

Absorptionsspektren von Metallkomplexsalzen des 2,2'-Dipyridyls. IV.⁽¹⁾

Von Kazuo YAMASAKI.

(Eingegangen am 1 Novembre 1940.)

In vorliegender Arbeit wird die spektrochemische Untersuchung der Eisenkomplexsalze des 2,2'-Dipyridyls und Cyans berichtet. Die untersuchten Komplexsalze sind: $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2]$, $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$, wobei Dip 2,2'-Dipyridyl bedeutet. Da nur das Salz $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2]$ in Wasser unlöslich ist, wurde seine Lichtabsorption in alkoholischer Lösung gemessen, während die der anderen Komplexsalze in wässrigen Lösungen beobachtet wurde. Die Absorptionskurven sind in Abb. 1 dargestellt, in denen die Logarithmen des molaren Extinktionskoeffizienten (ϵ) auf der Ordinate aufgetragen wurde.

(1) I Mitt., dies Bulletin, **12** (1937), 390; II Mitt., ebenda, **13** (1938), 538; III Mitt., ebenda, **15** (1940), 130.

Absorptionsbanden

| Komplexsalz | $\lambda_{\text{max}} (\log \epsilon_{\text{max}})$, λ in $\text{m}\mu$. | | | |
|---|--|------------|----------------|------------|
| | I | II | III | IV |
| $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$ (2) | 520 (3.85) | 352 (3.79) | 298+289 (4.78) | 246 (4.40) |
| $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_3]$ | 570 (3.78) | 372 (3.79) | 300+291 (4.68) | 247 (4.38) |
| $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2$ | 480 (3.37) | 342 (3.56) | 296 (4.38) | — |
| $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ | — | 330 (2.3)* | — | — |
| $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$ | 620 (2.25) | 360 (3.2)* | 300 (4.58) | — |

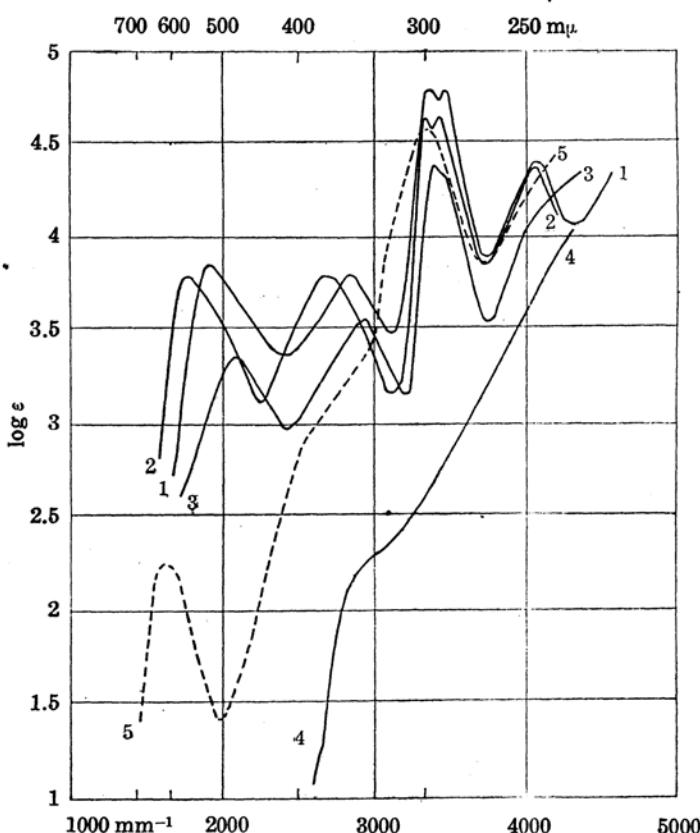


Abb. 1. Kurve 1: $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$, 2: $[\text{Fe}(\text{Dip})_2\text{CN}_3]$, 3: $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2$, 4: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$, 5: $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$.

Alle diese Komplexsalze zeigen drei oder vier Absorptionsbanden. Wie schon in früheren Mitteilungen diskutiert, sind die dritte und vierte Banden bei ca. 295 und 246 $\text{m}\mu$ charakteristisch zur Dipyridyl-

(2) Die Lichtabsorption von $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$ ist fast gleich in Wasser wie in Alkohol. Die qualitativen Daten über seine Absorptionsbanden in alkoholischer Lösung, welche in der ersten Mitteilung von dieser Untersuchung berichtet wurden, werden hier durch die neuen quantitativen Daten ersetzt.

* Der Knick der Absorptionskurve.

molekül enthaltenden Komplexsalze, d.h. sie sind den koordinierten Dipyridylmoleküle zuzuschreiben. Diese Banden sind der Zahl der Dipyridylmoleküle im Komplexradikal abhängig, d.h. in $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$ und $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2]$ welche resp. drei und zwei Dipyridylmoleküle enthalten, spaltet sich die dritte Band bei $295 \text{ m}\mu$ in zwei schmalen Banden und die vierte Band erscheint sich bei $246 \text{ m}\mu$, während in $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2$ welches nur ein Dipyridylmolekül in Liganden enthält, die Feinstruktur der dritten Band und die ganze vierte Band gleichzeitig verschwinden. Der ϵ -Wert der dritten Band ist zwar fast proportional der Zahl der koordinierten Dipyridylmoleküle im Komplexradikal wie folgt:

| Komplexsalz | Zahl der Dipyridylmoleküle | $\log \epsilon$ | Verhältnis der ϵ -Wert. |
|--|----------------------------|-----------------|----------------------------------|
| $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$ | 3 | 4.78 | 2.5 |
| $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2]$ | 2 | 4.68 | 2.0 |
| $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2$ | 1 | 4.38 | 1.0 |

Diese interessante Tatsache wurde früher von Tsuchida⁽³⁾ auch bei $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NCS})_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]\text{NH}_4$ und $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]\text{K}_3$ beobachtet, und es wurde dabei bestätigt, dass der ϵ -Wert der eigentlichen Band des NCS-Radikals ebenfalls seinen Zahlen proportional ist.

Diese Substitution der Dipyridylmoleküle im Komplexradikal durch CN verursacht die regelmässige Verschiebung von Absorptionsbanden. Die Banden von $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2]$ befinden sich also im Spektralgebiet von längeren Wellenlänge als die des Salzes $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$; dagegen beobachtet man bei $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2$ wiederum die Bandenverschiebung nach Violett, trotzdem die Zahl von CN-Radikal dabei weiter sich vermehrt. Bei dieser Verschiebung der Banden bleiben die Abstände derselben, d.h. $(\lambda_I - \lambda_{II}) / (\lambda_{II} - \lambda_{III})$ immer unverändert:

$$\begin{array}{ll} [\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2 & (520-352) / (352-298) = 3.1, \\ [\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2] & (570-372) / (372-300) = 2.8, \\ [\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2 & (480-342) / (342-296) = 3.0. \end{array}$$

Die erste Band von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$ verschiebt sich nach Rot und ihre Extinktionskoeffizient ist erniedrigt im Vergleich mit $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$. Die dritte Band des ersteren Salzes ist ebenfalls nach Rot verschoben und seine Absorptionskante deckt die zweite Band, die wie ersichtlich in der Abb. 1 einen Knick der Kurve darstellt.

Experimenteller Teil. Zur Messung der Lichtabsorption dienten das Nuttingsche Spektralphotometer und der Hilgerschen Quarzspektrograph mit rotierendem Sektor. Als Lichtquelle wurden die Eisen-Nickel Funken und die Wasserstofflampe benutzt.

$[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Konzentrationen der benutzten Lösung: 1/8000, 1/40000 und 1/80000 Mol.

$[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2]$ und $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2$ wurden nach den Angaben von Barbieri⁽⁴⁾ dargestellt. Durch Einwirkung einer berechneten

(3) R. Tsuchida, dies Bulletin, **13** (1938), 471.

(4) G. A. Barbieri, *Atti Accad. Lincei, rendiconti*, **20** (1934), 173.

Menge von KCN auf $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$, welche in möglichst wenig Wasser gelöst wurde, scheiden sich rotviolette Kristalle des $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ab. Sie sind in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe. Um noch eine Dipyridylmolekül durch CN ersetzen zu lassen, wurden die Kristalle von $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2]$ mit der konzentrierten Lösung des KCN auf dem Wasserbad erwärmt. Durch Ein dampfen der so entstandenen Lösung erhält man orangerote Kristalle von $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung ist in Wasser löslich und wurde durch Umkristallisieren von beigemengten KCN befreit. Die Analysendaten dieser zwei Verbindungen stimmten gut mit den oben gegebenen Formeln überein. Die Konzentrationen der alkoholischen Lösung des $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2]$ sind $1/8000$, $1/32000$ und $1/40000$ Mol. und die der wässrigen Lösung des $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2$ sind $1/5000$ und $1/40000$ Mol.

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Das reinste käufliche Produkt wurde aus dem Wasser umkristallisiert. Da ihre wässrige Lösung durch Licht eine Zersetzung erleidet, so wurde die Lösung für Absorptionsmessung wiederum während der Aufnahme erneuert. Die Konzentrationen der Lösung sind $1/10$, $1/100$ und $1/1000$ Mol.

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$: Durch die Oxydation der wässrigen Lösung von $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$ durch Chlorwasser wurde eine blaue Lösung von $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$ gebildet⁽⁵⁾. Dieses Komplexsalz ist nur als eine Lösung bekannt und kann nicht im festen Zustand erhalten werden. Also wurde die chlorhaltige blaue Lösung ohne weitere Behandlung zur Messung benutzt. Da die Konzentration der $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$ -Lösung und ihre Mischungsverhältnis mit dem Chlorwasser bekannt sind, kann die Konzentration des Ferrikomplexsalzes leicht berechnet werden. Die so berechneten Konzentrationen der benutzten Ferrikomplexsalzlösungen sind $1/3000$, $1/4000$ und $1/43000$ Mol. Die möglichst geringe Menge des Chlorwassers⁽⁶⁾ wurde für die Oxydation der $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$ -Lösungen verwendet, weil das Chlorwasser seine eigene Absorptionsband bei $320 \text{ m}\mu$, d.h. am Nahe der Banden des Ferrikomplexsalzes zeigt und die Messung der genannten Band dadurch stark gestört wird. Um diese Störung der von Chlorwasser verursachten Band völlig zu vermeiden wurde die wässrige Lösung welche die gleiche Menge von Chlorwasser wie die Ferrikomplexsalzlösung enthält hergestellt, und diese Lösung wurde als Kontrollflüssigkeit der Extinktionskoeffizientenmessung benutzt. Die blaue Lösung des Ferrikomplexsalzes ist unbeständig gegen Licht, also wurde die Lösung für die Absorptionsmessung während der Aufnahme auch wiederum erneuert.

Zusammenfassung.

Die Absorptionsspektren von $[\text{Fe}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$, $[\text{Fe}(\text{Dip})_2(\text{CN})_2]$, $[\text{Fe}(\text{Dip})(\text{CN})_4]\text{K}_2$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ und $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$ wurden untersucht. Der Ersatz der Dipyridylmoleküle im Komplexradikal durch CN

(5) F. Blau, *Monath.*, **19** (1898), 658.

(6) Das verwendete Chlorwasser enthält 0.33 g Cl/L.

verursacht die regelmässige Verschiebung der Absorptionsbanden. Der ϵ -Wert der eigentlichen Band der koordinierten Dipyridylmoleküle ist fast proportional seiner Zahl im Komplexradikal.

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.*
