

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 Violeterverschiebung 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).

Über Absorptionsspektren von festen Kupferverbindungen liegen noch wenige Daten vor (z. B. 4)). Im Anschluss an die Untersuchung der Halogenide, Hydroxide und Hydroxidhalogenide von Kobalt und Nickel (1) untersuchten wir auch die Absorptionsspektren der entsprechenden Kupferverbindungen, zumal von einer Reihe von Hydroxidverbindungen die Struktur kürzlich ermittelt wurde.

2. *Experimentelles.* – Darstellung der Substanzen:  $\text{CuF}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  und  $\text{CuBr}_2$  wurden nach Angaben in BRAUER's Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie dargestellt. Die Herstellung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  erfolgte nach dem Verfahren von OSWALD<sup>5)</sup>. Die Darstellung der verschiedenen Hydroxidhalogenide wurde früher ausführlich beschrieben<sup>6) 7) 8)</sup>.

Zur Gewinnung der Hydroxidfluoride wurde  $\text{CuO}$  in  $\text{HF}$  aufgelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und das Ammoniak weggekocht. Je nach Ausgangskonzentration entstand  $\text{CuOHF}$  oder  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}^9)$ .

Die Messung der Lichtabsorption geschah in der in (I) beschriebenen Art.

3. *Die Struktur der untersuchten Verbindungen.* Die Gitterdimensionen der untersuchten Kupferverbindungen sind in Tab. 1, die Atomabstände soweit bestimmt, in Tab. 2 zusammengestellt, mit Ausnahme der Halogenide sowie von  $\gamma$ - und  $\delta$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  besitzen alle Verbindungen ein Schichtengitter. Die genaue Struktur von  $\text{CuOHF}$  ist noch unbekannt, doch dürfte hier auch ein Schichtengitter vorliegen.

Tab. 1. Gitterdimensionen der verschiedenen Kupferverbindungen  
(B: Botallackit, PA: Paratakamit, A: Atakamit)

Substanz	Kristallsystem	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$	Lit.
$\text{CuBr}_2$	monoklin	7,18	3,46	7,14	121°	10)
$\text{CuCl}_2$	monoklin	6,85	3,30	6,70	121°	11)
$\text{CuF}_2$	monoklin	3,32	4,54	4,59	83°20'	12)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	orthorhomb.	2,949	10,56	5,256		5)
$\text{CuOHCl}$	monoklin	5,555	6,671	6,127	114°53'	7)
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$	monoklin	5,653	6,157	6,560	95°10'	8)
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$	monoklin	5,64	6,139	6,056	93°30'	8)
$\alpha$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{B})$	monoklin	5,640	6,138	5,726	93°15'	6)
$\gamma$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{PA})$	hexagonal	13,67		14,04		6)
$\delta$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{A})$	orthorhomb.	6,01	9,13	6,84		13)
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$	hexagonal	3,121		4,626		9)

Die Verbindungen  $\text{CuX}_2$  zeigen alle die Koordination (4 + 2),  $\text{CuOHCl}$  [(3 + 1) + 2]. Die Verbindungen  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$  besitzen zwei strukturell verschiedene Kupferionen.  $\text{Cu}_I$  hat die Koordination (4 + 2),  $\text{Cu}_{II}$  [4 + (1 + 1)].

4) O. G. HOLMES & D. S. McCLURE, J. chem. Physics 26, 1686 (1957).

5) H. JAGGI & H. R. OSWALD, Acta crystallogr. 14, 1041 (1961).

6) H. R. OSWALD & W. FEITKNECHT, Helv. 44, 847 (1961); H. R. OSWALD, Diss. Universität Bern, 1960.

7) Y. IITAKA, S. LOCCHI & H. R. OSWALD, Helv. 44, 2095 (1961).

8) H. R. OSWALD, Y. IITAKA, S. LOCCHI & A. LUDI, Helv. 44, 2103 (1961).

9) U. MANNWEILER, Licentiatsarbeit, Universität Bern, 1961.

10) L. HELMHOLZ, J. Amer. chem. Soc. 69, 886 (1947).

11) A. F. WELLS, J. chem. Soc. 1947, 1670.

12) C. BILLY & H. M. HAENDLER, J. Amer. chem. Soc. 79, 1049 (1957).

13) A. F. WELLS, Acta crystallogr. 2, 175 (1949).

Eine Sonderstellung nimmt bei diesen Verbindungen  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$  ein. Das RÖNTGEN-Diagramm lässt sich hexagonal indizieren. Die ermittelte Zelle entspricht dem Magnesiumhydroxidtyp (C-6 Typ). In dieser Struktur sind die Metallionen von sechs Anionen in gleichen Abständen umgeben, selbst wenn die für Schichtgitter charakteristische Kontraktion eintritt (I). Eine Deformation, die zu einer tetragonalen Bipyramide, also (4 + 2)-Koordination, führt, ist jedoch in diesem Gitter ausgeschlossen. Elektronenbeugungsaufnahmen zeigen aber, dass die Struktur nicht genau dem C-6 Typ entspricht, sondern dass röntgenographisch nur der diesem Gitter zugehörige strukturelle «Mittelwert» erfasst wird und dass die wirkliche Struktur wesentlich komplizierter ist<sup>14)</sup>.

Tab. 2. Atomabstände der untersuchten Kupferverbindungen (Å)

Formel	Ligand	$d_k$	$d_l$	$A_k(-)$	$A_l(+)$	$t$	Lit.
$\text{CuBr}_2$	Br	2,40 (4)	3,18 (2)	0,27	0,51	1,33	10)
$\text{CuCl}_2$	Cl	2,29 (4)	2,98 (2)	0,24	0,45	1,30	11)
$\text{CuF}_2$	F	1,93 (4)	2,27 (2)	0,15	0,19	1,18	12)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	OH	1,94 (4)	2,63 (2)	0,25	0,44	1,36	5)
$\text{CuOHCl}$	OH	2,01 (3)		0,18		(1,35)	7)
	Cl	2,30 (1)	2,72 (2)	0,23	0,19	1,18	
$\alpha\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	OH (I) Cl	1,99 (4)		0,20			15)
			2,76 (2)		0,23	(1,38)	
	OH (II) Cl	1,98 (4)	2,25 (1)	0,21		1,13	(1,38)
			2,75 (1)		0,22	(1,38)	
$\delta\text{-Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	OH (I) Cl	2,02 (4)		0,17			13)
			2,76 (2)		0,23	(1,38)	
	OH (II) Cl	2,00 (4)	2,36 (1)	0,19	0,17	1,18	(1,38)
			2,76 (1)		0,23	(1,38)	
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Br}$	OH (I) Br	1,93 (4)		0,26			8)
			2,94 (2)		0,27	(1,52)	
	OH (II) Br	2,04 (4)	2,41 (1)	0,15	0,22	1,18	(1,41)
			2,89 (1)		0,22	(1,41)	
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$	OH (I) J	2,00 (4)		0,19			8)
			3,08 (2)		0,20	(1,54)	
	OH (II) J	2,06 (4)	2,45 (1)	0,13	0,26	1,19	(1,52)
			3,13 (1)		0,25	(1,52)	

$d_k$ : kürzerer Abstand Cu-X

$d_l$ : längerer Abstand Cu-X

$A_k(-)$ : Summe der Ionenradien minus kürzerer Abstand

$A_l(+)$ : längerer Abstand minus Summe der Ionenradien

$t$ : Tetragonalität =  $d_l : d_k$

<sup>14)</sup> H. R. OSWALD, persönliche Mitteilung.

<sup>15)</sup> E. EMBREY, persönliche Mitteilung.

$\gamma$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Paratakamit) besitzt eine ähnliche Struktur wie  $\beta$ - $\text{Co}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ , bei dem ein  $\text{Me}_I$  von 6 OH umgeben ist und drei  $\text{Me}_{II}$  von 4 OH und 2 Cl<sup>16)</sup>. Die Atomabstände sind noch nicht bestimmt.

Aus Tab. 2 geht hervor, dass beim Kupfer auch in den Gittern der einfach zusammengesetzten Verbindungen – der Halogenide und des Hydroxids – starke Abweichungen von der rein oktaedrischen Koordination auftreten. Dabei nimmt die Tetragonalität ( $t$  = langer Abstand: kurzer Abstand) in der Reihe F, Cl, Br, OH zu. Ein starker Sprung tritt nach dem Fluorid auf, während bei den drei andern die Zunahme der Verzerrung nur noch gering ist.

Wesentlich weniger übersichtlich liegen die Verhältnisse bei den Hydroxidhalogeniden. Da die (4 + 2)-Koordination hier als (4 OH + 2 X), [(3 OH + 1 Cl) + 2 Cl] oder [4 OH + (1 OH + 1 X)] auftritt, wird es fraglich, welche Bedeutung dem oben definierten Begriff der Tetragonalität noch zukommt. Um wenigstens eine qualitativ vergleichende Grösse zur Charakterisierung der stereochemischen Verhältnisse zu erhalten, wurde die Differenz der kristallographischen Abstände und der Summe der Ionenradien herangezogen. So können die Hydroxidhalogenide sowohl unter sich wie auch mit den Verbindungen mit nur einem Liganden verglichen werden. Dabei zeigt sich (vgl. Tab. 2), dass die  $\Delta_k(-)$  der Hydroxidhalogenide von der gleichen Grössenordnung, die  $\Delta_1(+)$  dagegen nur noch ungefähr halb so gross sind wie bei den Verbindungen  $\text{CuX}_2$ . Der Ersatz von OH durch X beim Übergang vom Hydroxid zum Hydroxidhalogenid verändert demnach die Kontraktion der vier planaren Abstände nicht oder nur wenig, äussert sich dagegen in einer Verminderung der Streckung des Oktaeders. Strukturell gesehen ist die (4 + 2)-Koordination in den Gittern der Hydroxidsalze weniger ausgeprägt als in den Strukturen der  $\text{CuX}_2$ . Damit braucht jedoch keine Verminderung der Tetragonalität des Kristallfeldes

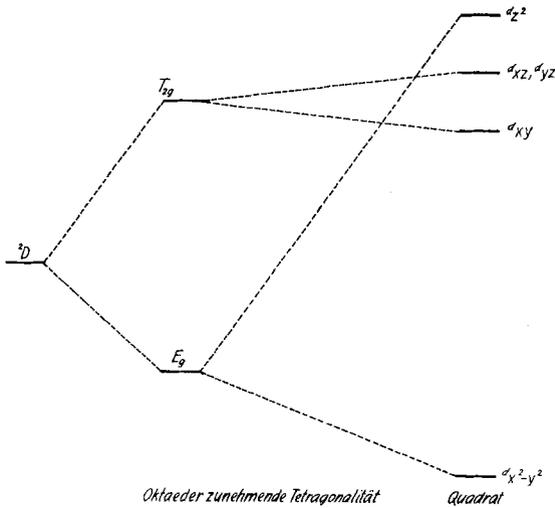


Fig. 1. Term-aufspaltung von  $\text{Cu}^{2+}$

<sup>16)</sup> P. M. DE WOLFF, Acta crystallogr. 6, 359 (1953).

verbunden zu sein, das infolge der Verschiedenheit der Liganden noch stärker von der oktaedrischen Symmetrie abweicht.

4. *Die Absorptionsspektren.* Der  $^2D$ -Term des zweiwertigen Kupfers spaltet sich im Oktaederfeld in einen dreifach entarteten  $T_{2g}$ - und einen zweifach entarteten  $E_g$ -Term auf. Wird die oktaedrische Koordination ( $O_h$ ) so deformiert, dass eine tetragonale Bipyramide ( $D_{4h}$ ) entsteht, so erfolgt eine weitere Termaufspaltung, wie sie schematisch in Fig. 1 wiedergegeben ist<sup>17)</sup>.

Das Absorptionsspektrum dieser Kupfersalze besteht aus einer einzigen breiten Absorptionsbande, die sich aus zwei bis drei Teilmaxima zusammensetzt. Bei Verbindungen, deren Koordinationspolyeder nur wenig von der oktaedrischen Sym-

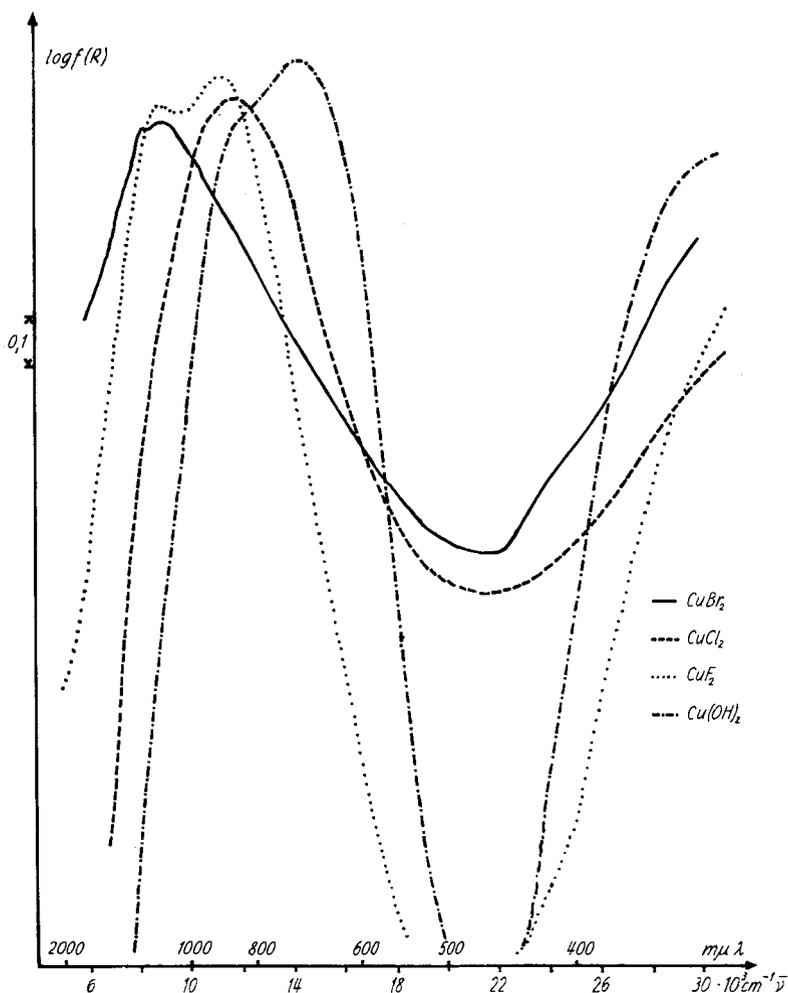


Fig. 2. Die Absorptionsspektren von  $CuX_2$

<sup>17)</sup> R. L. BELFORD, M. CALVIN & G. BELFORD, J. chem. Physics 26, 1165 (1957).

metrie abweicht, wird das Absorptionsspektrum gemäss Fig. 1 aus einer Bande bestehen, die sich aus zwei eng benachbarten Teilbanden und einer dritten Bande im Ultrarot zusammensetzt. Ein solches Verhalten zeigt das Spektrum des *Fluorids* (Fig. 2), das strukturell die kleinste Tetragonalität aufweist. Der Schwerpunkt der Bande liegt bei  $10400\text{ cm}^{-1}$ , die deutlich auftretenden Einzelmaxima bei  $8800$  und  $11400\text{ cm}^{-1}$ .

Zur Messung der Lichtabsorption des Chlorids und besonders des Bromids mussten sehr verdünnte Halogenid-Magnesiumoxid-Mischungen verwendet werden, da sonst die Ladungsübertragungsbanden die *d-d*-Bande stark verdeckten. Deshalb sind die Absorptionsspektren dieser beiden Verbindungen nicht so verlässlich wie die des Hydroxids und des Fluorids.

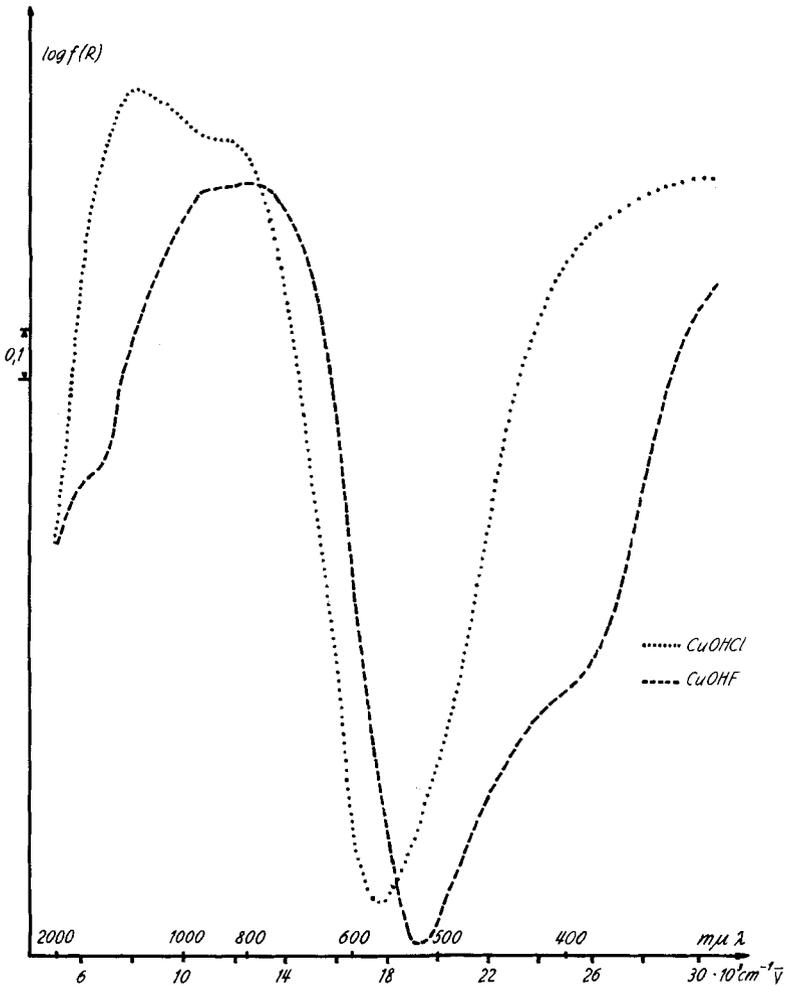


Fig. 3. Die Absorptionsspektren von  $\text{CuOHX}$ .

Vom *Chlorid* zum *Bromid* und *Hydroxid* nimmt die Tetragonalität nur wenig zu (vgl. Tab. 2). Die Absorptionsbande des Hydroxids lässt sich in zwei Teilbanden bei 11800 und 14600  $\text{cm}^{-1}$  aufteilen. Ein drittes, schwaches Maximum ist bei 8500  $\text{cm}^{-1}$  angedeutet, der Schwerpunkt der breiten Bande liegt bei 13700  $\text{cm}^{-1}$ . Die Verhältnisse beim Chlorid und beim Bromid sind ähnlich. Die Struktur der Absorptionsbande ist jedoch nicht so gut ersichtlich wie beim Hydroxid.

Während bei Kobalt und Nickel das Absorptionsspektrum in der Reihe Br, Cl, F, OH nach kleineren Wellenlängen hin verschoben wird, lautet die spektrochemische Verschiebungsreihe bei diesen Kupferverbindungen Br, F, Cl, OH.

Die geringe Kontraktion der vier planaren Abstände im Gitter des Fluorids erzeugt ein schwächeres Kristallfeld als bei einer ausgeprägten (4 + 2)-Koordinat

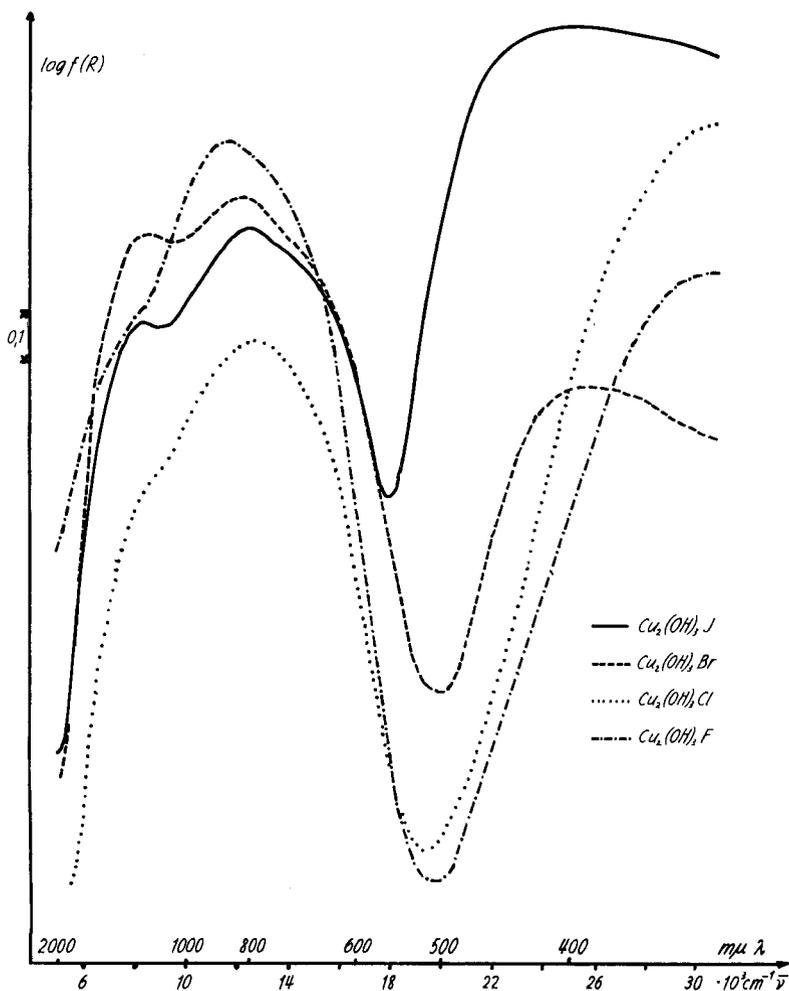


Fig. 4. Die Absorptionsspektren von  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$

der andern  $\text{CuX}_2$ , was sich in der beobachteten Umkehr der spektrochemischen Verschiebungsreihe äussert.

Eine wesentlich stärkere Verzerrung des Koordinationsoktaeders wird beim  $\text{CuOHCl}$  festgestellt. Die Polyedersymmetrie kann höchstens noch als orthorhombisch aufgefasst werden. In diesem Fall tritt eine weitere Aufspaltung in fünf Spaltterme ein, unter vollständiger Aufhebung der Entartung des  ${}^2D$ -Termes. Diese weitere Aufspaltung ist aber relativ gering, so dass die entsprechenden Absorptionsmaxima nicht einzeln in Erscheinung treten, sondern sich bloss in einer Verbreiterung der Hauptbande äussern. Der Bandenschwerpunkt liegt hier bei  $10000\text{ cm}^{-1}$ , die Lagen der Komponenten werden zu  $8000$ ,  $9500$  und  $12000\text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt. Der Ersatz von Chlor durch Fluor bewirkt eine Violettverschiebung der Absorptionsbande (Lage des Schwerpunktes bei  $11900\text{ cm}^{-1}$ ) mit möglichen Teilmaxima bei

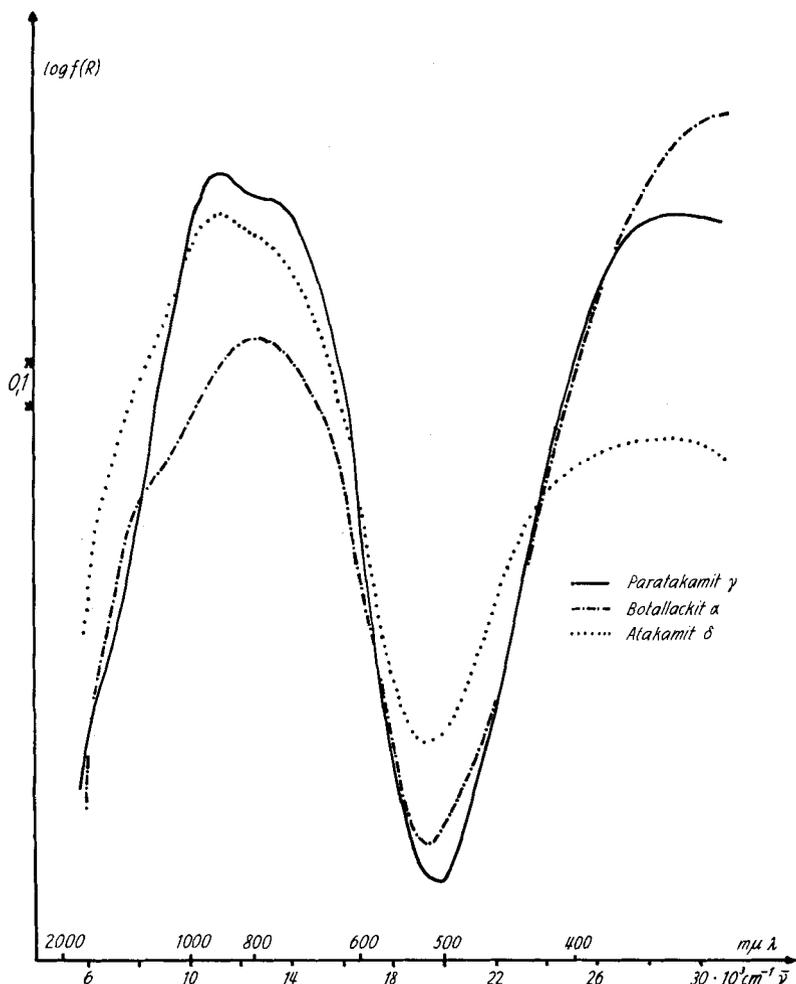


Fig. 5. Die Absorptionsspektren von  $\alpha$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$

6000, 10800 und 13000  $\text{cm}^{-1}$ . Die starke Rotverschiebung der ersten Komponente dürfte mit einer geringeren Tetragonalität des  $\text{CuOHF}$  in Zusammenhang stehen.

Die isostrukturellen Verbindungen  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{J, Br, Cl}$ ) mit Schichtengitter ergeben alle ein sehr ähnliches Absorptionsspektrum. Der Ersatz eines Halogens durch ein anderes hat auf die Lage der Absorptionsbande praktisch keinen Einfluss, da die Halogen-Ionen ausschliesslich die Koordinationsstellen mit den längeren Abständen besetzen. Der Schwerpunkt der Absorptionsbande, die eine Unterteilung in drei Komponenten zeigt, liegt bei allen  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$  bei ungefähr 12000  $\text{cm}^{-1}$ . Nur die erste Teilbande zeigt eine Rotverschiebung vom J zum Cl hin.

Die Absorptionsspektren der drei Modifikationen  $\alpha$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ - $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  (Botalackit, Paratakamit und Atakamit) sind unter sich ähnlich. Der Unterschied in den Spektren der einzelnen Modifikationen ist grösser als bei den isostrukturellen  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$ . Der Einfluss der verschiedenen Anordnung des Cl ist deutlich feststellbar. Der Schwerpunkt der Hauptbande liegt bei allen drei Salzen bei 12000  $\text{cm}^{-1}$ . Deutlich erkennbar sind überall drei Teilbanden. Das Absorptionsspektrum von Paratakamit zeigt eine geringere Bandenbreite als das der andern zwei Modifikationen.

Die Farbe der Kupferverbindungen wird zum Unterschied zu Kobalt und Nickel sehr stark durch die Lichtabsorption der Ladungsübertragung bestimmt. Gerade bei den isostrukturellen Verbindungen  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{J, Br, } \alpha\text{-Cl}$ ) kommt dies deutlich zum Ausdruck (Tab. 4). Die den  $d$ - $d$ -Elektronensprüngen des Kupfer-Ions zugeordneten Absorptionsbanden liegen für alle drei Verbindungen bei praktisch gleichen Wellenlängen. Der Beginn der Absorption infolge Ladungsübertragung verschiebt sich in der Reihe Cl, Br, J stark nach grössern Wellenlängen. Die Ladungsübertragungsbanden liegen bei den Hydroxidhalogeniden bei kürzeren Wellenlängen als bei den Halogeniden.

Tab. 3. Absorptionsspektren von  $\text{CuX}_2$

Verbindung	I	II	$\Delta_k(-)$	$\Delta_l(+)$	III	IV	V		
$\text{CuBr}_2$	9	9	0,27	0,51	2	8	9,3	28	
$\text{CuCl}_2$	11,8	12	0,24	0,45	2	8,5	11,8	29	
$\text{CuF}_2$	11,3	10,4	0,15	0,19	2	8,8	11,4	30	
$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (3)		12,5			2	9,4	12,6		
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	14,3	13,7	0,26	0,44	3	8,5	11,8	14,6	31

I: Bandenmaximum in 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; II: Bandenschwerpunkt in 1000  $\text{cm}^{-1}$ ;  $\Delta_k(-)$ : Summe der Ionenradien minus kürzester Abstand Cu-X;  $\Delta_l(+)$ : Längster Abstand Cu-X minus Summe der Ionenradien; III: Anzahl Teilbanden; IV: Wahrscheinliche Lage der Teilbanden in 1000  $\text{cm}^{-1}$ ; V: Ungefähre Lage des Beginns der Ladungsübertragungsbanden in 1000  $\text{cm}^{-1}$  (beim Bromid und Chlorid durch die stärkere Verdünnung bei kürzeren Wellenlängen verglichen mit Hydroxid und Fluorid).

5. Zusammenfassung. Alle die von uns auf ihre Lichtabsorption hin untersuchten Kupferverbindungen kristallisieren in Gittern mit ausgeprägter (4 + 2)-Koordinat. Das Verhältnis langer Abstand zu kurzem Abstand, die Tetragonalität, bewegt sich zwischen 1,18 und 1,36. Das Absorptionsspektrum dieser Verbindungen besteht infolge des JAHN-TELLER-Effektes aus einer breiten Bande mit zwei bis

Tab. 4. Absorptionsspektren der Kupferhydroxidhalogenide

Verbindung	I	II	III	IV
CuOHCl	8,2	10	8	9,5
CuOHF	12,4	11,9	6	10,8
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> J	12,5	11,9	8,4	12,4
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Br	12,3	11,9	8,5	12,3
α-Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (B)	12,7	12	8	12,7
δ-Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (A)	11,4	11,9	7	11,2
γ-Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl (PA)	11,3	12,3	6,8	11,2
Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> F	11,8	11,6	7,5	11,5

I: Bandenmaximum in 1000 cm<sup>-1</sup>; II: Bandenschwerpunkt in 1000 cm<sup>-1</sup>; III: Wahrscheinliche Lagen der Teilbanden in 1000 cm<sup>-1</sup>; IV: Ungefähre Lage des Beginns der Ladungsübertragungsbanden in 1000 cm<sup>-1</sup>

drei Teilmaxima. Fig. 6 gibt eine Übersicht über die Absorptionsspektren der Kupferverbindungen.

Die aus den Absorptionsspektren abgeschätzten Kristallfeldparameter der Verbindungen mit einem Liganden sind in Tab. 5 zusammengestellt. Dabei wurde die Wellenzahl des Schwerpunktes der Absorptionsbande gleich Δ gesetzt. Infolge der

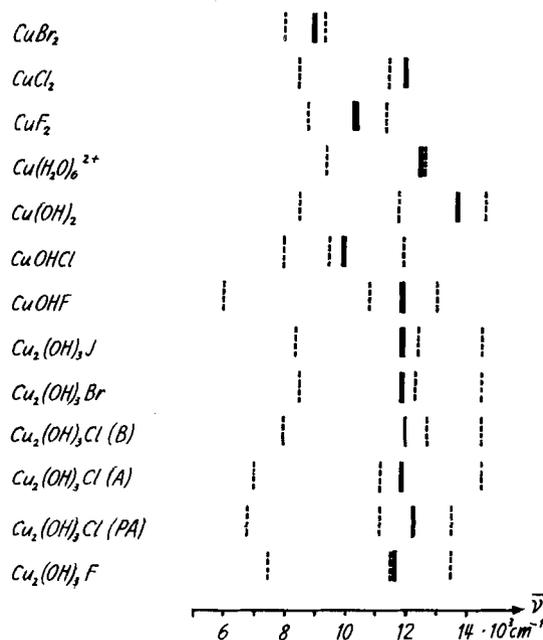


Fig. 6. Die Absorptionsspektren der Kupferverbindungen

starken Tetragonalität der Kupferverbindungen und der grossen Breite der Absorptionsbande handelt es sich bei diesen Werten nur um relative Abschätzungen<sup>18)</sup>.

<sup>18)</sup> L. E. ORGEL, An Introduction to Transition-Metal Chemistry, Methuen London, 1960.

Die Reihenfolge ist eine andere als bei komplexen Ionen in Lösung üblicherweise gefunden.

Tab. 5. *Kristallfeldparameter von Kupferverbindungen*  
Die Werte  $\Delta^*$  sind auf  $\Delta$  für  $\text{H}_2\text{O} = 100$  bezogen

Ligand	Br	Cl	F	$\text{H}_2\text{O}^3)$	OH
$\Delta$ (1000 $\text{cm}^{-1}$ )	9	12	10,4	12,5	13,7
$\Delta^*$	72	96	83	100	110

Rein qualitativ lässt sich der Zusammenhang zwischen kristallographischer Tetragonalität und der Struktur des Absorptionsspektrums folgendermassen formulieren: Mit zunehmender Tetragonalität wird die Absorptionsbande breiter. Bei geringer Tetragonalität treten im Spektrum nur zwei Banden auf ( $\text{CuF}_2$ ). Bei zunehmender Deformation tritt ein drittes Teilmaximum auf ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ), das umso mehr nach kleineren Wellenlängen hin verschoben wird, je ausgeprägter die (4 + 2)-Koordination realisiert ist (vgl. Fig. 1 und die Daten für  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  und  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{F}$ ). Dadurch, dass in den Hydroxidhalogeniden die Halogen-Ionen die Gitterplätze mit den längeren Abständen besetzen, treten die intensiven Absorptionsbanden infolge Ladungsübertragung bei kürzeren Wellenlängen auf als bei den reinen Halogeniden. Durch diese strukturelle Gegebenheit lässt sich auch erklären, dass die Verbindung  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{J}$  überhaupt stabil ist.

#### SUMMARY

The light absorption of the compounds  $\text{CuX}_2$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{OH}$ ),  $\text{CuOHX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) and  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$ ) has been measured by means of the reflection spectra. All the compounds investigated show the coordination 4 + 2, the coordination symmetry being either tetragonal or orthorhombic, according to the JAHN-TELLER theorem. Due to this lower symmetry of the crystal field the  $^2D$  level is split into four levels. The absorption spectra consist of one broad band which can be resolved into two or three bands according to the degree of the tetragonal deformation. The spectrochemical series is found to be Br, F, Cl,  $\text{H}_2\text{O}$ , OH. In the case of the isostructural compounds  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{X}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ ) the influence of the halogenide does not show up in the absorption spectrum. The center of gravity of the main absorption band is located at 12000  $\text{cm}^{-1}$  for each of these compounds.

Universität Bern, Institut für anorganische, analytische  
und physikalische Chemie