

Absorptionsspektren von Metallkomplexsalzen des 2,2'-Dipyridyls. I.

Von Kazuo YAMASAKI.

(Eingegangen am 2. August 1937.)

Seit der Auffindung des 2,2'-Dipyridyls durch F. Blau, haben zahlreiche Arbeiten⁽¹⁾ über die Komplexsalze des Dipyridyls mit verschiedenen Metallen schon erschienen, aber keine spektrochemische Untersuchung derselben ist anbei geschehen. In vorliegender Arbeit teile ich die Messergebnisse der Absorptionsspektren der Komplexsalze $[M(Dip)_3]Cl_{2(3)}$ mit, hierbei bedeuten *Dip* Dipyridyl und M zweiwertige Kupfer, Zink, Eisen, Nickel und Kobalt, sowie dreiwertiges Kobalt.

Experimentelles. Das 2,2'-Dipyridyl wurde aus Pyridin und wasserfreiem Eisenchlorid im Autoklave dargestellt.⁽²⁾ Die Komplexsalze wurden meist durch Mischung der Lösungen des betreffenden Metallchlorids (1 Mol) und des Dipyridyls (3 Mol) hergestellt.⁽³⁾ Sie sind beständig und löslich in Wasser und Alkohol. Im Falle der alkoholischen Lösung wurden die Absorptionmessungen auch bis tiefen Temperaturen ($-60^\circ \sim -70^\circ C.$) ausgedehnt.

Die Absorptionsspektren wurde mit Hilfe von Quarzspektrograph (Hilger E2) nach der Hartley-Balyschen Methode aufgenommen. Der beobachtete Spektralbereich reichte von 220 $m\mu$ bis 850 $m\mu$ und als Lichtquelle dienten, je nach der Messbedingungen, Eisenbogen, Glühlampe und Wasserstofflampe mit Quarzfenster. Für die Versuche bei Zimmertemperatur ($+15^\circ$) wurde ein gewöhnliches Balyrohr benutzt, aber die Messungen bei tiefen Temperaturen wurden mit einem speziellen Balyrohr von verschmolzener Quarz⁽⁴⁾ ausgeführt (Abb. 1). Die Temperatur

(1) F. Blau, *Ber.*, **21** (1888), 1077; *Monatsh.*, **10** (1889), 372; **19** (1898), 647; G. T. Morgan und F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.*, **1930**, 2594; **1931**, 2213; **1934**, 965; P. Pfeiffer, K. Quehl und F. Tappermann, *Ber.*, **64** (1931), 2667; *Z. anorg. Chem.*, **215** (1933), 273; G. A. Barbieri und A. Tettamanzi, *Atti accad. Lincei*, **15** (1932), 877; **16** (1933), 44; **20** (1934), 273; F. Rosenblatt und A. Schleede, *Ann.*, **505** (1933), 51; F. M. Jaeger und J. A. van Dijk, *Z. anorg. Chem.*, **227** (1936), 273; A. Simon, *Z. anorg. Chem.*, **230** (1937), 160.

(2) F. Hein und H. Schwedler, *Ber.*, **68** (1935), 681.

(3) F. M. Jaeger und J. A. van Dijk, *Z. anorg. Chem.*, **227** (1936), 273.

(4) Y. Shibata und K. Harai, *J. Chem. Soc. Japan*, **56** (1935), 1.

der Lösung wurde mit einem Thermoelement von Kupfer-Konstantan gemessen und die Temperaturänderung während eines Versuches im Sichtbaren (20 Min.) war ca. $\pm 5^\circ$ bei -65° . Im Ultraviolett wurde die photographische Aufnahme bei Zimmertemperatur mit der Wasserstofflampe ausgeführt, wobei die mehrstündige Belichtung immer nötig war, infolge ihrer schwachen Lichtstärke; also, bei tiefen Temperaturen, konnte man diese Lichtquelle nicht benutzen, weil die Lösungstemperatur so lange Zeit keineswegs konstant erhalten werden kann. Infolgedessen wurden die Absorptionsmessungen bei tiefen Temperaturen nur in sichtbarem Gebiet beschränkt, indem die Glühlampe als die Lichtquelle in Verwendung gebracht wurde.

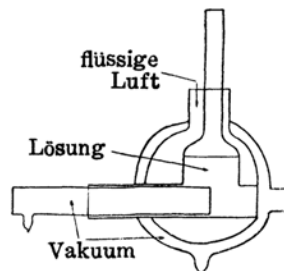


Abb. 1.

Messergebnisse. Dipyridyl: Farblose Kristalle. Es wurden die Lösung in Wasser und Hexan von Konzentration 1/5000 Mol untersucht. Das benutzte Hexan wurde nach Henri⁽⁵⁾ gereinigt (Abb. 2,⁽⁶⁾ Kurve 5, 6).

in Wasser (15°), λ_{\max} in $m\mu$: 280, 230.
in Hexan (15°), „ : 280, 244 + 235.

In Hexan ist die zweite Bande nach längeren Wellen um 10 $m\mu$ verschoben und teilte sich in zwei schmalen Banden.

[Cu(Dip)₃]Cl₂: Blauviolette Tafeln. Wie andere Kupferkomplexsalze, zeigte dieses Salz auch keine Absorptionsbande im Sichtbaren, aber nur eine breite Bande im Ultraviolett ist beobachtet (Abb. 2, Kurve 1, 2, 3).

in Wasser (15°), λ_{\max} in $m\mu$: 298.
in Alkohol (15°), „ : 293.
Konzentration: 1/50—1/10000 Mol.

[Zn(Dip)₃]Cl₂: Farblose Blättchen. In wässriger Lösung hat es einige Absorptionsbanden bei 307, 295 und 240 $m\mu$ (Abb. 2, Kurve 4).

[Ni(Dip)₃]Cl₂: Dunkelrote Tafeln. Konzentration: 1/20—1/10000 Mol⁽⁷⁾ (Abb. 3).

(5) V. Henri, *Bull. soc. chim. biol.*, **6** (1924), 299.

(6) Auf der Ordinate wurde die Logarithmen der Schichtdicke (mm.) der Lösung entsprechend 1/10000 Mol aufgetragen.

(7) Bei -65° war die untersuchte grösste Konzentration der Lösung 1/40 Mol.

in Wasser (15°), λ_{\max} in $m\mu$: 750, 508, 308+296, 245.
 in Alkohol (15°), „ : 750, 520, 309+296, —⁽⁸⁾.
 „ (–65°), „ : 520, 430.

In Alkohol trat die Verschiebung der Banden nach Rot auf und bei –65° trat eine neue Bande in Erscheinung. Vergleicht man die Lage der Absorptionsmaxima im Sichtbaren mit den der anderen Nickelhexamminsalze,⁽⁹⁾ so zeigt sich die folgende Werte:

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, $1/\lambda$: 170, 275.
 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$, „ : 180, 290.
 $[\text{Ni}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$, „ : 197 (508 $m\mu$).

Die Verschiebung der erste Bande nach kürzeren Wellen tritt mit zunehmender Molekulargröße der Liganden. Die zweite Bande bei 275 in $1/\lambda$ fehlt beim Dipyridylkomplexsalz, aber es besitzt die Knicke der Absorptionskurve bei 410–330 $m\mu$ ($1/\lambda = 244\text{--}303$).

$[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$: Weinrotes Blättchen. Es wurden die Lösungen von Konzentration 1/2000–1/10000 Mol untersucht (Abb. 4).

in Wasser (15°), λ_{\max} in $m\mu$: 500, 352, 299+290, 247.
 in Alkohol (15°), „ : 510, 350, 300+290.
 „ (–60°), „ : 530, 420, 400.

In Alkohol trat die Verschiebung der erste Bande nach Rot auf und bei –60° zeigte das Spektrum zwei neue schmale Absorptionsbande.

$[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$: Komplexsalz des zweiwertigen Kobalts. Gelbe Schuppen. Konzentration: 1/50–1/10000 Mol (Abb. 5, Kurve 1, 2, 3).

in Wasser (15°), λ_{\max} in $m\mu$: 305+295, 243.
 in Alkohol (15°), „ : 307+295.

$[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$: Komplexsalz des dreiwertigen Kobalts. Gelbbraune Kristalle. Durch anodische Oxydation hergestellte Kobaltisulfat wurde mit Dipyridyl versetzt und das so erhaltene Tridipyridylkobaltisulfat wurde mittels Bariumchlorids in das Chlorid umgesetzt. Es ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, aber leicht in Wasser. Konzentration: 1/50–1/10000 Mol (Abb. 5, Kurve 4, 5).

in Wasser (15°), λ_{\max} in $m\mu$: 450, 319+307.
 in Alkohol (15°), „ : 320+310.

(8) Die bei 250 $m\mu$ beginnende Absorption von Alkohol überdeckt diese Bande und macht die Messung unmöglich.

(9) Y. Shibata, *J. Chem. Soc. Japan.*, **39** (1918), 661; *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, **41** (1918), Art. 6, S. 23.

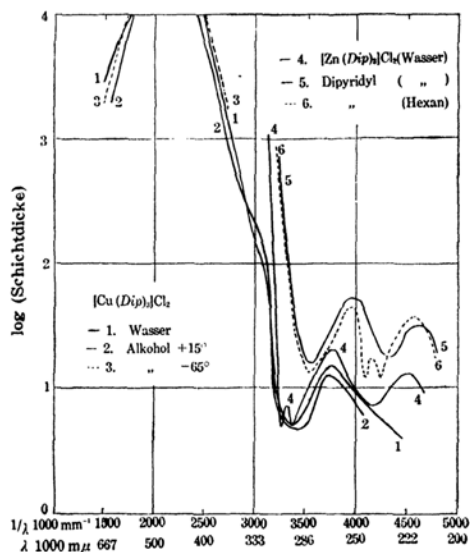


Abb. 2.

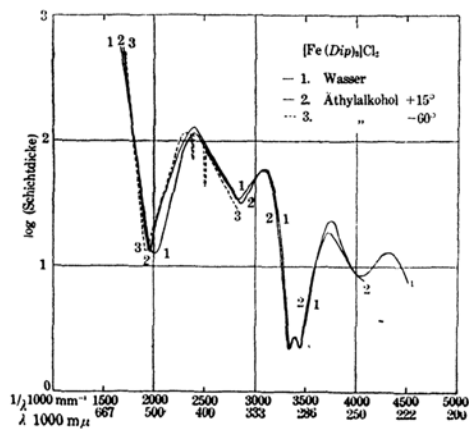


Abb. 4.

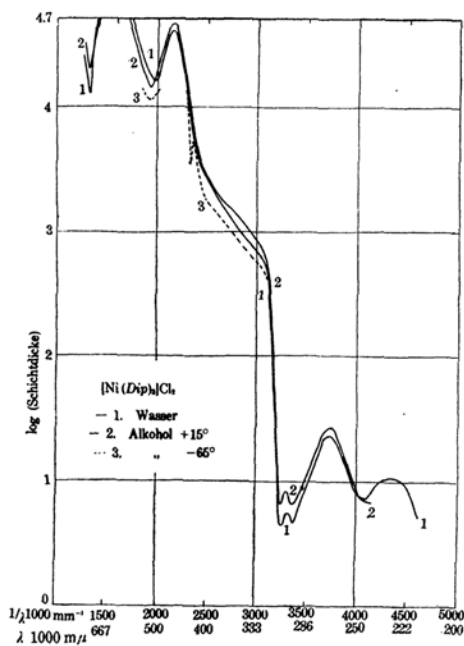


Abb. 3.

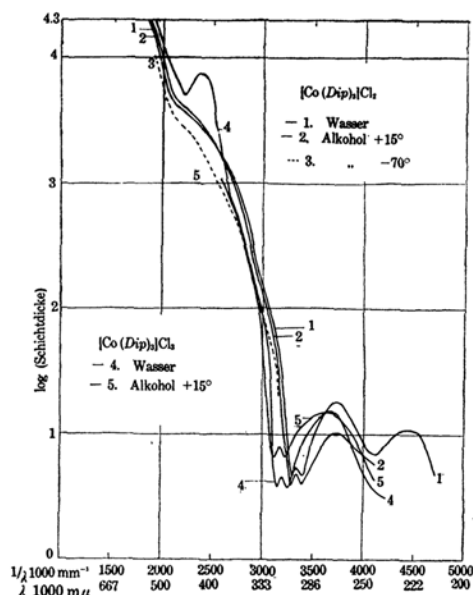
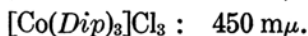
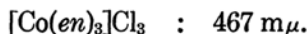
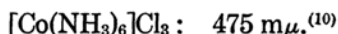


Abb. 5.

Die erste Absorptionsbande im Sichtbaren der Kobaltihexamminsalze verschiebt sich nach kürzeren Wellen mit dem zunehmenden Molekulargrösse der Liganden.



Die Differenz zwischen Kobalto- und Kobaltisalz liegt darin, dass die Absorptionsbande im Sichtbaren fehlt beim Kobaltosalz, während die ultraviolette Bande von Kobaltisalz um 15 m μ nach längeren Wellen als die des Kobaltosalzes liegt.

Alle Komplexsalze, die Dipyridyl in koordinativer Bindung enthalten, sind durch zwei Banden im Ultraviolett charakterisiert, deren Formen sich der des Dipyridyls stark ähneln. Die eine von diesen zwei Banden liegt bei ca. 300 m μ , die andere bei 245 m μ , von denen die erste, in allen Fällen mit Ausnahme von Kupfersalz, die Spaltung in zwei schmalen Banden beobachtet wurden. Die zweite Bande bei 245 m μ ist nicht vorhanden bei Kupfer- und Kobaltisalz. Zwar diese zwei Bande treten sich erst bei grosser Verdünnung (1/8000–1/10000 Mol) auf, aber es scheint mir, dass sie durch die Zersetzung (oder Hydrolyse) des Komplexsalzes und durch die Befreiung des Dipyridyls nicht verursacht werden, denn ihrer Lagen stark von den des freien Dipyridyls abweichen. Sie müssen den Dipyridylmoleküle in koordinativer Bindung zugeordnet werden.

Zusammenfassung.

Die Absorptionsspektren der wässrigen und alkoholischen Lösungen von Tridipyridylkomplexsalze des zweiwertigen Kupfers, Zinkes, Nickels, Eisens, und Kobalts, sowie des dreiwertigen Kobalts wurden untersucht. In der alkoholischen Lösungen wurde die Messung auch bei tiefen Temperaturen wie $-60^\circ \sim -70^\circ$ ausgeführt. In Alkohol sind einige Absorptionsbanden im Sichtbaren nach längeren Wellen verschoben, aber die ultraviolette Banden sind durch Lösungsmittel wenig beeinflusst. Ausserdem, bei tiefen Temperaturen, wurden einige schmale Banden beobachtet.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Yuji Shibata für seine freundliche Anleitung und Ratschläge bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank auszusprechen.

*Chemisches Institut, Naturwissenschaftliche Fakultät,
Kaiserliche Universität zu Tokyo.*

(10) J. P. Mathieu, *Bull. soc. chim.*, [5], 3 (1936), 647.