

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

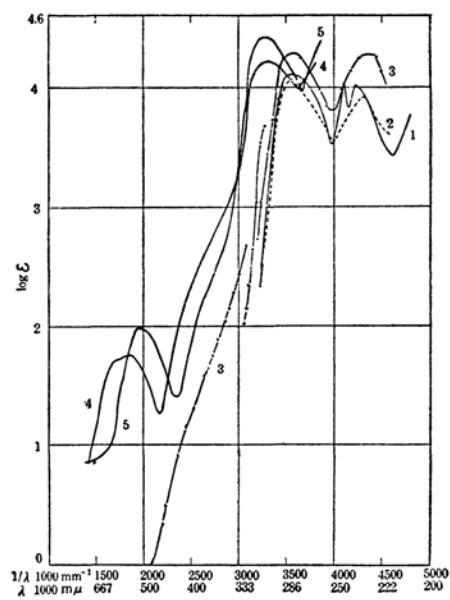
Von Kazuo YAMASAKI.

(Eingegangen am 23. Juli 1938.)

Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der vorangehenden Mitteilung⁽¹⁾ über die Absorptionsspektren der Dipyridyl-Metallkomplexe. Die hierin untersuchte Verbindungen sind 2,2'-Dipyridyl selbst, und $[\text{Mn}(\text{Dip})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Violeosalz) und $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{CO}_3]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hierbei *Dip* bedeutet Dipyridyl.

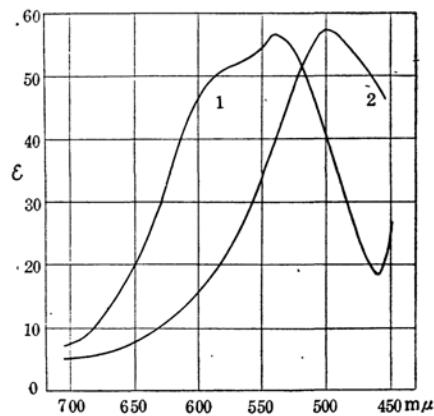
Die Absorptionsspektren wurden mit Hilfe von Quarzspektrographen (Hilger E2) nach der Henrischen Methode aufgenommen. In sichtbarem Gebiet wurde die Messung auch mit dem Nuttingschen Spektrophotometer durchgeführt. Als Lichtquelle dienten Eisen-Nickel Funken, Glühlampe und Wasserstofflampe je nach der Bedingungen. Die Absorptionskurven sind in den Abb. 1 und 2 gegeben, in welchen auf der Ordinate der molare Extinktionskoeffizient (ϵ) oder seine Logarithmen aufgetragen wurde.

(1) Dies Bulletin, **12** (1937), 390.



Kurve 1: 2,2'-Dipyridyl in Hexan.
„ 2: „ in Wasser.
„ 3: $[\text{Mn}(\text{Dip})_2\text{Cl}_2]$.
„ 4: $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (Violeosalz).
„ 5: $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$.

Abb. 1.



Kurve 1: $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (Violeosalz).
„ 2: Dasselbe nach Erhitzung.

Abb. 2.

2,2'-Dipyridyl: Die Absorptionsmessung dieser Substanz wurde nochmals von neuem durchgeführt, aber das Resultat zeigte keine Unterschiede zu der früheren Messung,⁽¹⁾ nämlich

$$\begin{array}{ll} \text{In Hexan: } & \lambda = 280 \text{ mμ}, \log \epsilon = 4.12; \\ & \text{,, } 244 \text{ , , , } 4.03; \\ & \text{,, } 235-236 \text{ , , , } 4.03. \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{In Wasser: } & \lambda = 280 \text{ mμ}, \log \epsilon = 4.1; \\ & \text{,, } 230-232 \text{ , , , } 3.93. \end{array}$$

Wibaut und Spiers⁽²⁾ haben das Absorptionsspektrum von dieselben Verbindung in Heptanlösung studiert. Nach ihren Angaben liegen die Banden an 2830 Å ($\log \epsilon = 4.14$) und 2390 Å ($\log \epsilon = 4.12$) und die Feinstruktur wurde ebenfalls nicht beobachtet.

(2) J. P. Wibaut und C. W. F. Spiers, *Rec. trav. chim.*, **56** (1937), 573.

[Mn(Dip)₂]Cl₂: 2 Mol MnCl₂ wurde in Wasser gelöst, mit 1 Mol Dipyridyl in Alkohol versetzt und die entstandene gelbe Lösung auf dem Wasserbad eingedampft. So erhaltene gelbe Krystalle sind ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. Die Analyse dieser neuen Verbindung ergab: Gefunden: Mn, 12.70; N, 13.95; Cl, 16.31. Berechnet für Mn(Dip)₂Cl₂: Mn, 12.55; N, 12.78; Cl, 16.20%. Es enthält kein Krystallwasser.

Die Absorption dieses Mn-Komplexes wurde in wässrigen Lösungen von Konzentration 1/200, 1/2000 und 1/10000 Mol untersucht.

$$\begin{aligned}\lambda &= 280 \text{ m}\mu, & \log \epsilon &= 4.25^{(3)}; \\ &, 230-233 \text{ } , , & , & 4.25.\end{aligned}$$

Wie ersichtlich aus der Absorptionskurve (Abb. 1) ist das Beersche Gesetz nicht gültig, und die Lagen der Absorptionsbanden im Ultraviolett stimmen gut mit den des freien Dipyridyls überein. Diese Tatsache zeigt, dass das Komplexsalz bei grosser Verdünnung die Zersetzung erleidet. Die analoge Erscheinung wurde auch bei [Mn(Dip)₃]Cl₂ beobachtet.⁽⁴⁾

[Co(Dip)₂Cl₂]Cl·2H₂O (Violeosalz): Dieses Komplex wurde durch Oxydation des Gemisch von 2 Mol Dipyridyl und 1 Mol Kobaltchlorid hergestellt.⁽⁵⁾ Die Aquotisierung dieses Salzes verursacht die allmähliche Veränderung der Lösungsfarbe. Die Absorptionsmessung der frischen Lösung ergibt:

$$\begin{aligned}\lambda &= 540 \text{ m}\mu, & \log \epsilon &= 1.76 (\epsilon = 57); \\ &, 302 \text{ } , , & , & 4.20;\end{aligned}$$

während, nach der Erhitzung von derselben Lösung etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbad, die Bandenverschiebung nach Violett, zwar bis zu $\lambda = 500 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 1.76 (\epsilon = 57.5)$ beobachtet wurde.

Vergleicht man die Lage der Banden in sichtbarem Teil mit den der anderen Violeosalze, so erkennt man, dass die Verwechselungen der Liganden in Komplexionen nur wenig auf die Bandenlage beeinflussen:

(3) Da das Salz sich in verdünnten Lösungen zersetzt, sind die ϵ -Werte dieser Banden nicht die wahre molare Extinktionskoeffizienten.

(4) G. T. Morgan und F. H. Burstall, *J. Indian Chem. Soc., Ray Commemoration Vol. S. 15*; "Inorganic Chemistry", S. 195 (1936).

(5) F. M. Jaeger und J. A. van Dijk, *Z. anorg. Chem.*, **227** (1937), 273. Wenn das Gemisch von CoCl₂ und Dipyridyl mit wenig HCl versetzt und im Exsikkator ohne Oxydation mit H₂O₂ eingedampft wird, entsteht eine grüne Salz aus der Masse. Über dieses Salz wird es später berichtet werden.

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$: $\lambda = 540 \text{ m}\mu$, $\epsilon = 47$	Mathieu. ⁽⁶⁾
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$: „, 535 „, „, 100	
„	: „, 530 „, „, 95	Uspensky und Tschibisoff. ⁽⁷⁾
Dasselbe nach der Erhitzung auf dem Wasserbad	: „, 500 „, „, 65	

$[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$ ⁽⁵⁾: Das Kohlenstoffdioxyd wurde in der mit Na_2CO_3 versetzten Lösung des Violeosalzes $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ eingeleitet und die so entstandene rote Lösung eingedampft. Dunkelrote Krystalle. Die Absorptionsmessung dieser Lösung ergibt:

$$\begin{aligned}\lambda &= 510 \text{ m}\mu, \log \epsilon = 1.98; \\ &, 503 „, „, 4.41.\end{aligned}$$

Die Lagen der Banden der bisher untersuchten Carbonatosalze sind wie folgende:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Br}$:	$\nu = 57.2 \times 10^{13} \text{ sec.}^{-1}$ ($525 \text{ m}\mu$), $\log \epsilon = 2.02$	Tsuchida. ⁽⁸⁾
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$:	$\lambda = 526 \text{ m}\mu$	Shibata. ⁽⁹⁾
$[\text{Co}(\text{en})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$:	„, 526 „,	

Die Bande des Dipyridylcarbonatosalzes wird demnach nach Violett um $15 \text{ m}\mu$ verschoben.

Der Vergleich der Wellenlängen der Banden von drei Dipyridylkomplexe: $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$ und $[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$ ist hierunter angegeben:

$[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$: 450 $\text{m}\mu$, 319, 307 $\text{m}\mu$;
$[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$: 540 „, „, 302 $\text{m}\mu$;
$[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{CO}_3]$: 510 „, „, 303 „, .

Also ersieht man, dass die erste Bande, durch die Substitution von einer Molekül des Dipyridyls durch 2 Cl^- oder CO_3^{2-} , stark nach Rot verschoben wird.

(6) J. P. Mathieu, *Bull. soc. chim.*, [5], 3 (1936), 463.

(7) A. Uspensky und K. Tschibisoff, *Z. anorg. Chem.*, 164 (1927), 329.

(8) R. Tsuchida, dies Bulletin, 13 (1938), 395.

(9) Y. Shibata, *J. Coll. Sci., Imp. Univ. Tokyo*, 37, Art. 2 (1915), 12.

Wie schon erwähnt in der ersten Mitteilung, sind die zwei Absorptionsbanden im Ultravioletten den allen Dipyridylkomplexsalzen ganz charakteristisch, indem die Bandenformen sich eine bedeutende Ähnlichkeit mit den des freien Dipyridyls zeigen und die eine von denen bei ca. $300\text{ m}\mu$ und die andere bei $245\text{ m}\mu$ liegen. Dagegen fehlt diese zweite Bande ($245\text{ m}\mu$) den jetzt untersuchten drei Kobalt-Dipyridyl-Komplexsalzen, während die erste (ca. $300\text{ m}\mu$) ungefähr an der rechten Lage zum Vorschein kommt.

Diese im Ultravioletten befindlichen Banden stimmen jedoch nicht mit den des freien Dipyridyls ($280\text{ m}\mu$ und $230\text{--}232\text{ m}\mu$) in ihrer Wellenlängen überein; deswegen ist es sehr wahrscheinlich, dass sie den Dipyridylmoleküle die in koordinativer Bindung mit zentralem Metallatom stehen, zuzuschreiben. Nur sei es erwähnt, dass das $[\text{Mn}(\text{Dip})_2]\text{Cl}_2$ in grosser Verdünnung, wegen der hydrolytischen Spaltung, die Banden der freien Dipyridylmolekül zeigt.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von 2,2'-Dipyridyl im Hexan und Wasser, von $[\text{Mn}(\text{Dip})_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ (Violeosalz) und $[\text{Co}(\text{Dip})_2\text{CO}_3]\text{Cl}$ im Wasser bei Zimmertemperatur zwischen $220\text{ m}\mu$ und $700\text{ m}\mu$ studiert. Die Zersetzung von $[\text{Mn}(\text{Dip})_2]\text{Cl}_2$ in verdünnter Lösung wurde aus ihrem Kurvenverlauf deutlich wahrgenommen.

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.*