

## 248. Lichtabsorption und Struktur von Kristallverbindungen der Übergangsmetalle.

### I. Lichtabsorption und Struktur der Hydroxide, Halogenide und Hydroxidhalogenide von Kobalt und Nickel

von A. Ludi und W. Feitknecht

(23. VIII. 63)

**1. Einleitung.** – Die Lichtabsorption fester Halogenid- und Hydroxid-Verbindungen wurde vor längerer Zeit von FEITKNECHT<sup>1)</sup> gemessen. Es konnte gezeigt werden, dass die Absorptionsspektren der rosafarbenen Verbindungen einen ähnlichen Verlauf aufweisen wie das Spektrum des Aquo-Ions in Lösung. Die beobachteten Verschiebungen der Absorptionsbanden beim Ligandenersatz wurden mit einer Deformation des Metall-Ions erklärt.

Obschon in den letzten Jahren, angeregt durch die Anwendung der Kristallfeld-Theorie auf die Lichtabsorption von Übergangsmetall-Verbindungen<sup>2)</sup>, eine grosse Anzahl von Absorptionsspektren von Nickel- und Kobalt-Verbindungen untersucht wurden, liegen relativ wenig Daten über einfach zusammengesetzte feste Verbindungen dieser Metalle vor (Oxide und Doppeloxide von Ni und Co<sup>3)</sup>, Fluoroniccolate<sup>4)</sup>, Chloro- und Bromo-niccolate<sup>5)</sup>). Wir haben deshalb die Lichtabsorption der Hydroxid- und Halogenid-Salze von Kobalt und Nickel, bei denen die strukturellen Verhältnisse näher untersucht worden sind<sup>6)</sup>, gemessen und auf qualitativer Basis auf der Grundlage der Kristallfeld-Theorie diskutiert. In diesem Zusammenhang schien es uns interessant zu untersuchen, wie sich Abweichungen von der oktaedrischen Koordinationssymmetrie durch verschiedenartige Liganden auf die Absorptionsspektren von festen Stoffen auswirken.

**2. Experimentelles.** – *2.1. Darstellung der Substanzen.* Zur Darstellung der wasserfreien Chloride und Bromide wurden zunächst die Hexahydrate bei 150° entwässert. Die Sublimation dieser Produkte im getrockneten Stickstoffstrom ergab röntgenographisch einwandfreie Präparate. Die Fluoride wurden durch Umsetzung von  $\text{NiF}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  resp.  $\text{CoCl}_2$  mit wasserfreiem  $\text{HF}$  im Kupferrohr erhalten.

Die Hydroxide wurden unter Sauerstoffausschluss aus 0,5N Chloridlösungen gefällt.

Über die Darstellung der Hydroxidhalogenide und ihre strukturellen Eigenschaften wurde kürzlich berichtet<sup>6)</sup>.

<sup>1)</sup> W. FEITKNECHT, *Helv.* **20**, 659 (1937).

<sup>2)</sup> F. E. ILSE & H. HARTMANN, *Z. physikal. Chem.* **197**, 239 (1951); L. E. ORGEL, *J. chem. Physics* **23**, 1004 (1955); C. J. BALLHAUSEN, *Introduction to Ligand Field Theory*, McGraw-Hill 1962, sowie CHR. KLIXBÜLL JØRGENSEN, Report to the Xth Solvay Council, Bruxelles 1956, p. 355.

<sup>3)</sup> O. SCHMITZ-DUMONT u. Mitarb., *Z. anorg. allg. Chem.* **295**, 7 (1958); **300**, 159 (1959); *Z. Elektrochem.* **63**, 978 (1959).

<sup>4)</sup> W. RÜDORFF, J. KÄNDLER & D. BABEL, *Z. anorg. allg. Chem.* **317**, 261 (1962).

<sup>5)</sup> R. W. ASMUSSEN & O. BOSTRUP, *Acta chem. scand.* **11**, 745 (1957).

<sup>6)</sup> H. R. OSWALD & W. FEITKNECHT, *Helv.* **44**, 847 (1961); H. R. OSWALD, Dissertation, Universität Bern, 1960.

2.2. *Die Messung der Lichtabsorption.* Zur Gewinnung der Absorptionsspektren wurde die diffuse Reflexion der Pulver herangezogen. Die Präparate wurden in einem mechanischen Mörser mit MgO vermischt (Molenbruch ca.  $10^{-2}$ ). Als Standard mit Reflexionsvermögen = 100% diente geglühtes MgO (MERCK Nr. 5866), gemessen wurde mit einem ZEISS-Spektralphotometer PMQ II mit Reflexionszusatz RA-3. Die gemessenen Reflexionswerte  $R$  wurden gemäss der KUBELKA-MUNK-Funktion

$$\log f(R) = \log \frac{(1-R)^2}{2R}$$

umgerechnet, wobei die  $\log f(R)$ -Wellenzahl-Kurve bis auf eine Parallelverschiebung in der Ordinatenrichtung mit der «typischen Farbkurve» identisch ist<sup>7)</sup>.

Bei wasserempfindlichen Substanzen erfolgte die Vermischung in einem Trockenkasten über  $P_2O_5$  oder im Trockenschrank bei  $150^\circ$ . Die Probenoberfläche wurde in diesen Fällen mit einer dünnen Quarzplatte bedeckt. Wie RÖNTGEN-Diagramme zeigten, konnte auf diese Weise ein Wasserzutritt vermieden werden.

3. *Die strukturellen Verhältnisse.* – Sämtliche hier betrachteten Verbindungen mit Ausnahme der Fluoride kristallisieren im *C-6* oder im *C-19* Typ, oder lassen sich von einem dieser Grundtypen herleiten<sup>6)8)</sup>. Das Metall-Ion ist von sechs Anionen in einem mehr oder weniger stark deformierten Oktaeder umgeben. Fast ideal oktaedrische Koordination ist nur in den Gittern der *Fluoride* erfüllt<sup>9)</sup>. Bereits bei den *Bromiden*, *Chloriden* und *Hydroxiden* treten Abweichungen von der oktaedrischen Koordination auf, indem die Anionenschichten gegen die Kationenschicht hin verschoben sind. Diese Kontraktion entlang der *c*-Achse führt für das einzelne Koordinationsoktaeder, das weitgehend für die Lichtabsorption bestimmend ist, zu folgenden Ergebnissen:

1. Die sechs Abstände Metall-Anion werden gegenüber der rein oktaedrischen Koordination etwas kürzer, bleiben aber alle unter sich identisch.

Tabelle 1. *Gitterdaten (in Å) der Halogenide, Hydroxide und Hydroxidhalogenide von Co und Ni*

| Verbindung                                     | Kristallsystem | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | $\beta$ | Lit. |
|--|----------------|----------|----------|----------|---------|------|
| CoBr <sub>2</sub>                              | hexagonal      | 3,685    |          | 6,12     |         | 10)  |
| CoCl <sub>2</sub>                              | hexagonal      | 3,545    |          | 17,44    |         | 11)  |
| CoF <sub>2</sub>                               | tetragonal     | 4,695    |          | 3,179    |         | 9)   |
| Co(OH) <sub>2</sub>                            | hexagonal      | 3,173    |          | 4,640    |         | 12)  |
| CoOHBr   | orthorhombisch | 5,903    | 6,70     | 11,86    |         | 13)  |
| CoOHCl   | orthorhombisch | 5,760    | 6,60     | 34,02    |         | 6)   |
| $\alpha$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br | monoklin       | 5,944    | 6,452    | 5,612    | 91° 30' | 6)   |
| $\beta$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br  | hexagonal      | 6,98     |          | 14,68    |         | 6)   |
| $\beta$ -Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl  | hexagonal      | 6,84     |          | 14,50    |         | 14)  |
| Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> F            | hexagonal      | 3,153    |          | 4,634    |         | 15)  |
| NiBr <sub>2</sub>                              | hexagonal      | 3,715    |          | 18,3     |         | 10)  |
| NiCl <sub>2</sub>                              | hexagonal      | 3,475    |          | 17,353   |         | 10)  |
| NiF <sub>2</sub>                               | tetragonal     | 4,651    |          | 3,084    |         | 9)   |
| Ni(OH) <sub>2</sub>                            | hexagonal      | 3,117    |          | 4,595    |         | 6)   |
| NiOHBr   | orthorhombisch | 5,774    | 6,586    | 35,49    |         | 16)  |
| NiOHCl   | hexagonal      | 3,258    |          | 34,01    |         | 6)   |
| Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl           | hexagonal      | 3,19     |          | 5,51     |         | 6)   |
| Ni <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> F            | hexagonal      | 3,103    |          | 4,585    |         | 15)  |

7) G. KORTÜM & J. VOGEL, Z. physikal. Chem., Neue Folge 78, 110, 230 (1958).

8) W. FEITKNECHT, Fortschr. chem. Forsch. 2, 670 (1953).

9) W. H. BAUR, Acta crystallogr. 17, 488 (1958).

2. Die kubische Symmetrie des Polyeders geht verloren. Die Deformation führt zu rhomboedrischer Symmetrie (Rhomboeder mit Basispinakoid).

In den *Strukturen der Hydroxidhalogenide* tritt infolge der ungleichen Liganden eine starke Symmetrierniedrigung ein. Das Koordinationspolyeder gehört nur noch der orthorhombischen oder monoklinen Symmetrie an.

Tabelle 2. Zusammenstellung der Atomabstände  
Abstände Me-X (in Å) innerhalb des Koordinationspolyeders.  
Verbindungen  $\text{MeX}_2$ .

| Me \ X | Br                  | Cl                  | F  | OH                  |
|--------|---------------------|---------------------|--|---------------------|
| Co     | 2,62 <sup>10)</sup> | 2,51 <sup>11)</sup> | 4 F in 2,05 <sup>8)</sup><br>2 F in 2,03 | 2,11 <sup>12)</sup> |
| Ni     | 2,63 <sup>10)</sup> | 2,47 <sup>10)</sup> | 4 F in 2,02 <sup>9)</sup><br>2 F in 1,99 | 2,06 <sup>17)</sup> |

*Hydroxidhalogenide:*

$\text{CoOHBr}^{13)}$ : 3 OH in 1,99; 2,10; 2,10 Å. 3 Br in 2,60; 2,63; 2,64 Å.

$\alpha\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}^{14)}$ : 1 CoI: 6 OH in 2,12 Å. 3 CoII: 4 OH in 2,16; 2 Cl in 2,53 Å.

In  $\text{NiOHCl}$ ,  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{F}$ ,  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{F}$  sind die OH- und Halogen-Ionen statistisch über die Anionenplätze verteilt.

Bei den Verbindungen  $\text{MeOHX}$  mit gemischten geordneten Anionenschichten besitzt das Koordinationspolyeder die *cis-trans*-Konfiguration. Im Gitter von  $\alpha\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  sind ähnlich wie beim Botallackit 2 CoI von 4 OH und 2 Br und 2 CoII von 5 OH und 1 Br umgeben.

**4. Die Absorptionsspektren der Kobaltverbindungen.** – In Übereinstimmung mit dem Term aufspaltungsdiagramm<sup>2)</sup> treten in den Absorptionsspektren der Kobaltsalze im wesentlichen drei Maxima auf, von denen das dritte immer eine Doppelbande ist.

Die *Spektren der Halogenide und des Hydroxids* weisen den für oktaedrische Koordination typischen Verlauf auf. Obschon nach den strukturellen Gegebenheiten die Punktsymmetrie um das Kobalt-Ion nur noch rhomboedrisch ist, können im Absorptionsspektrum keine durch Symmetrierniedrigung verursachten weiteren Term aufspaltungen beobachtet werden. In der Reihenfolge Br, Cl, F, OH,  $\text{H}_2\text{O}$  werden die Absorptionsmaxima nach Violett hin verschoben, die Stärke des Kristallfeldes nimmt entsprechend zu (vgl. Kristallfeldparameter  $\Delta$  in Tab. 3).

Wenn die gemessenen Lagen der Absorptionsmaxima mit den aus dem Aufspaltungsdiagramm bestimmten verglichen werden, so ergibt sich bei den ersten zwei Maxima, die den Spalttermen des Grundzustandes  $^4F$  zugeordnet sind, eine gute Übereinstimmung.

<sup>10)</sup> A. FERRARI *et al.*, Rend. Acad. Lincei 9, 782 (1929); SB II, 247.

<sup>11)</sup> H. GRIME & J. SANTOS, Z. Kristallogr. (A) 88, 136 (1934); SB III, 22, 279.

<sup>12)</sup> Y. M. DE HAAN, persönliche Mitteilung.

<sup>13)</sup> S. LOCCHI, A. LUDI & Y. IITAKA, Helv. 45, 479 (1962).

<sup>14)</sup> P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 6, 359 (1953).

<sup>15)</sup> U. MANNWEILER, Licentiatsarbeit, Universität Bern 1961.

<sup>16)</sup> A. LUDI, Dissertation, Universität Bern 1962.

<sup>17)</sup> W. LOTMAR & W. FEITKNECHT, Z. Kristallogr. (A) 93, 368 (1936).

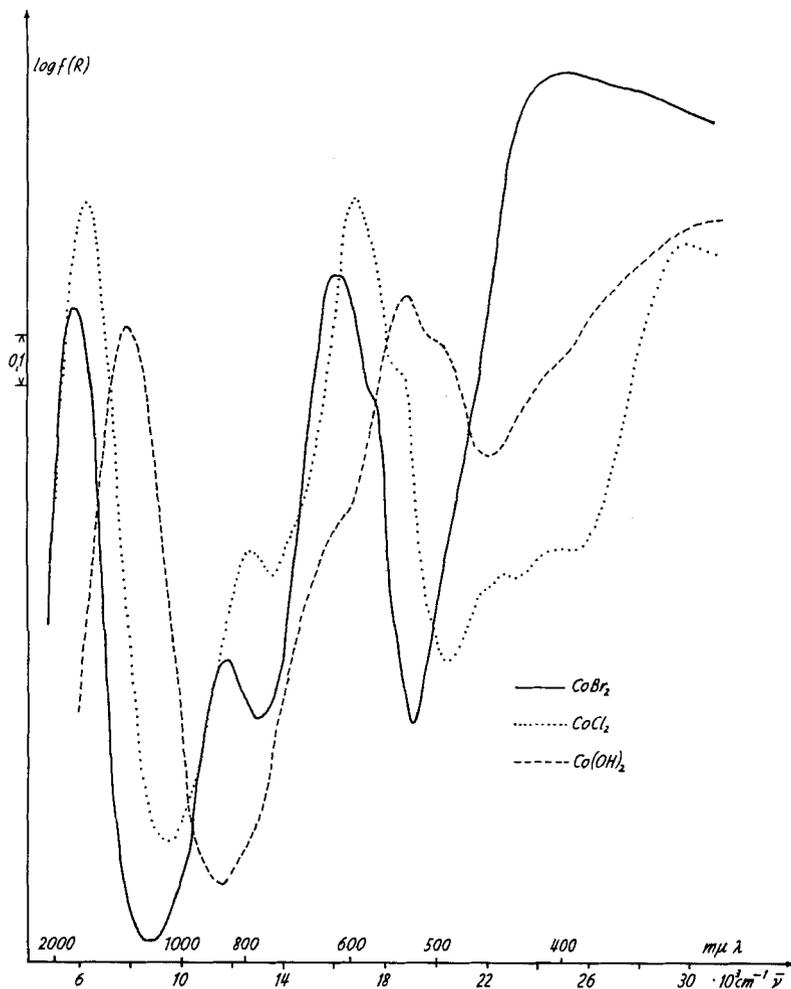


Fig. 1. Die Absorptionsspektren von  $\text{CoX}_2$ \*)

\*)  $\log f(R)$  erstreckt sich über ein Gebiet von  $-3,3$  bis  $0,5$ . Einzelne Kurven sind parallel der Ordinate verschoben, um eine zu starke Verschachtelung der verschiedenen Spektren zu vermeiden.

Tabelle 3. Gemessene und aus dem Energiediagramm bestimmte  $\Delta$ -Werte und Bandenlagen für  $\text{CoX}_2$  (in  $1000 \text{ cm}^{-1}$ )

| X:              | Br                    |      | Cl                    |      | F                     |      | OH                    |      |
|-----------------|-----------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|------|
|                 | 6250 $\text{cm}^{-1}$ |      | 7000 $\text{cm}^{-1}$ |      | 7200 $\text{cm}^{-1}$ |      | 8300 $\text{cm}^{-1}$ |      |
| $\Delta$ :      | gem.                  | ber. | gem.                  | ber. | gem.                  | ber. | gem.                  | ber. |
| ${}^4T_{2g}(F)$ | 5,7                   | 5,7  | 6,2                   | 6,1  | 6,8                   | 6,8  | 7,7                   | 7,5  |
| ${}^4A_{2g}(F)$ | 11,8                  | 11,9 | 12,6                  | 12,8 | 14,7                  | 14,1 | 15,5                  | 15,6 |
|                 | 16,0                  |      | 16,8                  |      | 18,7                  |      | 18,8                  |      |
| ${}^4T_{1g}(P)$ | 17,5                  | 19,4 | 18,5                  | 19,7 | 20,5                  | 20,4 | 20,5                  | 21,0 |

Die dem  ${}^4P$ -Term entsprechende Doppelbande ist jedoch gegenüber der erwarteten Lage stark verschoben. Besonders gross ist diese Abweichung bei den zu Schichtgittern gehörenden Verbindungen. Bei den theoretischen Betrachtungen wird immer nur ein einzelnes, losgelöstes Koordinationsoktaeder behandelt und angenommen, dass

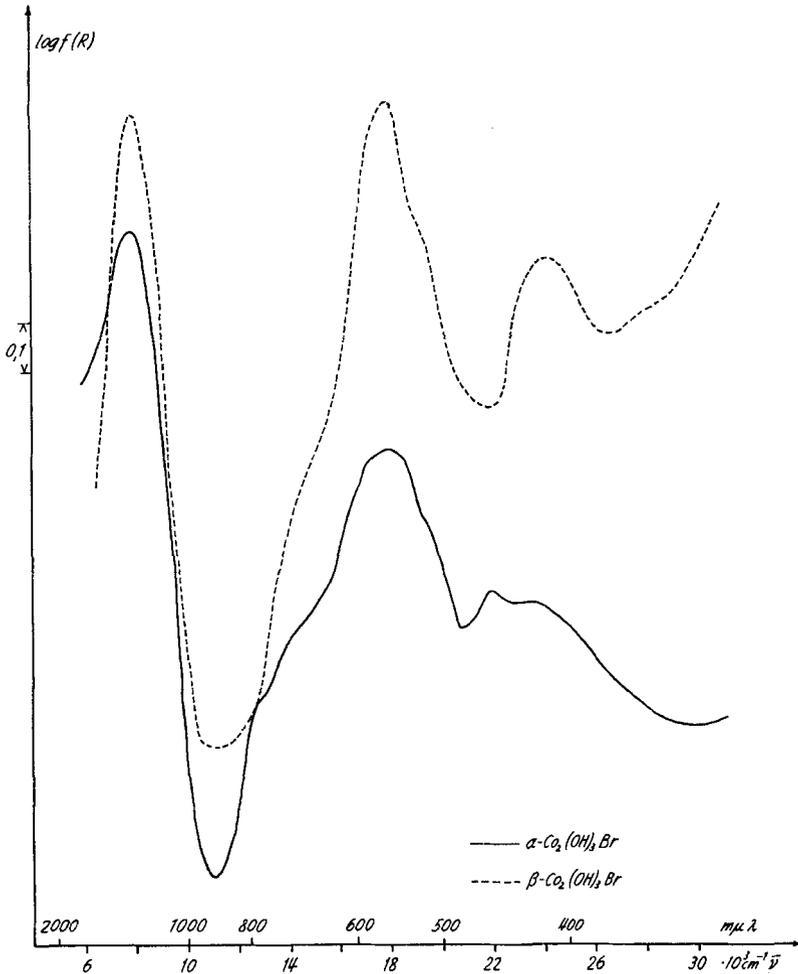


Fig. 2. Die Absorptionsspektren von  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{X}$

die Lichtabsorption nur durch die Liganden in erster Sphäre bestimmt wird. Bei Komplexen in Lösung kann der Einfluss der äusseren Sphären vernachlässigt werden, da durch diese weiter aussen liegenden Liganden das Kristallfeld in mehr oder weniger isotroper Weise beeinflusst wird. Gerade aber bei Verbindungen, die in typischen Schichtgittern kristallisieren, wird das Kristallfeld des einzelnen Oktaeders in verschiedenen Richtungen auf verschiedene Art durch die Umgebung verändert.

Die Absorptionsspektren von  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$ ,  $\beta\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  und  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{F}$  sind demjenigen des Hydroxids sehr ähnlich (Fig. 2).

Trotz der wesentlich vom Oktaeder abweichenden Punktsymmetrie lässt sich aus dem Absorptionsspektrum auf oktaedrische Feldsymmetrie schliessen. Die verschie-

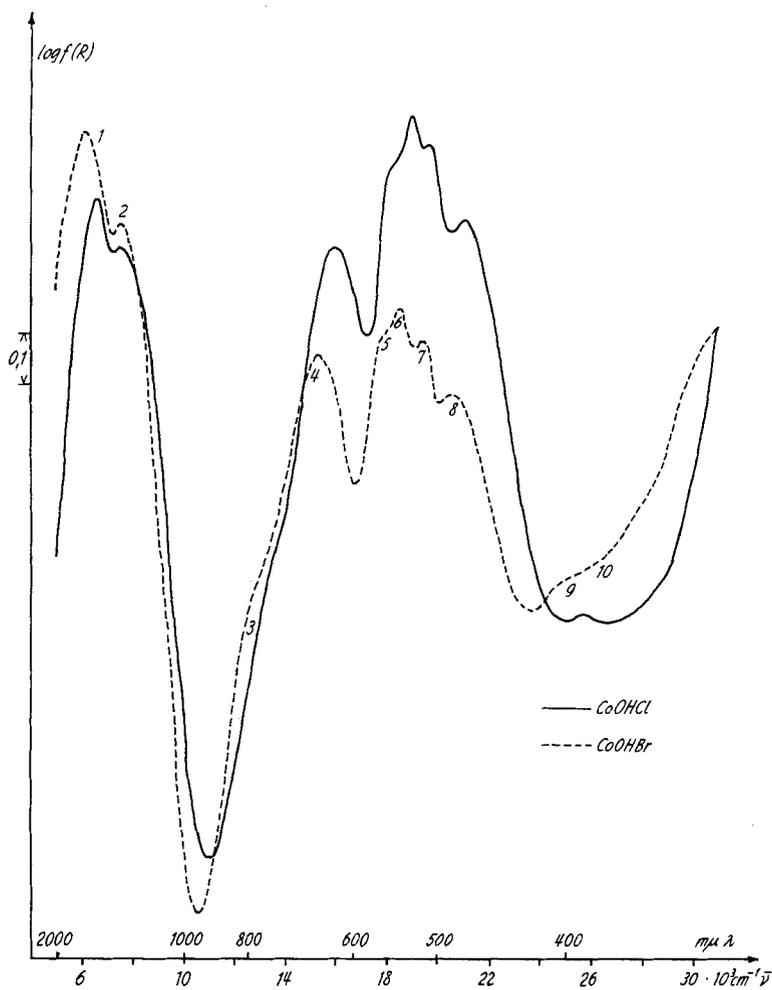


Fig. 3. Die Absorptionsspektren von  $\text{CoOHX}$

denen Liganden scheinen sich gegenseitig derart zu beeinflussen, dass eine höhere Feldsymmetrie als die Punktsymmetrie entsteht.

Nach der spektrochemischen Verschiebungsreihe sollten die Absorptionsmaxima der Verbindungen  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{X}$  gegenüber denen des Hydroxids nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben sein. Nun liegt aber die erste Bande beim Hydroxid-chlorid und -bromid bei etwas grössern und beim Hydroxidfluorid bei ungefähr gleichen

Wellenzahlen wie beim Hydroxid. Erst die zweite und dritte Bande zeigt die erwartete Rotverschiebung:

|  |      |        |                                |
|--|------|--------|--------------------------------|
| Co(OH) <sub>2</sub>                    | 7700 | 15 500 | 18 800–20 200 cm <sup>-1</sup> |
| Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> F    | 7600 | 14 000 | 18 600–20 200 cm <sup>-1</sup> |
| β-Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl | 8200 | 14 800 | 18 200–19 700 cm <sup>-1</sup> |
| β-Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br | 7900 | 14 500 | 17 900–19 500 cm <sup>-1</sup> |

Diese gegenläufige Verschiebung der ersten und zweiten sowie dritten Absorptionsbande erlaubt keine Abschätzung von Kristallfeldparametern mehr. In diesen Verbindungen kann das Koordinationspolyeder nicht mehr als etwas Losgelöstes betrachtet werden. Einflüsse des Gitters wirken derart, dass sich das Kristallfeld bei gemischten Verbindungen nicht additiv aus den Komponenten zusammensetzt.

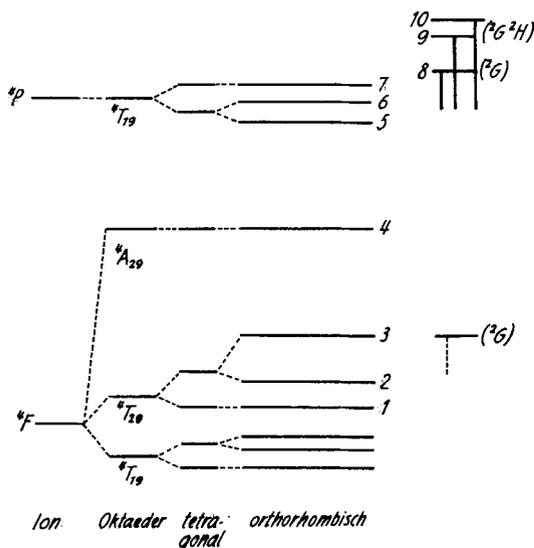


Fig. 4. Term-aufspaltung von Kobalt bei verschiedener Koordinationssymmetrie

Tabelle 4. Absorptionsspektren der Kobaltverbindungen (Bandenlagen in 1000 cm<sup>-1</sup>)  
In der letzten Kolonne (L) ist der Beginn des starken Absorptionsanstieges zu den Ladungsübertragungsbanden angegeben

| Verbindung   | <sup>4</sup> T <sub>2g</sub> (F) | <sup>2</sup> E <sub>g</sub> (G) | <sup>4</sup> A <sub>2g</sub> (F) | <sup>4</sup> T <sub>1g</sub> (P) | Diverse G, D | L  |
|--|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|----|
| CoBr <sub>2</sub>                                  | 5,7                              |                                 | 11,8                             | 16,0 17,5                        | 20           | 21 |
| CoCl <sub>2</sub>                                  | 6,2                              |                                 | 12,6                             | 16,8 18,5                        | 21,7 22,5–24 | 27 |
| CoF <sub>2</sub>                                   | 6,8                              |                                 | 14,7                             | 18,7 20,5                        | 25,5 28–29   |    |
| Co(OH) <sub>2</sub>                                | 7,7                              |                                 | 15,5                             | 18,8 20,5                        | 23–25        |    |
| Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup> 2) | 8,1                              | 11,3                            | 16,0                             | 19,4 21,5                        |              |    |
| CoOHBr   | 6,15 7,5                         | 12,7                            | 15,3                             | 17,8 18,5 19,4                   | 20,5 25–27   | 28 |
| CoOHCl   | 6,7 7,6                          | 13,2                            | 16,1                             | 18,2 19,0 19,8                   | 21,1 25–27   | 29 |
| α-Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br             | 8,0                              | 12,5                            | 14,5                             | 17,2 17,9 18,6                   | 19,7 22–24   | 31 |
| β-Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br             | 7,9                              |                                 | 14,5                             | 17,9 19,5                        | 24–25        | 29 |
| Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl               | 8,2                              |                                 | 14,8                             | 18,2 19,7                        | 24–25        | 29 |
| Co <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> F                | 7,6                              |                                 | 14                               | 18,6 20,2                        | 21,5         |    |

Bei stärkerer Deformation des Oktaeders, wie beim  $\alpha\text{-Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  (Fig. 2) und besonders bei den Verbindungen  $\text{CoOHX}$ , treten im Absorptionsspektrum weitere Banden auf (Fig. 3).

Die Ternaufspaltung für orthorhombische Koordinationssymmetrie ist schematisch in Fig. 4<sup>18)</sup> wiedergegeben. Die Zahlen in Fig. 3 und 4 ordnen die Absorptionsbanden den verschiedenen Spalttermen zu.

Bei den Verbindungen  $\text{CoOHX}$  ist die Rotverschiebung der ersten Bande grösser als erwartet. Niedrige Symmetrie des Feldes lässt keine Berechnung des Parameters zu.

**5. Die Absorptionsspektren der Nickelverbindungen.** – Das Absorptionsspektrum von oktaedrisch koordinierten Nickelverbindungen besteht aus drei Hauptbanden entsprechend den Triplett-Triplett-Übergängen. Die den Triplett-Singulett-

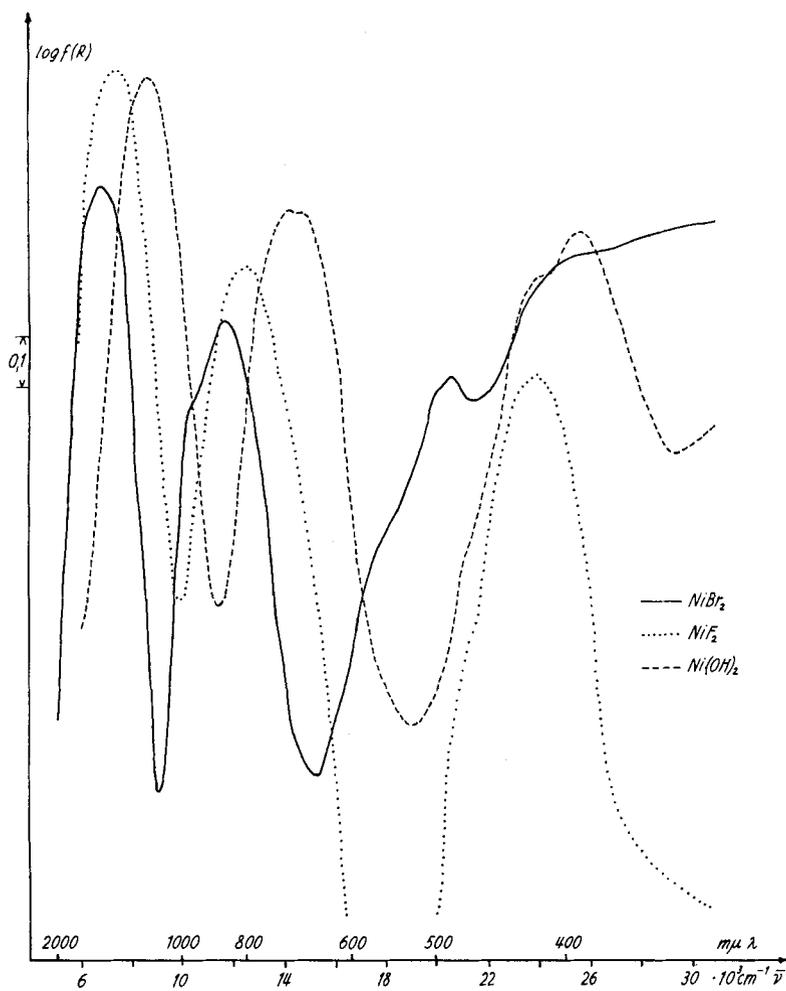


Fig. 5: Die Absorptionsspektren von: 1.  $\text{NiBr}_2$ , 2.  $\text{NiF}_2$ , 3.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$

<sup>18)</sup> E. KÖNIG & H. L. SCHLÄFER, Z. physikal. Chem., Neue Folge 26, 371 (1960).

Sprünge zugehörigen Banden besitzen geringere Intensität. Die Spektren der *Halogenide* und des *Hydroxids* zeigen sehr deutlich diese drei Banden neben den schwächeren Maxima (Fig. 5).

Die Energien der zwei  ${}^3T_{1g}$ -Terme sind durch folgende Beziehung bestimmt<sup>19)</sup>:

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}[(3A + 15B) \pm \sqrt{A^2 - 18AB + 225B^2}] \quad [1]$$

$A$ : Kristallfeldparameter       $B$ : RACAH-Parameter

Wenn  $A$  gleich der Wellenzahl der ersten Absorptionsbande  ${}^3T_{2g}$  gesetzt wird und für  $B$  die in <sup>19)</sup> angegebenen Werte eingesetzt werden, so resultieren Tabellen 5 und 6.

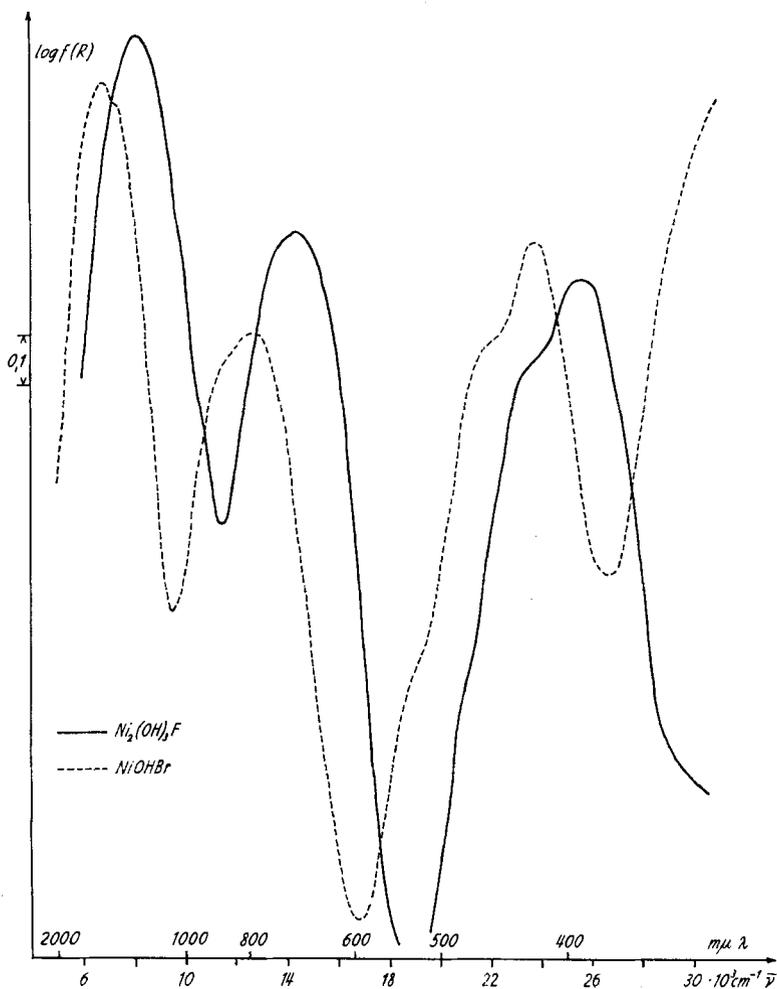


Fig. 6. Die Absorptionsspektren von  $\text{NiOHBr}$  und  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{F}$

<sup>19)</sup> J. S. GRIFFITH, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge University Press 1961, p. 286.

Tabelle 5.  $\Delta$  und  $B$  (in 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) der Nickelsalze  
Die Werte für  $B$  wurden nach <sup>19)</sup> eingesetzt, ausser für OH, wo  $B$  auf iterativem Wege ermittelt wurde

|          | Br   | Cl   | F    | OH   | H <sub>2</sub> O |
|----------|------|------|------|------|------------------|
| $\Delta$ | 6,8  | 7,2  | 7,5  | 8,6  | 8,5              |
| $B$      | 0,74 | 0,76 | 0,96 | 0,93 | 0,94             |

Tabelle 6. Gemessene und nach [7] berechnete Bandenlagen  ${}^3T_{1g}$  für  $\text{NiX}_2$  (1000  $\text{cm}^{-1}$ )

|                   | berechnet |      | gemessen |      |
|-------------------|-----------|------|----------|------|
| $\text{NiBr}_2$   | 11,9      | 20,8 | 11,8     | 20,6 |
| $\text{NiCl}_2$   | 11,9      | 21,1 | 11,5     | 21,9 |
| $\text{NiF}_2$    | 12,6      | 24,2 | 12       | 24   |
| $\text{Ni(OH)}_2$ | 14,2      | 25,6 | 14       | 25,7 |

Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten ist bei den Spektren von  $\text{NiX}_2$  wesentlich besser als bei den entsprechenden Kobaltsalzen. Auch hier äussert sich die vom Oktaeder abweichende Punktsymmetrie nicht in einer zusätzlichen Termaufspaltung.

Die Absorptionsspektren der *Hydroxidhalogenide* sind sehr ähnlich, ohne dass eine weitere Termaufspaltung infolge Symmetrierniedrigung festzustellen wäre. Besonders auffallend ist dies beim Spektrum von  $\text{NiOHBr}$  mit gleichem Koordinationspolyeder wie  $\text{CoOHBr}$ , bei dem trotz der wesentlich vom Oktaeder abweichenden Punktsymmetrie keine grossen Unterschiede zum Spektrum der einfach zusammengesetzten Verbindungen beobachtet werden (Fig. 6).

Für oktaedrische Verbindungen sollte die Beziehung  $\bar{\nu}_2:\nu_1 = 1,8$  erfüllt sein<sup>20)</sup>. Nach Tab. 7 sind diese Werte für die hier untersuchten Verbindungen alle etwas kleiner als 1,8, liegen aber alle eng zusammen. Eine starke Verschiebung bei Verbindungen mit verschiedenen Liganden wird nicht festgestellt (vgl. Tab. 7).

Tabelle 7. Absorptionsspektren der Nickelverbindungen (Lagen der Maxima in 1000  $\text{cm}^{-1}$ )  
In der letzten Kolonne ( $L$ ) ist der Beginn des starken Absorptionsanstieges zu den Ladungsübertragungsbanden angegeben

| Verbindung                          | ${}^3T_{2g}$ | ${}^3T_{1g}$ | ${}^1E_g$ | ${}^1T_{2g}$ | ${}^1A_{1g}$ | ${}^3T_{1g}$ | $\bar{\nu}_2/\bar{\nu}_1$ | $L$ |
|-------------------------------------|--------------|--------------|-----------|--------------|--------------|--------------|---------------------------|-----|
| $\text{NiBr}_2$                     | 6,8          | 11,8         | 10,2      | 17,5         | 20           | 20,6         | 1,72                      | 22  |
| Ref. 5)                             |              | 12,1         | 10,3      | 16,8         | 20           | 20,7         |                           |     |
| $\text{NiCl}_2$                     | 7,2          | 11,5         | 12,4      | 19,2         |              | 21,9         | 1,6                       | 27  |
| Ref. 5)                             |              | 11,6         | 12,9      | 18,6         |              | 21,6         |                           |     |
| $\text{NiF}_2$                      | 7,5          | 12           | 12,8      | 21           | 23,2         | 24           | 1,6                       |     |
| Ref. 4)                             |              | 12,9         | 15,05     | 21           |              | 24,1         |                           |     |
| $\text{Ni(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ 2)  | 8,5          | 13,5         | 15,4      | 18,4         | 22           | 25,3         | 1,59                      |     |
| $\text{Ni(OH)}_2$                   | 8,6          | 14           | 15,5      | 21,2         | 24           | 25,7         | 1,63                      | 31  |
| $\text{NiOHBr}$                     | 6,9          | 11,5         | 12,8      | 19           | 21,5         | 23,7         | 1,67                      | 28  |
| $\text{NiOHCl}$                     | 7,2          | 12           | 13        | 19,5         | 22,8         | 23,8         | 1,6                       | 29  |
| $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ | 7,7          | 12,6         | 13,7      | 20           | 22,5         | 24,8         | 1,64                      |     |
| $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{F}$  | 8,1          | 13,7         | 14,5      | 21           | 23           | 25,5         | 1,69                      |     |

<sup>20)</sup> C. J. BALLHAUSEN, Dan. Mat. Fys. Medd. 29, Nr. 8 (1955).

Das Kristallfeld der Verbindungen NiOHX ist wesentlich schwächer als es dem Mittel aus OH und X entsprechen würde:

NiOHBr: gemessen 6900  $\text{cm}^{-1}$ , Mittel OH-X 7700  $\text{cm}^{-1}$ ;  
 NiOHCl: gemessen 7200  $\text{cm}^{-1}$ , Mittel OH-X 7900  $\text{cm}^{-1}$ .

Die Lichtabsorption dieser Verbindungen wird hauptsächlich durch das Halogenid-Ion bestimmt, die Absorptionsmaxima der Verbindungen liegen fast bei den gleichen Wellenlängen wie bei den entsprechenden Halogeniden, ganz besonders beim Chlorid; beim Bromid tritt im kurzwelligen Gebiet Überlagerung mit Ladungsübertragungsbanden ein.

Im Unterschied zu den Kobaltverbindungen ist auch bei den Verbindungen  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{X}$  der Einfluss des Halogenid-Ions grösser als der des Hydroxids:

$\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ : gemessen 7700  $\text{cm}^{-1}$ , (3 OH+1 X)/4 8200  $\text{cm}^{-1}$ ;  
 $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{F}$ : gemessen 8100  $\text{cm}^{-1}$ , (3 OH+1 X)/4 8300  $\text{cm}^{-1}$ .

**6. Diskussion der Ergebnisse.** – Die aus den Absorptionsspektren mit Hilfe der Energiediagramme<sup>2)</sup> abgeschätzten Kristallfeldparameter sind unter Mitberücksichtigung der Werte für  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$ <sup>2)</sup> in Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8. *Kristallfeldparameter von Kobalt- und Nickel-Salzen* (1000  $\text{cm}^{-1}$ )

|    | Br                   | Cl                     | F                    | OH           | H <sub>2</sub> O |
|----|----------------------|------------------------|----------------------|--------------|------------------|
| Co | 6,25<br>[64]         | 7<br>[72]              | 7,2<br>[74]          | 8,3<br>[86]  | 9,7<br>[100]     |
| Ni | 6,8<br>7 (5)<br>[80] | 7,2<br>7,3 (5)<br>[85] | 7,5<br>8 (4)<br>[88] | 8,6<br>[101] | 8,5<br>[100]     |

Werden alle Werte von Tab. 8 auf  $\Delta$  für  $\text{H}_2\text{O} = 100$  bezogen, so ergeben sich für die spektrochemische Verschiebungsreihe die in Tab. 8 in eckigen Klammern wiedergegebenen Werte.

Eine spektrochemische Verschiebungsreihe lässt sich für diese einfachen Liganden nicht in einer sowohl für Kobalt als auch für Nickel gültigen Form aufstellen. Die  $\Delta$ -Werte für die Halogenide und das Hydroxid nehmen in der Reihe Br, Cl, F, OH für  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  parallel zu, sind aber bei den Nickelverbindungen durchwegs etwas grösser. Der  $\Delta$ -Wert für das Hexaquo-Ion ist dagegen beim Nickel wesentlich kleiner.

Was in den Absorptionsspektren zum Ausdruck kommt (vgl. Fig. 7 und Fig. 8), ist die Stärke und vor allem die Symmetrie des durch die Liganden erzeugten Kristallfeldes. Unsere Messungen haben ergeben, dass die Feldsymmetrie und die kristallographische Punktsymmetrie nicht identisch zu sein brauchen. Eine höhere Feldsymmetrie als die Punktsymmetrie ist für die Nickelverbindungen charakteristisch. Bei den Kobaltverbindungen wird sie bei geringer Abweichung ebenfalls festgestellt und erst bei starker Verzerrung des Oktaeders erfolgt die von der Theorie geforderte weitergehende Termaufspaltung.

Bei Verbindungen mit verschiedenen Liganden setzen sich die Kristallfeldparameter nicht additiv aus denen der einfach zusammengesetzten Verbindungen zusammen. Bei  $\text{CoOHX}$ ,  $\text{NiOHX}$  und  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ist das Kristallfeld schwächer als das arithmetische Mittel OH-X, während  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ein stärkeres Kristallfeld als das arithmetische Mittel der Komponenten zeigt.

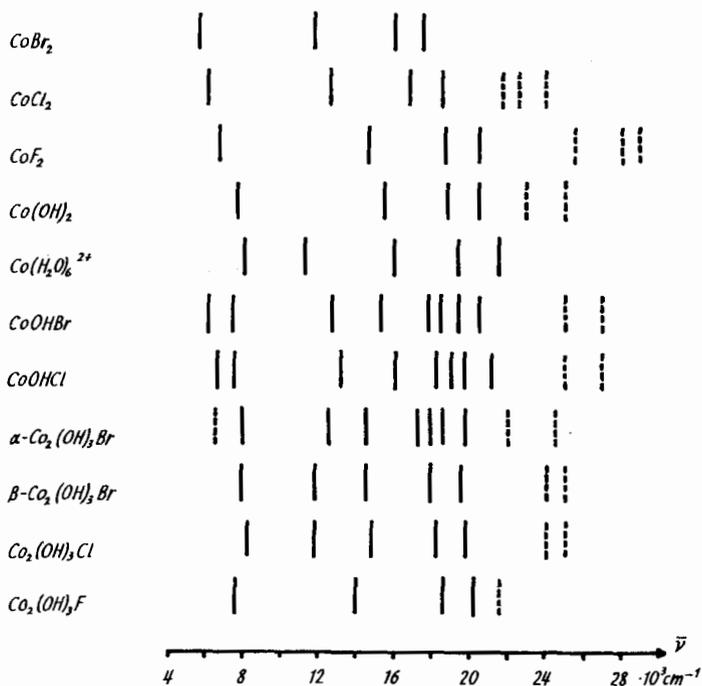


Fig. 7. Übersicht der Absorptionsspektren der Kobaltverbindungen

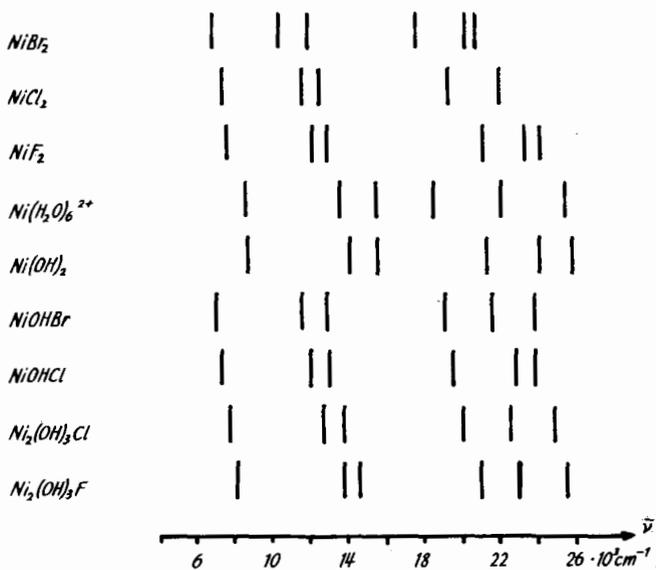


Fig. 8. Übersicht der Absorptionsspektren der Nickelverbindungen

Die durch Ladungsübertragung bedingte Lichtabsorption wurde in dieser Arbeit nicht näher untersucht. In Tab. 4 und 7 ist lediglich die ungefähre Lage des starken Absorptionsanstieges in das Gebiet der Ladungsübertragungsbanden angegeben. Eine deutliche Violettverschiebung der Ladungsübertragungsbanden tritt besonders bei  $\text{CoOHBr}$ ,  $\text{NiOHBr}$  und  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Br}$  gegenüber den Spektren der entsprechenden Bromide und Hydroxide auf.

## SUMMARY

The absorption spectra of the following compounds have been measured:  $\text{CoX}_2$ ,  $\text{NiX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{OH}$ );  $\text{CoOHX}$ ,  $\text{NiOHX}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}$ );  $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ ), and  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ). The observed absorption bands have been correlated with  $d-d$ -transitions of the metal ion. The coordination polyhedron of these compounds is an octahedron or a distorted octahedron. It was found that the structural symmetry and the symmetry of the crystal field are not always identical. A moderate distortion of the octahedron does not show up in the absorption spectra. Only a strong deformation (*e.g.*  $\text{CoOHX}$ ) causes an additional splitting of the electronic levels, whereas the spectra of the corresponding distorted Ni compounds match with those of the compounds with only one kind of ligands.

Universität Bern,  
Institut für anorganische, analytische  
und physikalische Chemie

## 249. Lichtabsorption und Struktur von Kristallverbindungen der Übergangsmetalle

### II. Lichtabsorption und Struktur der Halogenide, des Hydroxids und der Hydroxidhalogenide von Kupfer<sup>1)</sup>

von A. Ludi und W. Feitknecht

Herrn Professor TH. POSTERNAK zum 60. Geburtstag gewidmet

(24. VIII. 63)

1. *Einleitung.* Die Stereochemie der Verbindungen des zweiwertigen Kupfers gewann in den letzten Jahren im Zusammenhang mit Messungen der Lichtabsorption vermehrtes Interesse. DUNITZ & ORGEL<sup>2)</sup> zeigten, dass sich die aus kristallographischen Daten bekannte  $(4 + 2)$ -Koordination des Kupfers auf Grund des JAHN-TELLER-Theorems interpretieren lässt. Die Absorptionsspektren von Kupferverbindungen ergaben, dass auch in Komplexen in Lösung eine tetragonale Deformation des Koordinationsoktaeders vorliegt, indem die dem  $d-d$ -Elektronenübergang zugeordnete breite Absorptionsbande sich aus der Überlagerung von mehreren Einzelmaxima zusammensetzt<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Auszugsweise vorgetragen am 7. Int. Congress of Coordination Chemistry, Stockholm, 1962; I, vgl. A. LUDI & W. FEITKNECHT, *Helv.* 45, 2226 (1963).

<sup>2)</sup> J. D. DUNITZ & L. E. ORGEL, *J. Phys. Chem. Solids* 3, 20 (1957).

<sup>3)</sup> J. BJERRUM *et al.*, *Acta chem. scand.* 8, 1275 (1954).