

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

Von Kazuo YAMASAKI.

(Eingegangen am 6. März 1940.)

Die vorliegende Arbeit ist die Fortsetzung der vorhergehenden Mitteilungen⁽¹⁾ über die Dipyridylkomplexsalze und ihre Lichtabsorptionen.

Wenn das Gemisch der wässrigen Lösung des Kobaltchlorids (1 Mol) und der alkoholischen Lösung des 2,2'-Dipyridyls (1 Mol) mit wenig HCl versetzt und im Exsikkator mit Wasserstoffatmosphäre eingedampft wird, so entstehen zuerst blaue Kristalle und dann eine Masse von kleinen grünen Kristallen. Diese Kristalle wurden mit Alkohol und Äther gewaschen und zur Analyse gebracht.

Blaue Verbindung. Die so erhaltene blaue Verbindung ist in Wasser unter roter Färbung löslich und nach einigen Sekunden schlägt die Farbe in Rotgelb um. Diese Verbindung ist schwer löslich in kaltem, aber ziemlich leicht in heissem Alkohol. Die Farbe ihrer alkoholischen Lösung in heissem Zustand ist blau, aber in kalten oder verdünnten Lösungen ist sie rot. Dieser Farbenwechsel ist gleich dem der Kobaltchloridlösung. Die Analyse dieser neuen blauen Verbindung ergibt: Gef. Co 16.35; N 7.78; Cl 39.80. Ber. für $\text{CoCl}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ (2,2'-Dipyridyl = $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) Co 16.43; N 7.80; Cl 39.36%. Die Analysenwerte stimmen somit auf die Formel $\text{CoCl}_2 \cdot \text{Dip} \cdot 2\text{HCl}$ ($\text{Dip} = 2,2'\text{-Dipyridyl}$). Diese Verbindung bildet himmelblaue feine Kristalle, die kein Kristallwasser enthält; die, erhitzt auf 120°, verliert 2HCl und entsteht eine blauviolette Verbindung welche die Zusammensetzung von CoDipCl_2 besitzt.

Die analogen Verbindungen $\text{CoCl}_2 \cdot \text{A} \cdot 2\text{HCl}$ (A bedeutet Pyridin oder Chinolin) wurden schon von Percival und Wardlaw⁽²⁾ durch die Einwirkung einer mit HCl gesättigten alkoholischen Lösung des Kobaltchlorids auf Pyridin oder Chinolin gewonnen und die Konstitutionsformel $[\text{CoCl}_4] (\text{HA})_2$ wurde von den genannten Autoren ihnen angegeben. Die blaue Verbindung von 2,2'-Dipyridyl kann auch nach demselben Verfahren hergestellt werden, d.h. man lässt in die mit HCl gesättigte eiskalte alkoholische Lösung von Kobaltchlorid (1 Mol) die alkoholische Lösung von 2,2'-Dipyridyl (1 Mol) einfließen. Dann scheiden sich blaue feine Kristalle ab, die scharf abgesaugt und mit Alkohol und Äther gut gewaschen werden. Nimmt man die beide Verbindungen von Pyridin und Dipyridyl miteinander ganz analog an, so kann man zur Dipyridylverbindung auch die gleichartige Konstitutionsformel $[\text{CoCl}_4] (\text{H}_2\text{Dip})$ angeben. Wie oben

(1) I. Mitt. dies Bulletin, **12** (1937), 390; II. Mitt. ebenda, **13** (1938), 538. In der II. Mitteilung ist ein Druckfehler: Seite 541, Zeile 12, lies $\lambda = 303 \text{ m}\mu$ statt $\lambda = 503 \text{ m}\mu$.

(2) E. G. V. Percival und W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1505.

erwähnt, löst sie sich in Wasser mit rotgelber Farbe. Wenn diese rotgelbe Lösung auf dem Wasserbad eingedampft wird, scheidet sich eine grüne kristallinische Verbindung, welche sich identisch mit den oben beschriebenen grünen Kristallen erweist. Über diese grüne Verbindung wird unten genauer beschrieben.

Die blaue Dipyridylverbindung $[\text{CoCl}_4](\text{H}_2\text{Dip})$ ist beständig im Exsikkator, aber sie absorbiert Wasser aus der Luft und wandelt sich in die rote oder schwachrote Verbindung um, je nach dem Feuchtigkeitsgrad der Luft. Nämlich, wenn die Luft stark gefeuchtet ist, so entsteht die schwachrote Verbindung, während in etwas trockener Luft die rote Verbindung gebildet wird. Die beiden d.h. rote und schwachrote Verbindungen verlieren das Wasser über Phosphorpentooxyd oder bei 100° und gehen auf einer blauvioletten Verbindung über. Diese blauviolette Verbindung ist identisch mit der, die von blauen Verbindung $[\text{CoCl}_4](\text{H}_2\text{Dip})$ unter HCl-Abspaltung entsteht. Die Identität dieser beiden Verbindungen wurde nach röntgenographischen Analyse (Pulverdiagramm) ermittelt⁽³⁾. Die Analyse der blauvioletten Verbindung ergibt: Gef. Co 20.40; N 10.09; Cl 24.70%. Berechnet für CoDipCl_2 : Co 20.60; N 9.79; Cl 24.79%. Die Analysenwerte stimmen also auf die Formel CoDipCl_2 . Bei Wasserverlust ergeben die rote und schwachrote Verbindungen die gleiche blauviolette Verbindung, wobei resp. die rote 0.75–1.0 H_2O und die schwachrote 3.85–3.9 H_2O verliert. Daraus kann man ihnen die folgenden Formeln zugeben: $\text{CoDipCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (rot) und $\text{CoDipCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (schwachrot). Diese rote und schwachrote Verbindungen lösen sich in Wasser mit gelber Farbe und beim Verdunsten auf dem Wasserbad scheiden sich die grüne Kristalle, die identisch mit der oben genannten grünen Verbindung ist. Die rote Färbung, die beim Auflösen der blauen Verbindung in Wasser erscheint, deutet an, dass die Umwandlung in die hydrierten roten Verbindung geschieht.

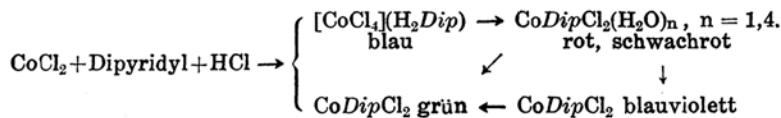
Auch im Falle von Pyridinverbindung $[\text{CoCl}_4](\text{HPy})_2$ findet diese HCl abspaltende Reaktion im festen Zustand unter Bildung von der violetten Verbindung $\alpha\text{-Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ statt.

Grüne Verbindung. Wie schon oben erwähnt, bei der Darstellung der blauen Verbindung werden grüne Kristalle aus ihrer Mutterlauge allmählig abgeschieden. Die letztere ist in Alkohol unlöslich; in Wasser löst es jedoch leicht mit gelber Farbe. Der Gewichtverlust an dieser Verbindung wird weder in *vacuo* über P_2O_5 noch bei Erhitzung auf 100° beobachtet. Diese grüne Verbindung wurde mit heißem Alkohol gut gewaschen, um die Beimengungen der blauen Verbindung und HCl möglichst völlig zu entfernen, und zur Analyse gebracht: Gef. Co 20.50; N 9.92; Cl 24.70%. Berechnet für CoDipCl_2 : Co 20.60; N 9.79; Cl 24.79%. Die Analysenwerte stimmen somit auf die Formel CoDipCl_2 . Die gleiche Analysenwert wurde gleichfalls für die grüne Verbindung erhalten welche beim Eindampfen der gelben Lösungen der oben genannten blauen oder roten Verbindung entsteht. Die wässrige Lösung dieser grünen Verbindung ist gelb und reagiert sauer. Diese Erscheinung deutet wahrscheinlich ein hydrolytische Strukturänderung an. Wird aber die gelbe Lösung

(3) Für deren Ausführung Dr. S. Shinoda bestens gedankt sei.

auf dem Wasserbad eingedampft, so kristallisiert die ursprüngliche grüne Verbindung wieder: das Hydrolyseprodukt der grünen Verbindung kann jedoch nicht isoliert werden.

Zusammenfassend lässt sich die Umwandlungsschema der oben beschriebenen Verbindungen folgenderweise wiedergeben:



Absorptionsspektren. (1) *In festem Zustand:* Da alle die blaue, rote, schwachrote, und grüne Verbindungen in wässriger Lösung immer die Farbenumschläge durch vermutliche Strukturänderungen erleiden, so wurde ihre Lichtabsorption in festem Zustand nach der von Tsuchida und Kobayashi⁽⁴⁾ vorgeschlagenen Methode mit Hilfe des Mikroskops gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 angegeben. Bei der blauen Verbindung ist das Licht um 480–570 m μ durchlässig und ihre Absorption ist ähnlich der der gleichen Verbindung in alkoholischen Lösung. Die rote Verbindung absorbiert um 500–540 m μ und die Lage der Absorptions-

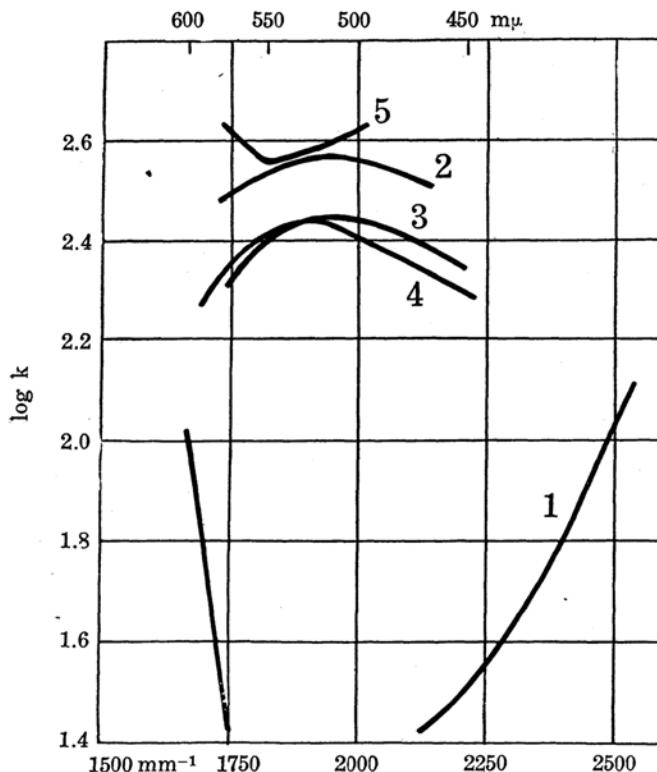


Abb. 1. Kurve 1: Blaue Verb., 2: Rote Verb., 3: Schwachrote Verb., 4: Kobaltchlorid, 5: Grüne Verb., k: Extinktionskoeffizient der Krystalle.

(4) R. Tsuchida und M. Kobayashi, dies Bulletin, 13 (1938), 619.

maximum stimmt mit den Banden ($520 \text{ m}\mu$) des Kobaltchlorids überein, dagegen liegt die Absorption der schwachroten Verbindung um $480-540 \text{ m}\mu$. Die grüne Verbindung lässt das Licht um $550 \text{ m}\mu$ durch. Die Dicke der Kristalle, welche für diese Absorptionsmessungen verwendet wurden, ist resp. 0.17 (blau), 0.05 (rot), 0.06 (schwachrot), 0.05 (Kobaltchlorid) und 0.04 mm (grün).

(2) *In der Lösung:* Die Lichtabsorption im sichtbaren und ultravioletten Gebiet wurde mit Nuttingsche Spektrophotometer bzw. mit Quarzspektrographen (Hilger E2) gemessen. Die Ergebnisse bezüglich der alkoholischen Lösungen der blauen Verbindung $[\text{CoCl}_4](\text{H}_2\text{Dip})$ sind in Abb. 2 angegeben. Ihre Löslichkeit in kaltem Alkohol ist gering (die

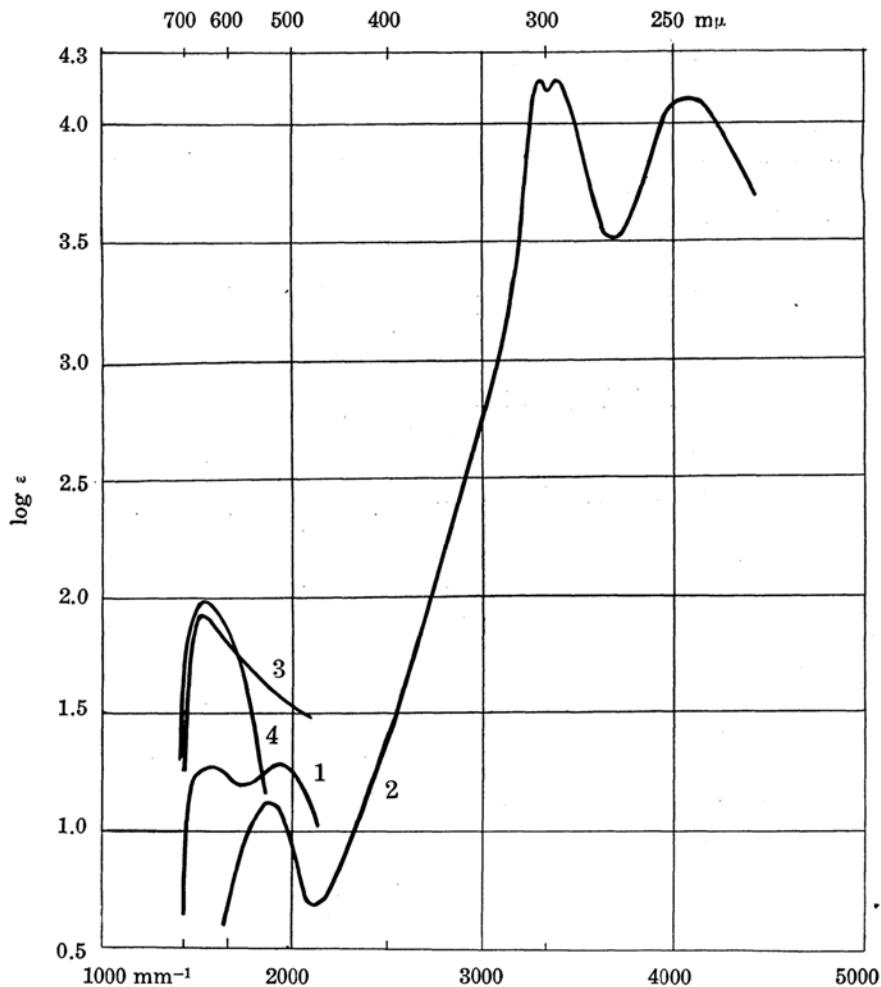


Abb. 2. Kurve 1: 1/320 Mol, 2: 1/1000 und 1/8000 Mol (15°),
3: 1/1000 Mol (50°), 4: Kobaltchlorid 1/80 Mol.

gesättigte Lösung ist 1/320 Mol). Die Farbe der gesättigten Lösung ist violett, aber durch Verdünnung (1/1000 Mol) wird sie rot. Im heissen Zustand (50°) wird die letzte Lösung blau, wobei die Vermehrung der

molarer Extinktionskoeffizient (ϵ) beobachtet wird. Dieser Farbwechsel ist gleich dem der Kobaltchloridlösung. Die Lagen der Absorptionsbanden sind:

1/320 Mol (15°) :	640 m μ (log ϵ = 1.3), 515 m μ (log ϵ = 1.3).
1/1000 Mol (15°) :	530 m μ (log ϵ = 1.1).
" (50°) :	660 m μ (log ϵ = 1.9).
1/8000 Mol (15°) :	305 + 295 m μ (log ϵ = 4.1 ₇), 246 m μ (log ϵ = 4.1 ₀).
Kobaltchlorid 1/80 Mol (15°) :	650 m μ (log ϵ = 1.9 ₉).

Zum Vergleich wurde die Absorptionsband von Kobaltchlorid anbei gegeben. Wie die Kurve zeigt, ist die Absorption in 50° ähnlich der des Kobaltchlorids. Die ultraviolette Absorption wurde für die Lösungen von 1/1000 Mol und 1/8000 Mol beobachtet. Trotz der Annahme, dass in diesen verdünnten roten Lösungen sicherlich die Solvatation stattfindet und die Formel $[\text{CoCl}_4](\text{H}_2\text{Dip})$ nicht mehr gültig zu sein scheint, wurde hier die Erfüllung des Beerschen Gesetzes beobachtet. Weiter stimmt die Lage der Absorptionsbanden im Ultraviolet dieser blauen Verbindung mit den Banden 305 + 295 m μ , 243 m μ des zweiwertigen Kobalto-Komplexe $[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$ gut überein (Vgl. I Mitt.).

Wie oben erwähnt, lösen sich die blaue und grüne Verbindungen in Wasser mit rotgelber bzw. gelber Farbe. Die Absorptionskurven dieser Lösungen sind in Abb. 3 gezeigt. Da in wässrigen Lösungen dieser Verbindungen etwaige Strukturänderungen denkbar ist, wurde die Absorption nur nach der Hartley-Balysche Methoden qualitativ gemessen. Die Konzentrationen sind 1/50, 1/1000 und 1/10000 Mol.

Zum Vergleich sind die Absorptionskurven des $[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$ und $[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$ auch hier angegeben. Die Lagen der Banden sind:

Blaue Verb. $([\text{CoCl}_4](\text{H}_2\text{Dip}))$:	492 m μ , 303 + 295 m μ , 243 m μ .
Grüne Verb. (CoDipCl_2) :	450 m μ , 318 + 306 m μ .
$[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$:	305 + 295 m μ , 243 m μ .
$[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$:	450 m μ , 319 + 307 m μ .

Wie es aus der Abbildung ersichtlich ist, zeigt die rotgelbe wässrige Lösung der blauen Verbindung die gleichen Absorptionsbanden im Ultraviolet mit Kobalto-Salz $[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$, während die Banden der grünen Verbindung im Ultraviolet sich mit der des Kobalti-Salz $[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$ gut übereinstimmend beweisen.

Wenn die wässrige Lösung der blauen Verbindung, zwecks der Entfernung von der Salzsäure, auf dem Wasserbad eingedampft wird und so entstandene grüne Verbindung nochmals in Wasser gelöst wird, so zeigt die Lösung die gleichen Absorptionsbanden wie die Lösung des Kobalti-Salz. Diese etwas komplizierte Tatsache führt uns zur Vermutung, dass die grüne zweiwertiges Kobaltatom enthaltende Verbindung beim Auflösen in Wasser eine Oxydation erleidet und ihre Lösung so gut wie Kobalti-Salz absorbiert. Aber diese Vermutung wurde nicht durch das Experiment geprüft, in dem die grüne Verbindung in Baly-Rohr unter Wasserstoffatmosphäre in Wasser gelöst und deren Absorption beobachtet wird: nämlich wurde keine Verschiebung der Banden dabei bemerkt. Was die Aufklärung der widersprechenden Tatsache anbelangt, dass, obgleich die grüne Verbindung CoDipCl_2 ein Komplexsalz

des zweiwertigen Kobalts ist, ihre Absorption dagegen mit der des Kobalti-Salz $[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$ einander ähnelt, so wird eine weitere Untersuchung darüber erforderlich sein.

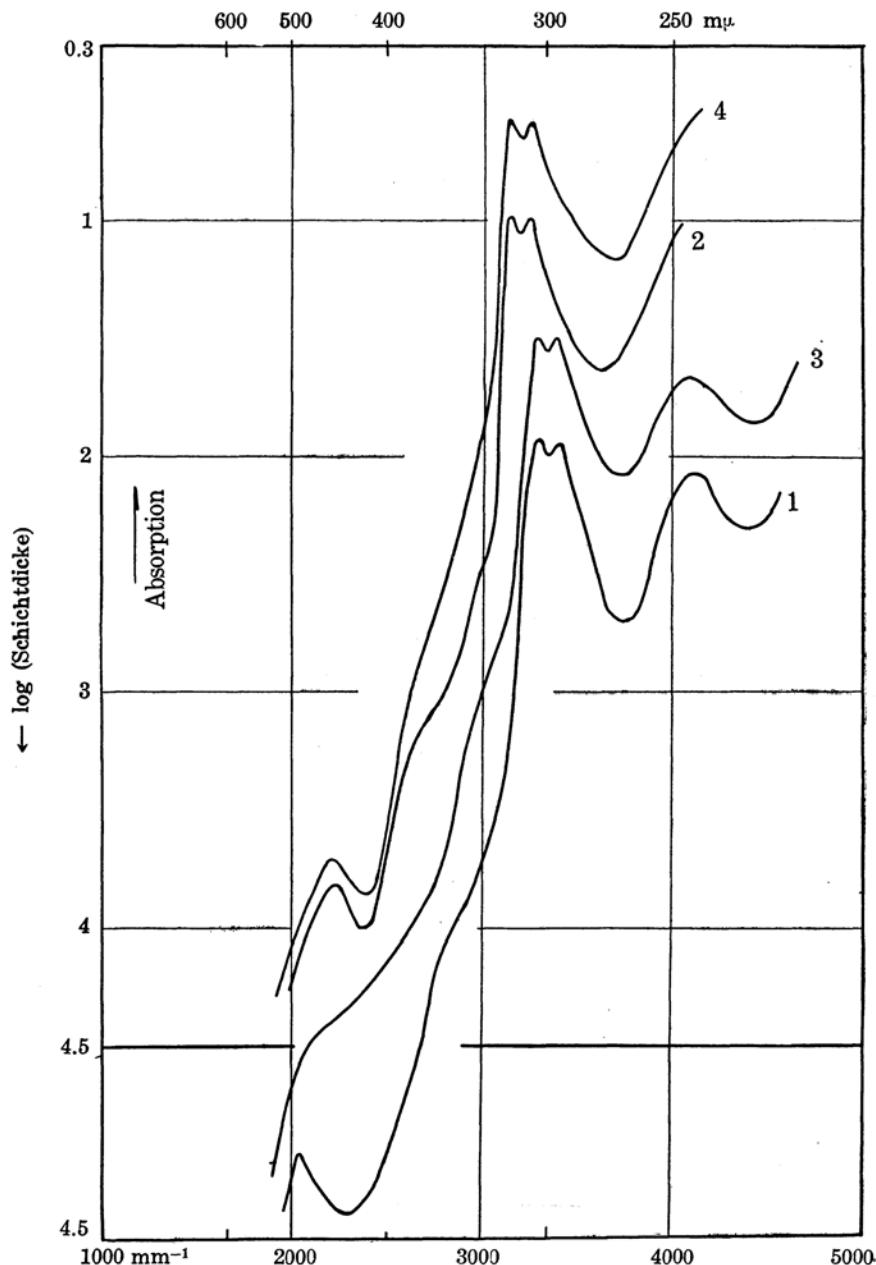


Abb. 3. Kurve 1: Blaue Verb., 2: Grüne Verb., 3: $[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_2$, 4: $[\text{Co}(\text{Dip})_3]\text{Cl}_3$.

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

Wie die Analysenwerte zeigen, besitzen die blauviolette und die grüne Verbindungen die gleiche Zusammensetzung CoDipCl_2 und sie müssen daher als die Isomeren betrachtet werden. Die blauviolette Verbindung ist unbeständig an der Luft und absorbiert Wasser, während es bei der grünen Verbindung nicht der Fall ist. Die beide werden also vorläufig als α -Form (die grüne), und β -Form (die blauviolette) voneinander unterschieden. Die Umwandlung der β -Form in das grüne α -Isomere wird leicht durch Eindampfen ihrer wässrigen Lösung erzielt, aber die gegenseitige Umwandlung ist keineswegs ermöglicht.

Die analogen Pyridinverbindungen dieser Reihe $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$ wurden schon von verschiedenen Autoren untersucht und auch zwei Isomeren α - und β -Form sind bekannt. Nach den röntgenographischen Untersuchungen von Cox und seine Mitarbeitern⁽⁵⁾ über die Struktur des $\text{Co}(\text{Py})_2\text{Cl}_2$, besitzt die violette α -Form die ebene und zwar Trans-Konfiguration, während die der β -Form noch unerklärlich bleibt. Im Falle des 2,2'-Dipyridyls muss die Trans-Konfiguration unmöglich sein, weil ein 2,2'-Dipyridyl immer die Cis-Koordinationsstelle besetzt. Weder die röntgenographische Untersuchung über Strukturbestimmung noch die Ermittlung der Molekulargrösse von jetzt gewonnenen 2,2'-Dipyridyl-Kobaltkomplexverbindungen gelangt es noch dem Autor. Die weitere Untersuchungen darüber werden fortgesetzt.

Zusammenfassung.

Einige neuen Komplexverbindungen des Kobaltchlorids mit 2,2'-Dipyridyl wurden dargestellt: $[\text{CoCl}_4](\text{H}_2\text{Dip})$, $\text{CoDipCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CoDipCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, CoDipCl_2 (grüne α -Form und blauviolette β -Form).

Ihre Absorptionsspektren wurden in festem Zustand sowie auch in der Lösungen 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.*

(5) E. G. Cox, A. J. Shorter, W. Wardlaw und W. J. R. Way, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1556.