

## SUMMARY

An analyser for the simultaneous determination of carbon, hydrogen and nitrogen in organic compounds is described. The samples are burned in a static system in oxygen and the combustion products are determined using a self-integrating thermal conductivity method. Up to 16 previously weighed samples of 0.5 ÷ 2.0 mg are analysed without any manual help and the results are presented in digital form. One determination takes between 7 and 13 minutes. At present the standard error of a single determination is 0.20, 0.08 and 0.30% (absolute) for carbon, hydrogen and nitrogen, respectively, but these figures may easily be improved by minor modifications.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

### 263. Zuordnung von optisch aktiven Absorptionsbanden in trigonalen Komplexen des dreiwertigen Chroms und Kobalts

von Th. Bürer

(26. VIII. 63)

1. *Problemstellung.* Für oktaedrische Komplexe (Symmetrie  $O_h$ ) der Übergangsmetalle darf die Zuordnung der Absorptionsbanden im Sichtbaren und nahen Ultraviolett zu spin-erlaubten Elektronenübergängen innerhalb der  $d$ -Elektronen-Schale als gesichert betrachtet werden<sup>1) 2)</sup>. Dies gilt insbesondere für jene Metalle, deren

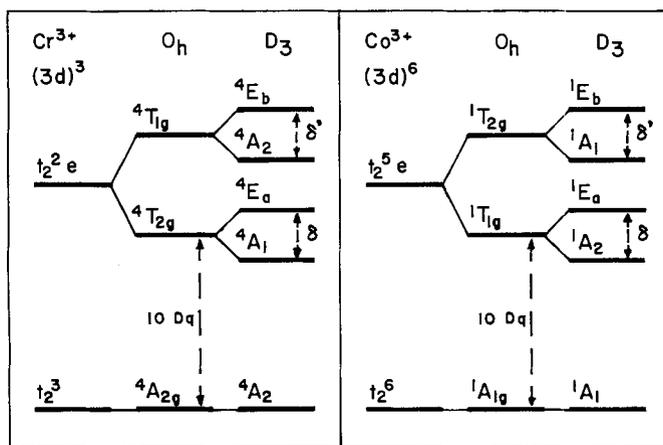


Fig. 1. Vereinfachtes Termschema für  $Cr^{3+}$  und  $Co^{3+}$  im starken Kristallfeld (strong field limit) der Symmetrie  $O_h$  (Oktaeder) und  $D_3$  (Oktaeder entlang einer dreizähligen Achse gestaucht).  $10 Dq$ : oktaedrische Aufspaltung;  $\delta$ : trigonale Aufspaltung.

<sup>1)</sup> C. J. BALLHAUSEN, Introduction to Ligand Field Theory, McGraw-Hill, London 1962.

<sup>2)</sup> C. K. JØRGENSEN, Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Pergamon Press, Oxford 1962.

Grundzustand nicht entartet (oder höchstens KRAMERS-entartet) ist, so z. B. für  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Co}^{3+}$ . Aus der Kristallfeldtheorie folgt für diese beiden Fälle das vereinfachte Termschema von Fig. 1. Die Absorptionskoeffizienten der entsprechenden Übergänge liegen allgemein in der Grössenordnung  $\varepsilon = 20 \dots 100$ . Dieser Befund kann qualitativ und quantitativ befriedigend erklärt werden mit der Annahme, dass die an sich LAPORTE-verbotenen Übergänge durch Kopplung mit Molekel-Schwingungen aktiv werden (vibronic transitions)<sup>1)</sup>. Mit Hilfe der Ligandfeldtheorie (wir verstehen im folgenden darunter eine LCAO-MO-Methode etwa im Sinne von BALLHAUSEN<sup>1)</sup>) lassen sich schliesslich auch die starken Absorptionsbanden im Ultraviolett zu Ladungsübergängen (charge transfer) zuordnen; dies speziell einfach in jenen Fällen, in denen nur  $\sigma$ -Bindungen zwischen Ligand und Zentralatom berücksichtigt zu werden brauchen<sup>3)</sup>.

In optisch aktiven Komplexen vom Typ  $\text{cis}[\text{MeZ}_3]$  der Symmetrie  $D_3$  oder  $C_3$ , worin Me das Zentralatom und Z einen zweizähligen Liganden darstellt, kann zwar das Absorptionsspektrum qualitativ mit den gleichen Argumenten und unter Annahme der Symmetrie  $O_h$  interpretiert werden; die Erhöhung der Absorptionskoeffizienten und besonders das Auftreten von optisch aktiven Absorptionsbanden ist aber nur zu erklären durch den Einfluss der trigonalen Störung, da aus gruppentheoretischen Überlegungen nur rein axiale Punktsymmetriegruppen zu optischer Aktivität führen können. Beim Übergang von der Symmetrie  $O_h$  zu  $D_3$  oder  $C_3$  wird nun die dreifache Entartung der  $T$ -Zustände teilweise aufgehoben nach dem qualitativen Aufspaltungsbild  $T \rightarrow A, E$  (vgl. Fig. 1).

Basierend auf einer Arbeit von MOFFITT<sup>4)</sup> haben PIPER & KARIPIDES<sup>5)</sup> eine Theorie der optischen Aktivität solcher Metallkomplexe entwickelt. Da diese auf einem Kristallfeldmodell beruht, ist sie notwendigerweise auf Übergänge innerhalb der  $d$ -Elektronen-Schale beschränkt. Das wesentliche Ergebnis besteht darin, dass für den langwelligen  $d-d$ -Übergang die beiden Spaltterme je eine Rotationsstärke-Komponente von gleichem Betrag, aber mit verschiedenem Vorzeichen erhalten werden. Diese beiden Komponenten heben sich gegenseitig auf, solange der trigonalen Aufspaltung nicht explizite Rechnung getragen wird.

Wenn auch diese Theorie die hauptsächlichsten Aspekte richtig wiederzugeben scheint, konnten durch MASON<sup>6)</sup> wesentliche Diskrepanzen zu den experimentell bestimmbaren Werten aufgezeigt werden (Korrelation zwischen Vorzeichen und absoluter Konfiguration, Betrag der Rotationsstärke-Komponenten und deren relative Lage im Termschema).

Der Übergang zu einem Ligandfeldmodell<sup>7) 8)</sup> ergibt für die Rotationsstärke des langwelligen Überganges ein gruppentheoretisch analoges Resultat:  $R(A \rightarrow E) = -R(A \rightarrow A)$ . Die Berücksichtigung von Termen höherer Ordnung ergibt zusätzliche Beiträge zu  $R(A \rightarrow E)$ ; damit sind die Beträge der beiden Komponenten nicht mehr

<sup>3)</sup> C. K. JØRGENSEN, *Molecular Physics* 5, 485 (1962) und *Advances in chem. Physics* V, 33 (1963).

<sup>4)</sup> W. MOFFITT, *J. chem. Physics* 25, 1189 (1956).

<sup>5)</sup> T. S. PIPER & A. KARIPIDES, *Molecular Physics* 5, 475 (1962).

<sup>6)</sup> S. F. MASON, *Quart. Rev.* 17, 20 (1963).

<sup>7)</sup> A. D. LIEHR, *Sixth International Conference on Coordination Chemistry*, Detroit 1961.

<sup>8)</sup> TH. BÜRER, in Vorbereitung; vgl. *Research Note in Molecular Physics*, in the press.

streng identisch, sondern nur noch von vergleichbarer Grösse. Durch diese Theorie lassen sich einige wesentlichen Mängel des Kristallfeldmodelles beheben. Zu ihrer Überprüfung ist aber eine zuverlässige Auswertung und Interpretation der experimentell ermittelten Absorptions- und Zirkulardichroismus-Banden erforderlich.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht daher in einer Verallgemeinerung und Klassifizierung der Zuordnung von Zirkulardichroismus-Banden im trigonalen Termschema. Zu diesem Zweck ist es notwendig, die Überlagerungseffekte von benachbarten optisch aktiven Absorptionsbanden zu untersuchen.

2. *Charakteristische experimentelle Daten.* Grundsätzlich sind Zirkulardichroismus(CD)- und Rotationsdispersions(RD)-Messungen äquivalent und durch Integraltransformation ineinander überführbar<sup>9)</sup> 10). Beim Vorliegen von benachbarten optisch aktiven Absorptionsbanden treten jedoch Überlagerungen auf, die eine Kurvenanalyse besonders für RD.-Spektren wesentlich erschweren<sup>11)</sup>. Dieser Tatsache Rechnung tragend verwenden wir im folgenden die Terminologie und soweit möglich die Daten des Zirkulardichroismus.

Die CD.-Spektren der Komplexe des dreiwertigen Chroms und Kobalts vom Typ *cis*[MeZ<sub>3</sub>] sind generell charakterisiert durch je eine dominante Bande im Bereich des langwelligen *d-d*-Überganges und des Ladungsüberganges<sup>6)</sup> 12) 13). Wir wählen zunächst als typisches Beispiel das Kobalt-trisäthylendiamin [Co en<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, dessen absolute Konfiguration bekannt ist<sup>14)</sup> und von dem zur Zeit am meisten experimentelle Daten verfügbar sind, ganz besonders durch die jüngsten Messungen des CD. an Lösungen und an orientierten Einkristallen durch MASON<sup>6)</sup> 15). Aus den in Tabelle 1

Tabelle 1. *Absorptions- und Zirkulardichroismus-Daten von A-d-[Co en<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> in Lösung und im Kristall (d-[Co en<sub>3</sub>]<sub>2</sub> Cl<sub>6</sub>, NaCl, 6 H<sub>2</sub>O nach MASON<sup>6)</sup> 15)*

	Absorption			Zirkulardichroismus				
	$\nu_0$	$\Delta\nu$	Zuordg.	$\nu_0$	$\Delta\nu$	$\Delta\epsilon$	R	Zuordg.
Lösung				20 300	2000	+ 1,89	+ 4,2	<sup>1</sup> E <sub>a</sub>
	21 300	3400	<sup>1</sup> T <sub>1</sub>	23 350	1500	- 0,17	- 0,24	<sup>1</sup> A <sub>2</sub>
	29 400	4200	<sup>1</sup> T <sub>2</sub>	28 600	2100	+ 0,25	+ 0,48	<sup>1</sup> E <sub>b</sub>
	48 000	9000	<i>ct</i>	46 500	4500	- 60	- 130	<i>ct</i> (E)
Kristall	21 400	3700	<sup>1</sup> T <sub>1</sub>	21 050	3100	+ 23,3	+ 79	<sup>1</sup> E <sub>a</sub>
	29 400	4200	<sup>1</sup> T <sub>2</sub>	29 000	2700	+ 0,9	+ 2	<sup>1</sup> E <sub>b</sub>

$\nu_0$ ,  $\Delta\nu$  in cm<sup>-1</sup>; Rotationsstärke R in 10<sup>-40</sup> cgs

<sup>9)</sup> A. MOSCOWITZ, Doctoral Thesis, Harvard University 1957.

<sup>10)</sup> A. MOSCOWITZ, in C. DJERASSI, Optical Rotatory Dispersion, Chap. 12, McGraw-Hill, New York 1960.

<sup>11)</sup> J. HIDAKA, Y. SHIMURA & R. TSUCHIDA, Bull. chem. Soc. Japan 33, 847 (1960); J. G. BRUSHMILLER, E. L. AMMA & B. E. DOUGLAS, J. Amer. chem. Soc. 84, 3227 (1962).

<sup>12)</sup> TH. BÜRER, Helv. 46, 242 (1963).

<sup>13)</sup> F. WOLDBYE, Technique of Inorganic Chemistry (ed. H. B. Jonassen), in the press.

<sup>14)</sup> Y. SAITO, K. NAKATSU, M. SHIRO & H. KUROYA, Bull. chem. Soc. Japan 30, 795 (1957), und Acta Crystallogr. 8, 729 (1955); K. NAKATSU, Bull. chem. Soc. Japan 35, 832 (1962).

<sup>15)</sup> S. F. MASON, Molecular Physics, in the press.

zusammengestellten Daten gehen die folgenden wesentlichen Merkmale hervor: Die trigonale Aufspaltung  $\delta$  ( $\delta = \text{Energie}(A) - \text{Energie}(E)$ ) des langwelligen Überganges  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_1$  ist positiv, d. h. der Spalterm  ${}^1A_2({}^1T_1)$  liegt energetisch höher als  ${}^1E_a({}^1T_1)$ . Aus der Messung des Komplexes in Lösung folgt eine scheinbare Aufspaltung  $\delta = +3000 \text{ cm}^{-1}$ . Da am Einkristall durch direkte Messung des CD. nur die  $E$ -Komponente allein, nicht aber die isolierte  $A$ -Komponente erfassbar ist, lässt sich zwar das Vorzeichen der trigonalen Aufspaltung mit Sicherheit als identisch bestimmen, die Grösse kann jedoch nur abgeschätzt werden. Eine Möglichkeit zur direkten Bestimmung der wahren trigonalen Aufspaltung besteht in der Messung des Absorptionsspektrums am Einkristall unter Verwendung von polarisiertem Licht. Auf diesem Wege erhielten YAMADA & TSUCHIDA<sup>16)</sup> einen Wert von  $\delta = -70 \text{ cm}^{-1}$ , wobei wir zur Zeit für den Unterschied im Vorzeichen keine Erklärung finden können. Auf Grund der Formel zur angenäherten Berechnung der Rotationsstärke<sup>12)13)</sup>

$$R = 22,9 \cdot 10^{-40} \int \frac{\Delta \epsilon}{\nu} d\nu \approx 24,5 \cdot 10^{-40} \Delta \epsilon_{\max} \frac{\Delta \nu}{\nu} \text{ cgs}$$

ergibt die Messung des CD. am Kristall:

$$R({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_a) = +79 \cdot 10^{-40} \text{ cgs.}$$

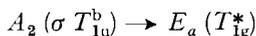
Die drastische Reduktion dieser Grösse bei der Messung an Lösungen und das von eins wesentlich verschiedene Verhältnis der beiden scheinbaren Rotationsstärke-Komponenten

$$R'({}^1A_1 \rightarrow {}^1E_a) : R'({}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2) = -17,5$$

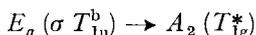
ist hauptsächlich verursacht durch partielle Kompensation der beiden CD.-Banden<sup>6)</sup>. Wir werden in der nachfolgenden Modell-Rechnung eingehend auf diese Situation eintreten.

Im Bereich des kurzwelligen Überganges  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1T_2$  liegt eine relativ schwache CD.-Bande der Symmetrie  $E$ . Dieser Befund lässt sich im Ligandfeldmodell nur unter Berücksichtigung einer höheren Näherung erklären, da sich in nullter Näherung diese Absorption als optisch inaktiv erweist.

Schliesslich liegt im Ladungsübergangs-Gebiet ( $ct$ ) noch eine sehr starke CD.-Bande, ebenfalls mit Symmetrie  $E$ <sup>6)</sup>. Deren Zuordnung zu einem Übergang zwischen den folgenden trigonalen Spaltermen der Orbitale der Gesamtmolekel



oder



ist damit vereinbar. Wir werden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht näher auf deren Zuordnung eintreten.

3. *Überlagerungseffekte*. Die Überlagerung von zwei Absorptionsbanden ist umso ausgeprägter, je näher – relativ zu ihren Halbwertsbreiten – diese beieinanderliegen. Dasselbe gilt für CD.-Banden; dabei muss jedoch berücksichtigt werden, dass hier eine Überlagerung additiv oder subtraktiv sein kann, da die Rotationsstärke im Ge-

<sup>16)</sup> S. YAMADA & R. TSUCHIDA, Bull. chem. Soc. Japan 33, 98 (1960).

gensatz zu andern quantenmechanischen Observablen nicht nur durch den Betrag, sondern auch durch das Vorzeichen charakterisiert ist.

Im Falle der uns interessierenden Metallkomplexe tritt nun das Problem der Überlagerung von zwei benachbarten CD.-Banden von vergleichbarer Grösse, aber mit verschiedenem Vorzeichen auf. Die nachfolgende Modellrechnung soll einen Einblick geben, wie sich dabei die experimentell bestimmbaren Grössen verändern können. Als einfachste Näherung nehmen wir an, dass sich die CD.-Banden als GAUSS-Banden beschreiben lassen<sup>9)</sup> und dass eine lineare Superposition zulässig ist:

$$\Delta\epsilon_A(\lambda) = \Delta\epsilon_A^0 e^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_A}{\Delta_A}\right)^2}; \quad \Delta\epsilon_B(\lambda) = \epsilon_B^0 e^{-\left(\frac{\lambda - \lambda_B}{\Delta_B}\right)^2}$$

$$\Delta\epsilon(\lambda) = \Delta\epsilon_A(\lambda) + \Delta\epsilon_B(\lambda)$$

mit (vgl. Fig. 2):

$\Delta\epsilon(\lambda)$  resultierende CD-Kurve,  $\lambda$ : Wellenlänge

$\Delta\epsilon_A^0, \lambda_A$  Maximalwert der Bande A und zugehörige Wellenlänge

$\Delta_A$  Wellenlängenabstand zwischen  $\Delta\epsilon_A^0$  und  $1/e \Delta\epsilon_A^0$

$d_A$  Halbwertsbreite der Bande A

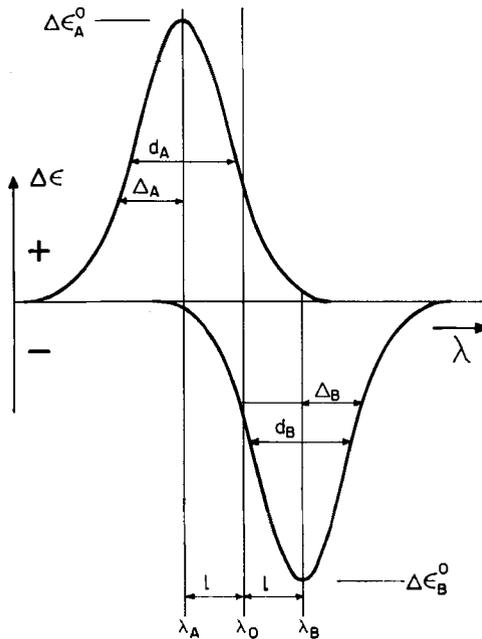


Fig. 2. Überlagerung von 2 CD.-Banden: Definition der Bezeichnungen

Zur weiteren Vereinfachung beschränken wir uns auf den Fall zweier Banden von gleicher Form, aber mit verschiedenem Vorzeichen:

$$\Delta\epsilon_B^0 = -\Delta\epsilon_A^0; \quad \Delta_A = \Delta_B = \Delta;$$

mit der Bezeichnung:  $(\lambda - \lambda_0)/\Delta = q$ ;  $l/\Delta = m$  folgt:

$$\Delta\epsilon(q) = \Delta\epsilon_A^0 \left\{ e^{-(q+m)^2} - e^{-(q-m)^2} \right\}$$

Für die Lage  $q'$  der Extremalwerte dieser Funktion ergibt sich die Bestimmungsgleichung:

$$4 q' m = \ln \left( \frac{q' + m}{q' - m} \right),$$

und daraus durch Reihenentwicklung für  $q' > m$  und  $m < 1$  näherungsweise (2 Terme):

$$q' \approx \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 + \frac{m^2}{3} \right);$$

mit  $m^2 \ll 1$  folgt für die Extrema:

$$\Delta \epsilon(q') = \pm \Delta \epsilon_A^0 \{ e^{-1/2 - \sqrt{2} m} - e^{-1/2 + \sqrt{2} m} \} \approx \pm \Delta \epsilon_A^0 \sqrt{2} m.$$

Nach Einführung der üblichen Definitionen:

Halbwertsbreite  $d = 1,666 \Delta$  und Aufspaltung  $\delta = 2l$  folgt für kleine  $m$ :

$$\Delta \epsilon^0 \approx \pm \Delta \epsilon_A^0 \cdot 1,2 \delta/d; \quad \lambda' \approx \lambda_0 \mp d/2,34.$$

Wenn somit die Aufspaltung geringer ist als die Halbwertsbreite  $d$  der ursprünglichen Zirkulardichroismus-Banden, sinkt der Betrag der Extremalwerte proportional zu  $\delta/d$ , während deren Abstand immer etwa eine ursprüngliche Halbwertsbreite beträgt. Zur Illustration ist dieses Resultat in Fig. 3 (links) graphisch dargestellt mit einem Variationsbereich des Parameters

$$2 \geq (\lambda_B - \lambda_A)/\Delta \geq 0,2 \quad \text{bzw.} \quad 1,2 \geq \delta/d \geq 0,12.$$

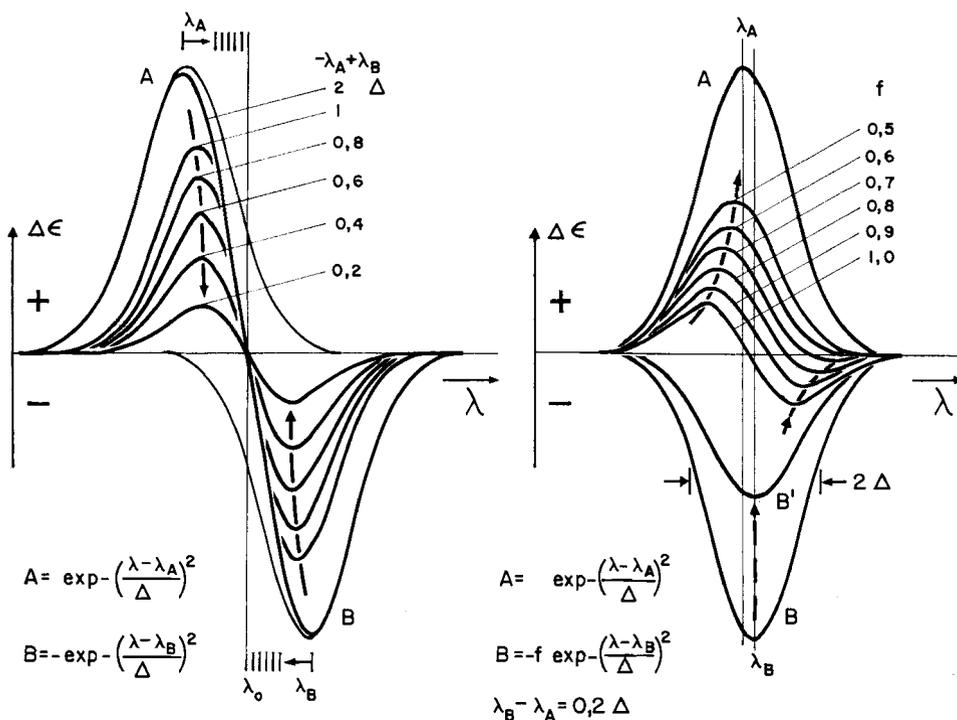


Fig. 3. Überlagerung von 2 CD.-Banden:

links: Überlagerungsfunktion für Banden gleicher Grösse, Parameter: Wellenlängenabstand;  
rechts: Überlagerungsfunktion für Banden vergleichbarer Grösse, Parameter: Grössenverhältnis.

Um nun der Tatsache Rechnung zu tragen, dass die Beträge der beiden Rotationsstärke-Komponenten nicht identisch sein müssen, sondern nur vergleichbar, wurde in Fig. 3 (rechts) die Grösse  $\Delta\epsilon_B^0/\Delta\epsilon_A^0$  von  $-1$  bis  $-0,5$  variiert für einen festen Wert  $(\lambda_B - \lambda_A)/\Delta = 0,2$  bzw.  $\delta/d = 0,12$ . Dabei ändert das Verhältnis der scheinbaren Rotationsstärke-Komponenten  $R'_A : R'_B$  bereits von  $-1$  bis  $-\infty$ .

Wenn wir nun z. B. für das  $[\text{Co en}_3]^{3+}$  aus den experimentellen Daten einen Wert  $\delta/d = 0,02$  als plausibel betrachten, lässt sich nach diesem Überlagerungsprinzip die experimentell festgestellte Reduktion der Rotationsstärke für die Messung in Lösung

Tabelle 2. Klassifizierung der trigonalen Komplexe

Klasse	Verbindung*)	Trigonale Aufspaltung**)			RD., CD.-Daten Lit.
		$\delta$	Methode	Lit.	
Cr <sup>3+</sup> 5-Ring	$[\text{Cr en}_3]^{3+}$	-100	pol. A.	16)	6)
	$[\text{Cr ox}_3]^{3-}$	-300	pol. A.	17)	6)
	$[\text{Cr tartrat}_3]^{n-}$	-	dom. CD.	18)	18)
6-Ring	$[\text{Cr tn}_3]^{3+}$	+	dom. CD.		12) 22)
	$[\text{Cr malonat}_3]^{3-}$	+	dom. CD.		23)
	$[\text{Cr malat}_3]^{3-}$	+	dom. RD.		24)
6-Ring lig.- $\pi$	$[\text{Cr oca}_3]$	-800	An.	6)	6) 25)
	$[\text{Cr acac}_3]$	-800	pol. A.	19)	
Co <sup>3+</sup> 5-Ring	$[\text{Co en}_3]^{3+}$	-70	pol. A.	16)	
		+	CD. Krist.	20)	15) 20)
	$[\text{Co ox}_3]^{3-}$	+150	pol. A.	17)	
		+	CD. Krist.	21)	6)
	$[\text{Co cystein}_3]$	+	dom. RD.		24)
6-Ring	$[\text{Co tn}_3]^{3+}$	-	dom. RD.		22)
6-Ring lig.- $\pi$	$[\text{Co oca}_3]$	-800	An.	6)	6) 25)
	$[\text{Co acac}_3]$	-800	pol. A.	19)	

\*) en = 1,2-Diaminoäthan; tn = 1,3-Diaminopropan; ox = Oxalat; oca = Oxymethylencampher; acac = Acetylacetonat.

\*\*)  $\delta$  = Energie (A) - Energie (E) in  $\text{cm}^{-1}$ .

pol. A.: Absorptionsmessung mit polarisiertem Licht am Einkristall.

CD. Krist.: CD.-Messung am Einkristall.

dom. CD., dom. RD.: versuchsweise Zuordnung auf Grund der dominanten CD.-Bande bzw. des dominanten COTTON-Effektes.

An.: Annahme in Analogie zum Acetylacetonat-Komplex.

17) T. S. PIPER & R. L. CARLIN, J. chem. Physics 35, 1809 (1961).

18) A. J. McCAFFERY & S. F. MASON, Trans. Faraday Soc. 59, 1 (1963).

19) T. S. PIPER & R. L. CARLIN, J. chem. Physics 35, 1240 (1961); 36, 3330 (1962); C. K. JØRGENSEN, Acta chim. scand. 16, 2406 (1962).

20) R. E. FALLARD, A. J. McCAFFERY & S. F. MASON, Proc. chem. Soc. 1962, 331.

21) A. J. McCAFFERY & S. F. MASON, Proc. chem. Soc. 1962, 388.

22) F. WOLDBYE, US Army Report DA-91-508-EUC-246 (1959).

23) F. M. JAEGER, Bull. Soc. chim. France [4] 33, 853 (1923).

24) Th. BÜRER, in Vorbereitung.

25) J. LIFSCHITZ, Z. physikal. Chem. 105, 27 (1923).

zwanglos erklären. Es genügt dabei, die experimentell nicht direkt erfassbare CD.-Bande der *A*-Komponente im Kristall um einige Prozente kleiner anzunehmen als jene der *E*-Komponente.

4. *Zuordnung.* Der Vergleich der CD.- oder RD.-Daten führt zu einer Klassifikation der trigonalen Komplexe nach der Grösse des Ringes, der aus dem zweizähligen Liganden mit dem Zentralatom gebildet wird; dabei nehmen die Liganden mit  $\pi$ -Bindung eine Sonderstellung ein. Basierend auf den Daten der in Tabelle 2 aufgeführten Komplexe wurde das in Fig. 4 dargestellte Strichdiagramm erhalten. Darin sind die scheinbaren Rotationsstärke-Komponenten  $R'$ , d. h. die aus der Messung an Lösungen gewonnenen Werte, mit Betrag, relativem Vorzeichen und Lage bezüglich der Absorptionsbanden schematisch dargestellt. (Die dominante Komponente des Ladungsüberganges (*ct*) ist verkürzt gezeichnet, da sie um rund eine Ordnung grösser ist als jene des langwelligen Überganges.) Im Vergleich zu den Fünfring-Komplexen ergeben die Sechsring-Komplexe mit Ligand- $\pi$ -Bindung etwas höhere, ohne Ligand- $\pi$ -Bindung jedoch um eine Grössenordnung niedrigere Werte.

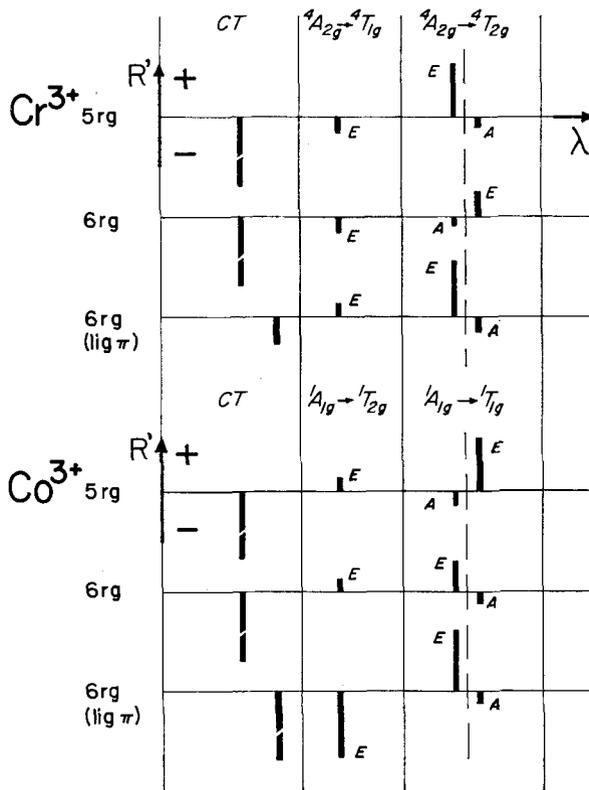


Fig. 4. Zuordnungs-Schema der scheinbaren Rotationsstärke-Komponenten  $R'$  (Lage, Vorzeichen und Betrag) von trigonalen Komplexen des Typs *A* cis  $[MeZ_3]$  mit 5- bzw. 6gliedrigen Ligandringen (Messung in Lösung)

Als primäres Kriterium für die Klassifizierung wurde die Lage der dominanten CD.-Bande des langwelligen Überganges relativ zum Absorptionsmaximum verwendet, die für alle in Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen bekannt ist. Im Gegensatz dazu sind bis heute Lage, Betrag und Vorzeichen der dominanten CD.-Komponente im Ladungsübergangs-Gebiet nur von einzelnen Verbindungen veröffentlicht, bei den übrigen kann jedoch mindestens das Vorzeichen aus dem Verlauf der RD.-Kurve ermittelt werden.

Für die Zuordnung der einzelnen Rotationsstärke-Komponenten zu den trigonalen Spalttermen basieren wir primär auf den Daten, die aus polarisierten Absorptionsmessungen an Kristallen bekannt sind (vgl. Tab. 2), mit Ausnahme des  $[\text{Co en}_3]^{3+}$ , bei dem wir die Zuordnung nach MASON<sup>6)</sup> 15) auf Grund der CD.-Messungen am Einkristall treffen. Es zeigt sich dabei, dass die dominante Rotationsstärke-Komponente jeweils dem Übergang  $A \rightarrow E$  zuzuschreiben ist. Wenn wir diese Feststellung versuchsweise auf jene Komplexe übertragen, von denen keine experimentellen Daten über die trigonale Aufspaltung verfügbar sind, erhalten wir die in Fig. 4 eingetragene Zuordnung. Da somit das Termschema der Sechsring-Komplexe in keiner Weise experimentell gesichert ist, wurde versucht, aus dem Ligandfeldmodell geeignete Argumente zu gewinnen. Wenn dabei auch gezeigt werden kann, dass in höherer Näherung Zusatzterme zur Rotationsstärke der  $E$ -Komponente auftreten, lässt sich jedoch nicht mit Sicherheit feststellen, ob diese sich additiv oder subtraktiv überlagern. Es sei daher nachdrücklich auf den hypothetischen Charakter dieser Zuordnung hingewiesen.

5. *Absolute Konfiguration.* Die in unserem Strichdiagramm getroffene Wahl der Vorzeichen der Rotationsstärke-Komponenten ist korrekt für die absolute Konfiguration  $A$  des  $[\text{Co en}_3]^{3+}$  26). Die Versuche zur Übertragung dieser Korrelation auf andere Komplexe auf theoretischer Basis haben bis heute noch nicht eindeutig zum Erfolg geführt: Im Falle des Kristallfeldmodelles widerspricht bereits das Resultat für  $[\text{Co en}_3]^{3+}$  den experimentellen Daten<sup>6)</sup>. Bei der Verwendung des Ligandfeldmodelles kann zwar dieser Widerspruch behoben werden, das Vorzeichen der Rotationsstärke hängt hier jedoch ab von der Wahl der Mischungskoeffizienten der Metall- und Ligand-Orbitale<sup>8)</sup>, über die zur Zeit noch mangelhafte Kenntnis besteht.

Indessen kann nach einem Vorschlag von COREY & BAILAR<sup>27)</sup> die absolute Konfiguration von Komplexen mit optisch aktiven Liganden anhand von sterischen Überlegungen ermittelt werden, sofern die absolute Konfiguration der verwendeten Liganden bekannt ist. Da in jeder Klasse, mit Ausnahme der Kobalt-Sechsringe, eine derartige Verbindung vertreten ist, konnte auf diesem Wege der Schluss gezogen werden<sup>24)</sup>, dass die in Fig. 4 gezeichneten Strichdiagramme alle der gleichen absoluten Konfiguration  $A$  zuzuordnen sind.

Herrn Prof. Dr. Hs. H. GÜNTARD danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Daneben sind wir Herrn Prof. S. F. MASON zu besonderem Dank verpflichtet für die Durchführung einiger Zirkulardichroismus-Messungen und für die Bekanntgabe von Resultaten vor der Veröffentlichung. Ferner danken wir dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekte Nr. 1938, 1948 und 2357) und der Firma SANDOZ AG, Basel, für die gewährte Unterstützung.

<sup>26)</sup> T. S. PIPER, J. Amer. chem. Soc. 83, 3908 (1961).

<sup>27)</sup> E. J. COREY & J. C. BAILAR, J. Amer. chem. Soc. 81, 2620 (1959).

## SUMMARY

The comparison of circular dichroism or rotatory dispersion data leads to a classification of trigonal coordination compounds (symmetry  $D_3$ ,  $C_3$ ) of trivalent chromium and cobalt according to the size of the metal-ligand-metal ring (five- or six-membered ring, without or with  $\pi$ -bonding). Within these classes an assignment of the optically active absorption bands is proposed.

The assumption of partial compensation of neighbouring circular dichroism bands gives a reasonable explanation for the experimental facts, that solution measurements show apparent rotational strengths smaller than crystal measurements by an order of magnitude and – in contradiction to theory – strongly dominant  $E$ -components.

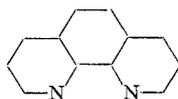
Laboratorium für physikalische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## 264. Pyridinderivate als Komplexbildner V. Die Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin und $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl

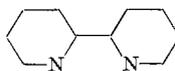
von G. Anderegä

(26. VIII. 63)

Die beiden aromatischen Amine 1,10-Phenanthrolin und  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl sind bekanntlich<sup>1)</sup> starke Komplexbildner. Als zweizählige Liganden bilden sie wie das ähnlich gebaute Äthylendiamin bei Anwesenheit von Metall-Ionen 1:1-, 1:2- und



1,10-Phenanthrolin  
(= phen)



$\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl  
(= dip)

(allgemeine Bezeichnung für Ligand L)

1:3-Komplexe. Da die Komplexbildung des aliphatischenamins mit den Übergangsmetallen oberhalb pH 3 stattfindet, kann sie bequem pH-metrisch untersucht werden. Die aromatischen Amine bilden jedoch schon in stark saurem Milieu Komplexe, so dass das Wasserstoff-Ion mit dem hinzugefügten Metall-Ion bei der Bildung der Komplexe oft kaum konkurrieren kann: d. h. der Ligand reagiert vornehmlich mit dem Metall-Ion, und nur ein eventuell vorhandener Überschuss an L geht in  $HL^+$  über. Es fehlt somit die notwendige Voraussetzung – Konkurrenz zwischen Metall-Ion und Wasserstoff-Ion in messbarem pH-Bereich – für die Anwendung der pH-Methode. Zur quantitativen Untersuchung der Gleichgewichte, die zur Bildung der Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin und  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl führen, muss man deshalb oft

<sup>1)</sup> W. W. BRANDT, F. P. DWYER & E. C. GYARFAS, Chem. Rev. 54, 959 (1954).