Übergänge, sollten die langwelligen Banden der Eisenkomplexe bei $\log \epsilon \sim -1$ liegen.

Das ist tatsächlich der Fall. Fe^{3+} -Komplexe der betrachteten Art, wie sie etwa im Eisenalaun vorliegen, absorbieren zwar im Sichtbaren und zeigen dort deutliche Banden, die Intensität dieser Banden ist aber so gering, daß z. B. der Eisenalaun praktisch farblos erscheint.

Die Tatsache, daß sich gewisse Komplexverbindungen, wie etwa die $Co(III)$ -hexammin-Salze, magnetisch anomal verhalten, ist gelegentlich als Beweis dafür angeführt worden, daß für die Beschreibung des Bindungszustandes in solchen Komplexen die elektrostatische Theorie sicher nicht zuständig ist. Bereits Van Vleck²⁸⁾ hat aber darauf hingewiesen, daß diese Überlegung nicht unbedingt schlüssig ist. Vielmehr braucht man nur anzunehmen, daß bei der Term aufspaltung ein Spaltprodukt eines höheren Terms, dessen Multiplizität anders ist als die des ursprünglichen Grundterms, der neue Grundterm wird, um das sog. anomale magnetische Verhalten zu erklären. Es scheint also nicht aussichtslos zu sein, wenn man auch bei den Komplexen des dreiwertigen Kobalts den Versuch macht, ihre Absorptionsspektren auf dem Boden der elektrostatischen Theorie verständlich zu machen. Bisher liegen darüber noch keine endgültigen Ergebnisse vor.

Bei den dreiwertigen Ionen der Übergangsmetalle der höheren Perioden liegen die Verhältnisse insofern etwas anders, als dort die Multipliett-Aufspaltungen größer sind und eventuell bei der Bandenanalyse der Absorptionsspektren berücksichtigt werden müssen, während das wegen der Geringfügigkeit der Aufspaltung und der im allgemeinen großen Halbwertsbreite der Banden bei der ersten Reihe der Übergangsmetalle sicher noch nicht nötig ist. Um diese Schwierigkeit nicht zu groß werden zu lassen, wurde zunächst ein Element aus der zweiten Achtzehnerreihe des Periodensystems untersucht und zwar das dreiwertige Molybdän. Im Gegensatz zum Chrom sind vom dreiwertigen Molybdän keine Ammine bekannt. Eine Untersuchung von H. J. Schmidt²⁹⁾ wurde deshalb in erster Linie an Halogenokomplexen des Mo^{3+} ausgeführt. Bild 12 zeigt

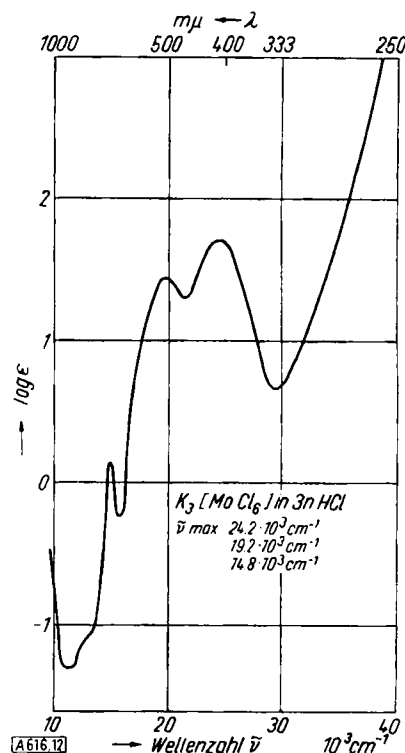


Bild 12

Absorptionsspektrum von $K_3[MoCl_6]$ in 3n HCl

das Spektrum von Hexachloro-molybdat $[Mo^{III}Cl_6]^{3-}$. Neben den zwei Banden, die man in Analogie zum Cr^{3+} zu erwarten hat, macht sich ein langwelliger, wesentlich schwächerer

²⁶⁾ H. Hartmann u. H. L. Schläfer, Z. Naturforsch. 6a, 760 [1951].
²⁷⁾ E. R. Scheffer u. E. M. Hamaker, J. Amer. chem. Soc. 72, 2575 [1950].

²⁸⁾ Van Vleck, J. Chem. Physics 3, 803 [1935] sowie: The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford 1932.
²⁹⁾ H. J. Schmidt, Dissertat. Frankfurt/Main, 1953.

cherer Begleiter bemerkbar. Einen ähnlichen Begleiter, wenn auch mit noch geringerer Intensität, hat Bürger²⁴⁾ im Spektrum des Kalium-chrom(III)-oxalato-Komplexes $K_3[Cr ox_3]$ und auch in dem des Kalium-chrom(III)-malonato-Komplexes $K_3[Cr m_3]$ gefunden. In Bild 13 ist das Spektrum des Chrom-malonato-Komplexes dargestellt. Nach Schmidt²⁵⁾ ist der langwellige Begleiter als Interkombination des Quartett-Grundterms mit einem tief liegenden Dublett-Term zu deuten. Daß die Intensität der Begleitbande bei der Molybdän-Verbindung, bei der die Spin-Bahnkopplung intensiver ist, höher liegt als bei der Chrom-Verbindung, erscheint dann plausibel. Schmidt konnte auch zeigen, daß in Lösungen von Mo(III)-Salzen unter bestimmten Bedingungen Hexaaquo-molybdän(III)-Ionen vorliegen. Das Spektrum dieser Ionen zeigt zwei Banden. Weitere Ergebnisse über höhere Übergangsmetalle liegen noch nicht vor.

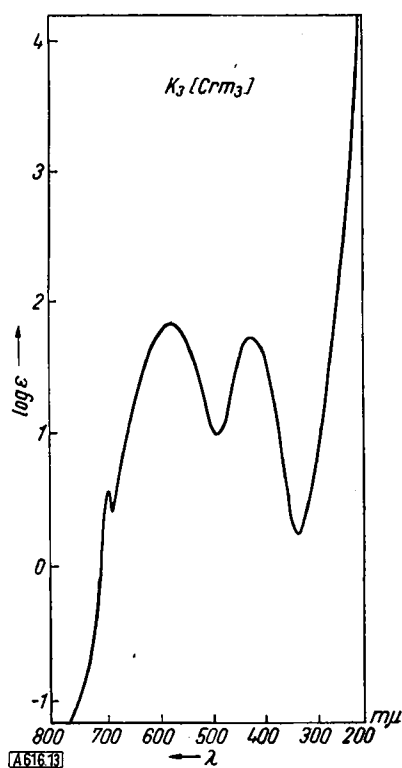


Bild 13
Absorptionsspektrum von Kalium-chrom(III)-malonat
in wässriger Lösung

λ_{\max} 692 mμ
571 mμ
418 mμ

Zweiwertige Ionen

Nachdem sich der elektrostatische Näherungsstandpunkt bei der Analyse der Absorptionsspektren der Komplexe der III-wertigen Übergangsmetalle anscheinend bewährt hat, liegt es natürlich nahe, auch die Erscheinungen bei den Komplexen der zweiwertigen Ionen so zu verstehen. Das experimentelle Material über diese Verbindungen ist noch nicht sehr reichhaltig. Ein wichtiges Beispiel scheint uns das zweiwertige Mangan zu sein, bei dem dieselbe Elektronenkonfiguration vorliegt wie beim dreiwertigen Eisen (Grund-Term 6S), so daß man auch hier im sichtbaren Spektralgebiet nur sehr schwache Absorption zu erwarten hat. Qualitativ ist dem Chemiker die minimale Absorption der Mangan(II)-Salzlösungen im sichtbaren Gebiet bekannt.

Aus der Reihe der Verbindungen mit zweiwertigen Ionen betrachten wir noch die des Nickels. Der Grundterm des freien Ni^{2+} -Ions ist der Term 3F , der zu Konfiguration d^8

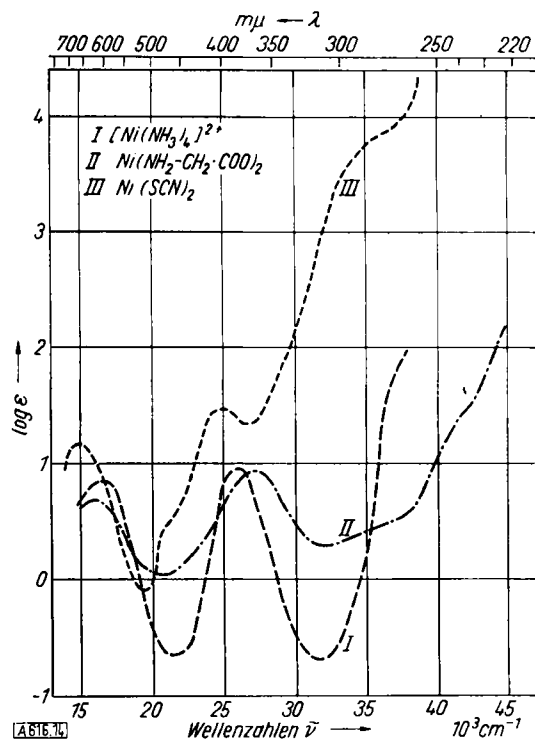


Bild 14
Absorptionsspektren einiger Ni(II)-Salze in wässriger Lösung

gehört. Da bei Nickel die normale Koordinationszahl 4 ist und der Koordinationstyp bei den magnetisch normalen Verbindungen der tetraedrische, interessiert die Aufspaltung eines F-Terms im Tetraederfeld. Auch in diesem Feld spaltet ein F-Term in drei Komponenten auf, so daß zwei schwache langwellige Banden zu erwarten sind. Bild 14 zeigt, daß bei verschiedenen hierher gehörenden Verbindungen zwei schwache langwellige Banden vorliegen²⁶⁾. Sehr interessant ist in diesem Zusammenhang, daß bei diamagnetischen Ni^{2+} -Verbindungen, wie bei dem Kalium-tetracyano-nickel(II), ein völlig anderer Spektrentyp mit einer sehr intensiven Bande im nahen Ultraviolett vorliegt.

III. Die Bindungsverhältnisse in Komplex-Ionen

Das der elementaren elektrostatischen Theorie zugrunde liegende Modell ist in zwei Punkten sehr vereinfacht. Es nimmt erstens einen scharfen Radius der Ionen an und enthält zweitens die Annahme, daß die Ionen im strengen Sinn kugelsymmetrisch gebaut sind. Die quantentheoretischen Überlegungen, deren Ergebnisse wir in Abschnitt I geschildert haben, führen in diesen zwei Punkten über die elementare Magnussche Theorie¹²⁾ hinaus. In ihnen werden ja nicht nur Termdifferenzen, sondern primär Termlagen, also insbesondere auch die Lage des Grundterms, bestimmt. Die Verschiebung des Grundterms beim Einbau des Ions in den Komplex ist nun ein wesentlicher Bestandteil der Bindungsenergie des Komplexions und sie ergibt sich im allgemeinen als verschieden von dem nach Magnus elementar berechneten analogen Anteil. Die Differenz ist durch die oben genannten Vereinfachungen der elementaren elektrostatischen Theorie bedingt. Wenn man die Differenzen für eine Reihe von Ionen und unter

²⁶⁾ A. v. Kiss u. Szabo, Z. anorg. Chem. 252, 172 [1943]; A. v. Kiss u. P. Csokan, ebenda 245, 355 [1941]; 247, 205 [1941].

Annahme gleicher Liganden und gleicher Abstände berechnet, bekommt man die in Bild 15 dargestellten Werte. Man sieht zunächst, daß beim dreiwertigen Eisen die zusätzliche Verfestigung des Komplexions am geringsten ist.

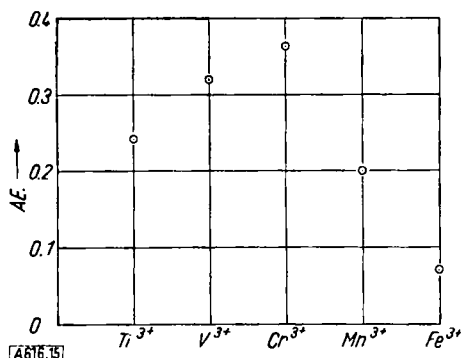


Bild 15. Sonderenergien von Komplexionen

Nun ist das Eisen(III)-Ion auch im strengen Sinne kugelsymmetrisch gebaut und es besitzt keinerlei höhere elektrische Momente. Das der quantentheoretischen Betrachtung zugrunde gelegte Ionenmodell hat aber keinen scharf definierten Radius, die Elektronenwolke erstreckt sich theoretisch ins Unendliche und das hat zur Folge, daß die Gesamtladung, mit der die Liganden in Wechselwirkung stehen, etwas größer als drei positive Einheiten ist. Bei den übrigen Ionen der betrachteten Reihe kommt hinzu, daß sie im Komplex nicht mehr streng kugelsymmetrisch sind, d. h., daß sie elektrische Momente höherer Ordnung besitzen. Durch die Wechselwirkungen dieser höheren Momente mit den Liganden kommt eine zusätzliche Verfestigung gegenüber der bei Fe³⁺ vorliegenden zustande. Es ist nun sehr bemerkenswert, daß die Gesamtverfestigung bei Cr³⁺ einen Maximalwert hat. Damit wird die sonst schwer verständliche Tatsache erklärt, daß gerade bei Cr³⁺ in der Reihe der betrachteten Ionen die Tendenz zur Bildung von Komplexverbindungen besonders ausgeprägt ist.

Die dargestellten Tatsachen veranlassen uns zu der Hoffnung, daß auf dem Wege, den wir theoretisch und experimentell eingeschlagen haben, die Ordnung und das Verständnis von Erscheinungen erreicht werden kann, die in ihrer Mannigfaltigkeit bisher nicht zu übersehen und zu durchschauen waren.

Eingeg. am 28. Mai 1954 [A 616]

Über die Vitamine der B₁₂-Gruppe

Von Prof. Dr. K. BERNHAUER und Dr. W. FRIEDRICH,

unter Mitarbeit von Elisabeth Becher, Dr. Hw. Dellweg und Gisela Gross, Stockstadt (Main)

Biochemisches Forschungs-Laboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke A.G.*)

Nachdem kürzlich über die Isolierung verschiedener Vitamin-B₁₂-Arten und die Gewinnung des neuen Vitamin-B₁₂-Faktors III aus Faulschlamm berichtet worden war¹⁾, werden nun weitere Einzelheiten über die Aufbereitung und Reindarstellung mitgeteilt. Verschiedene bekannte und neue B₁₂-Arten konnten biosynthetisch erhalten werden. Konstitution und Nomenklatur der Vitamine der B₁₂-Gruppe werden gestreift.

I. Gewinnung von Vitamin B₁₂-Arten aus Faulschlamm

Ausgehend von den Befunden über die Vitamin B₁₂-Aktivität des in einem aeroben Prozeß entstehenden Belebtschlammes²⁾ studierten wir etwa seit Mitte 1952 die Vitamin-B₁₂-Arten des bei der streng anaeroben Ausfäulung (Methan-Gärung) anfallenden Faulschlammes. Die Vitamin-B₁₂-Aktivität entsteht erst während des Ausfäulungsprozesses³⁾.

A. Schema der Faulschlammaufarbeitung

Wir gewinnen die Vitamin-B₁₂-Faktoren des Faulschlammes in folgenden 3 Arbeitsphasen:

1.) Gewinnung des Rohkonzentrates

- Extraktion des Faulschlammes durch Erhitzen und Filtrieren
- Adsorptions- und Elutionsprozesse
- Gewinnung des wäßrigen Eluatkonzentrates (¹/₁₀₀₀ des ursprünglichen Volumens).

2.) Isolierung des Gemisches der Vitamin-B₁₂-Faktoren

- Extraktion des Eluatkonzentrates mit Phenol in apolaren Lösungsmitteln

- Überführung der B₁₂-Arten in Wasser (Gewinnung einer rubinroten Lösung)

- Ausfällung der B₁₂-Arten mittels p-Chlorphenol an Kieselgur (hochgereinigtes, rotes „Kieselgurpräparat“)

3.) Trennung der einzelnen B₁₂-Arten

- Säulenchromatographie
- Kristallisation der B₁₂-Faktoren II, III und IV.

Bei der Ausarbeitung dieses Reinigungsverfahrens wurden einige grundsätzliche neue Erkenntnisse gewonnen, die hier kurz mitgeteilt werden.

B. Funktion der Phenole bei der Vitamin B₁₂-Gewinnung

Es ist bekannt, daß Phenole als Lösungsmittel für Vitamin B₁₂ dienen können. Das Wesen dieses Prozesses blieb jedoch ungeklärt. Wir prüften daher zahlreiche Phenol-Verbindungen auf ihre Eignung zur Lösung von Vitamin B₁₂, indem wir es im Lösungsmittelpaar Wasser-Trichloräthylen + Phenol-Verbindung verteilten und dabei die Konzentration an Phenol feststellten, bei der, bei gleichem Volumenverhältnis der beiden Phasen, der Verteilungskoeffizient 1 zustande kam. Dies ist optisch leicht möglich. Dabei ergaben sich, abhängig von der Substitution der Phenole, bestimmte Gesetzmäßigkeiten, von denen nur die wichtigsten angeführt seien.

Durch Halogenierung in p- und besonders in m-Stellung wird das Lösungsvermögen der Phenol-Verbindungen sehr verstärkt, durch Halogen in o-Stellung beträchtlich herabgesetzt. Wenn beide o-Stellungen halogeniert sind, so

*) Auszug aus einem am 10. 5. 1954 von einem von uns (K. B.) im Medizinisch-Naturhistorischen Verein, Tübingen, gehaltenen Vortrag.

¹⁾ W. Friedrich u. K. Bernhauer, diese Ztschr. 65, 627 [1953].

²⁾ S. R. Hoover, L. Jasewicz, J. B. Pepinsky u. N. Porges, Sew. Ind. Wastes 24, 38 [1952]; V. Kocher u. U. A. Corti, Schweiz. Z. Hydrologie 14, 333 [1952].

³⁾ Über den Verlauf der Bildung der verschiedenen Vitamin-B₁₂-Arten beim „Einfahren“ von Faulbehältern bis zum stationären Zustand im kontinuierlichen Prozeß wird in anderem Zusammenhang berichtet werden.