

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie
der Universität Szeged (Ungarn)

Zur Lichtabsorption der polycyclischen Komplexverbindungen

2. Kuprikkomplexe der Aldiminreihe

Von **Á. v. Kiss**, **G. Bácskai** und **P. Csokán**

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 23. September 1941)

Einleitung

Unlängst¹⁾ wurden die Extinktionskurven einiger Salicylaldehydäthylendiimin-Komplexen ausgemessen. An Hand dieses Versuchsmaterials wurde gezeigt, daß das Zentralion und die Liganden gegenseitig so stark ihre Eigenabsorption beeinflussen, daß von einer Additivität der Extinktionen keine Rede sein kann. Als wahrscheinliche Ursache der Extinktionsänderungen wurden bei den Salicylaldehydäthylendiimin-Molekülen die mit der Komplexbildung verbundene Deformation der Valenzwinkel und die Polarisation, bei dem Zentralion die Änderung der Übergangswahrscheinlichkeit und die Aufspaltung der Terme angegeben.

Diesmal wollen wir die Frage beantworten, wie ändert sich die Extinktionskurve bei den Komplexen desselben Zentralions mit der Art der Liganden. Zu diesem Zwecke wurden die Extinktionskurven von einigen polycyclischen Kuprikkomplexen, vorwiegend der Aldiminreihe, und deren Ausgangsstoffe bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 m μ möglichst genau ausgemessen²⁾.

¹⁾ Á. v. Kiss, P. Csokán u. G. Nyiri, Z. physik. Chem. (A) (1941), im Druck.

²⁾ Die Versuche hat während ihrer Doktorarbeit G. Bácskai auf die Veranlassung von Kiss ausgeführt und einen Teil ihrer Arbeit in Journal f. prakt. Chemie [2] Bd. 160.

Die experimentelle Einrichtung und die Meßmethode betreffend verweisen wir auf die erwähnte frühere Arbeit³⁾. Der Kürze wegen werden die dort angeführten Tatsachen als bekannt vorausgesetzt.

Die Komplexe wurden allgemein nach den Vorschriften von Mason⁴⁾ und Pfeiffer⁵⁾ bereitet. Die Lösungsmittel wurden nach Weigert⁶⁾ gereinigt. Die Reinheit der Komplexe bzw. die Konzentrationen der Lösungen wurden analytisch kontrolliert.

Die Extinktionskurven

Der molare Extinktionskoeffizient (ϵ) bei einer Wellenlänge (λ) ist definiert durch das Beer-Lambertische Gesetz:

$$(1) \quad \log J_0/J = \epsilon c d.$$

Hier sind J_0 bzw. J die Intensitäten des ungeschwächten bzw. des geschwächten Lichtes, c die molare Konzentration des absorbierenden Stoffes und d die Schichtdicke der Lösung in Zentimetern.

Die gemessenen, durch $\log \epsilon$ und Wellenlänge in $m\mu$ definierten Extinktionskurven sind in den Abb. 1—8 abgebildet. Um Raum zu sparen, wurden einige Extinktionskurven in dort bezeichneter Weise längs der Ordinatenachse verschoben. An solchen Stellen, wo mehrere Extinktionskurven den gleichen Verlauf haben, wurde der Übersichtlichkeit wegen nur eine Kurve ausgezogen. Die Versuchsdaten wurden aber in geeigneter Weise eingetragen. In der Tab. 1 sind die Bandenmaxima und die $\log \epsilon$ -Werte an der Stelle der Maxima zusammengestellt.

Um aufeinander beziehbare Daten zu haben, wurden die Extinktionskurven allgemein in Chloroform aufgenommen. Wird

ungarischer Sprache bereits publiziert: Magyar Chem. Folyóirat 46, 125 (1940). Die Untersuchungen wurden seither fortgesetzt und in verschiedenen Richtungen ergänzt.

³⁾ Á. v. Kiss, P. Csokán u. G. Nyiri, a. a. O.

⁴⁾ A. T. Mason, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 270 (1887).

⁵⁾ P. Pfeiffer u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. 503, 84 (1933); J. prakt. Chem. [2] 129, 163 (1931); 149 217 (1937); 150, 261 (1938); 153, 300 (1939).

⁶⁾ F. Weigert, Optische Methoden d. Chem. Akad. Verlagsg. Leipzig 1927, S. 212.

Tabelle 1

I in H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	265
	—	—	—	—	—	—	—	0,775
III „ C ₂ H ₅ OH	—	—	—	—	—	—	290	—
	—	—	—	—	—	—	3,420	—
IV „ CHCl ₃	—	—	—	—	—	325	—	255
	—	—	—	—	—	3,420	—	3,920
V „ C ₂ H ₅ OH	—	—	—	410	—	320	—	256
	—	—	—	3,055	—	3,880	—	4,400
VI „ CHCl ₃	—	—	—	—	—	327	—	257
	—	—	—	—	—	2,470	—	2,980
VII „ CHCl ₃	—	—	466	—	—	334	270	—
	—	—	1,630	—	—	4,280	4,380	—
VII „ C ₂ H ₅ OH	—	—	—	—	(380)	325	—	255
	—	—	—	—	3,730	4,055	—	4,255
VIII „ CHCl ₃	—	—	450	—	—	330	270	—
	—	—	1,580	—	—	4,040	4,070	—
VIII „ C ₂ H ₅ OH	—	—	450	—	—	330	270	—
	—	—	2,260	—	—	4,170	4,150	—
IX „ C ₂ H ₅ OH	—	—	446	—	350	—	270	—
	—	—	3,220	—	4,155	—	4,040	—
X „ C ₂ H ₅ OH	—	—	440	—	344	—	270	—
	—	—	2,445	—	4,090	—	4,045	—
XI „ CHCl ₃	—	—	455	—	350	—	270	—
	—	—	1,750	—	4,200	—	3,930	—
XII „ CHCl ₃	—	—	490	—	(360)	(330)	290	—
	—	—	1,250	—	3,725	4,070	4,360	—
XIII „ C ₂ H ₅ OH	—	—	—	—	—	310	—	245
	—	—	—	—	—	2,845	—	4,065
XV „ H ₄ NOH	620	—	—	—	—	—	—	—
	1,830	—	—	—	—	—	—	—
XVI „ H ₂ O	—	550	—	—	—	—	—	—
	—	1,800	—	—	—	—	—	—
XVII „ H ₂ O	620	—	—	—	—	—	—	—
	1,600	—	—	—	—	—	—	—
XVIII „ C ₂ H ₅ OH	—	—	—	430	—	—	(274)	—
	—	—	—	3,515	—	—	3,000	—
XIX „ CHCl ₃	—	—	(465)	—	375	315	(275)	255
	—	—	2,175	—	3,560	3,940	4,000	4,350
XX „ CHCl ₃	600	—	(465)	—	365	(290)	270	—
	1,800	—	2,070	—	3,800	3,780	4,370	—
XXI „ C ₂ H ₅ OH	—	560	—	—	375	—	280	—
	—	2,600	—	—	3,905	—	4,305	—
XXII „ CHCl ₃	—	—	—	400	—	320	—	255
	—	—	—	3,580	—	3,860	—	4,465
XXIII „ CHCl ₃	—	590	—	420	—	320	—	—
	—	2,455	—	3,915	—	3,995	—	—
XXIII „ C ₂ H ₅ OH	—	590	—	420	—	320	—	240
	—	2,515	—	4,280	—	4,360	—	4,425

Tabelle 1 (Fortsetzung)

XXIV in CHCl_3	—	—	480	400	—	—	285	—
	—	—	3,200	4,160	—	—	4,500	—
XXIV „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	480	—	390	—	285	—
	—	—	3,150	—	4,090	—	4,420	—
XXV „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	—	425	—	(300)	—	(230)
	—	—	—	2,920	—	2,720	—	3,150
XXVI „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	—	410	—	—	285	(242)
	—	—	—	3,580	—	—	3,525	3,600
XXVII „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	—	430	—	325	—	255
	—	—	—	3,855	—	4,120	—	4,450
XXVIII „ CHCl_3	—	—	480	—	380	315	—	—
	—	—	2,990	—	4,220	4,520	—	—
XXIX „ CHCl_3	—	—	—	415	—	(325)	290	—
	—	—	—	3,960	—	4,070	4,380	—
XXX „ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	—	—	—	—	395	—	—	260
	—	—	—	—	3,560	—	—	4,430

das Lösungsmittel bei der Besprechung der Extinktionskurven nicht erwähnt, so beziehen sich die Versuchsdaten auf die chloroformische Lösung. Bei den in Chloroform nicht löslichen Verbindungen wurde absoluter Äthylalkohol oder Wasser als Lösungsmittel benutzt. Wegen der starken Eigenabsorption von Chloroform konnten die Extinktionskurven unter $240\text{ m}\mu$ nicht aufgenommen werden.

Äthylendiiminmonohydrat (I) hat eine verwischte niedrige Bande bei $265\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $240\text{ m}\mu$ (Abb. 1, Kurve 1).

Aminoessigsäure (II) in Wasser gelöst, hat einen aufsteigenden Ast bei $220\text{ m}\mu$, deren Maximum mit unserer Versuchseinrichtung nicht erfaßt werden konnte (Abb. 2, Kurve 1).

Orthoaminophenol (III) in Äthylalkohol gelöst, hat eine hohe schmale Bande bei $290\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $240\text{ m}\mu$, dessen Maximum bei $220\text{ m}\mu$ liegen wird (Abb. 1, Kurve 2).

Salicylaldehyd (IV) hat zwei hohe schmale Banden bei 325 und $255\text{ m}\mu$ (Abb. 7, Kurve 2).

Salicylaldehydäthylendiimin (V) in Äthylalkohol gelöst, hat eine niedrige verwischte Bande bei $410\text{ m}\mu$ und zwei höhere schmale Banden bei 320 und $256\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $220\text{ m}\mu$ (Abb. 5, Kurve 1).

Salicylaldehydpropionimid (VI) hat eine niedrige Bande bei $327\text{ m}\mu$ und eine höhere bei $257\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $230\text{ m}\mu$ (Abb. 8, Kurve 4).

Salicylaldehydorthophenylendiimin (VII) hat eine verwischte niedrige Bande bei $466\text{ m}\mu$, eine breite und eine schmale hohe Bande bei 334 und $270\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $240\text{ m}\mu$ (Abb. 7, Kurve 4). Durch Äthylalkohol wird die erste Bande stark erhöht, die zwei anderen

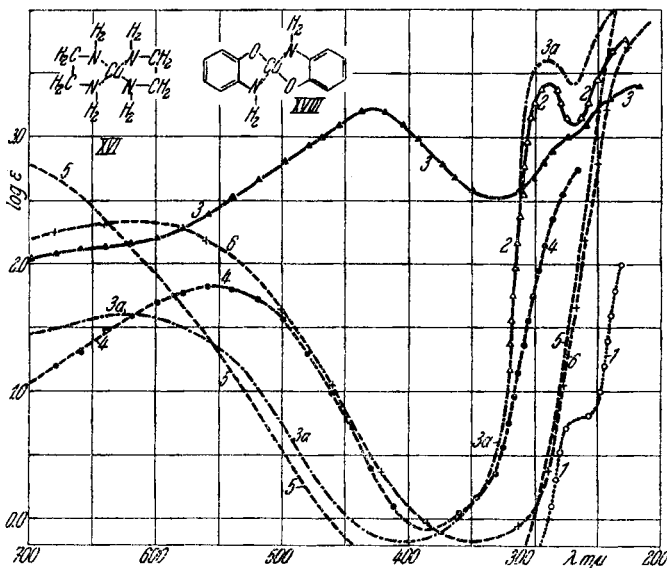


Abb. 1. Kurve 1: Äthylendiiminmonohydrat in CHCl_3 . Kurve 2: Orthoaminophenol in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 3: Orthoaminophenolkupfer in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gemessen. Kurve 3a: Dasselbe berechnet. Kurve 4: Äthylendiaminkupfer in H_2O . Kurve 5: $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ in H_2O mit 2,0-Einheiten nach oben verschoben. Kurve 6: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ in 2,0 mol. H_4NOH mit 0,5 Einheiten nach oben verschoben. Formel XVI: Äthylendiaminkupfer.

Formel XVIII: Orthoaminophenolkupfer

schwach erniedrigt und nach kurzen Wellen (bis 325 und $355\text{ m}\mu$) verschoben (Abb. 8, Kurve 2).

2-Oxybenzalanilin (VIII) hat eine niedrige verwischte Bande bei $450\text{ m}\mu$, eine breite und eine schmale hohe Bande bei 330 und $270\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $240\text{ m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 3). Durch Äthylalkohol wird die erste

Bande ohne Lagenänderung stark erhöht und verschärft, die zweite und dritte Bande schwach erhöht (Abb. 2, Kurve 5).

2-Oxybenzal-2'-oxyanilin (IX) in äthylalkoholischer Lösung hat eine niedrige Bande bei $446\text{ m}\mu$, eine breite und eine schmale hohe Bande bei 350 und $270\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $240\text{ m}\mu$ (Abb. 3, Kurve 2).

2-Oxybenzal-3'-oxyanilin (X) in Äthylalkohol gelöst, hat eine niedrige Bande bei $440\text{ m}\mu$, eine breite und eine

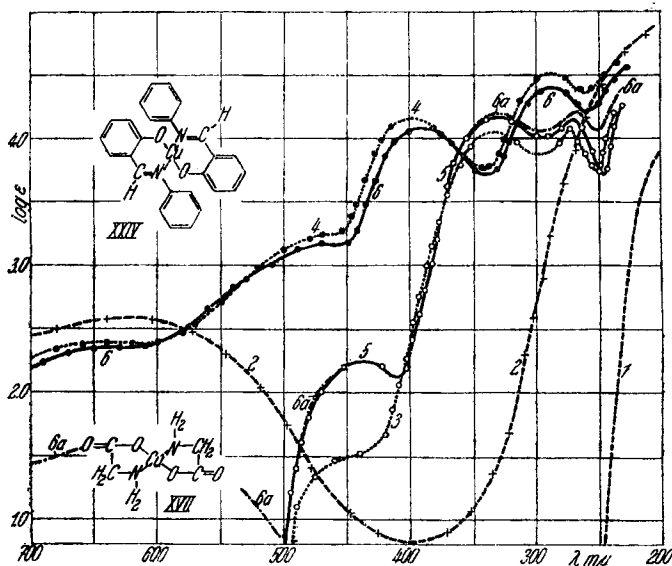


Abb. 2. Kurve 1: Aminoessigsäure in H_2O mit 1,0 Einheit nach oben verschoben. Kurve 2: Glykokollkupfer in H_2O mit 1,0 Einheit nach oben verschoben. Kurve 3: 2-Oxybenzalanilin in CHCl_3 . Kurve 4: 2-Oxybenzalanilinkupfer in CHCl_3 . Kurve 5: 2-Oxybenzalanilin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 6: 2-Oxybenzalanilinkupfer in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gemessen. Kurve 6a: Dasselbe berechnet. Formel: XVII: Glykokollkupfer.

Formel XXIV: 2-Oxybenzalanilinkupfer.

schmale hohe Bande bei 344 und $270\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $240\text{ m}\mu$ (Abb. 4, Kurve 2).

2-Oxybenzal-4'-oxyanilin (XI) hat eine verwischte breite Bande bei $455\text{ m}\mu$, eine breite höhere und eine schmale etwas niedrigere Bande bei 350 und $270\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $240\text{ m}\mu$ (Abb. 4, Kurve 4).

2-Oxy-3-methoxybenzal-3'-nitroanilin (XII) hat eine niedrige verwischte Bande bei $490\text{ m}\mu$, eine breite hohe Bande bei $290\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $230\text{ m}\mu$ (Abb. 6, Kurve 1). Bei 330 und $360\text{ m}\mu$ sind zwei Nebenmaxima zu beobachten.

8-Oxychinolin (XIII) in Äthylalkohol gelöst, hat eine breite und eine schmale hohe Bande bei 310 und $245\text{ m}\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei $220\text{ m}\mu$ (Abb. 5, Kurve 3).

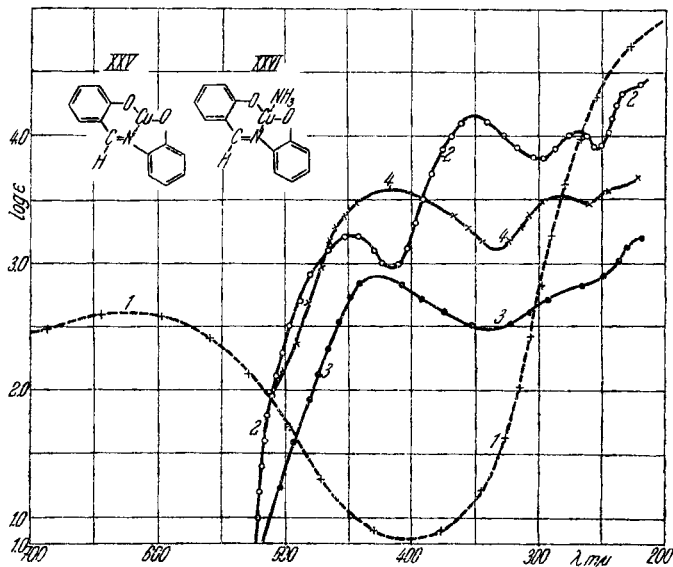


Abb. 3. Kurve 1: Glykokollkopper in H_2O mit 1,0 Einheit nach oben verschoben. Kurve 2: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 3: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinkopper in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 4: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinaminokopper in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Formel XXV: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinkopper. Formel XXVI: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinaminokopper.

Das hydratisierte Kupferion (XIV) hat eine breite niedrige Bande in der Gegend von $800\text{ m}\mu$ ⁷⁾. In dem Sichtbaren nimmt die Extinktion nach kurzen Wellen stark ab. Zwischen 480 und $380\text{ m}\mu$ ist ein Gebiet der größten Durchlässigkeit. Von $380\text{ m}\mu$ angefangen nach kurzen Wellen, steigt die Extinktion stark an (Abb. 1, Kurve 5, mit 2,0 Einheiten

⁷⁾ R. Meeke u. H. Ley, Z. physik. Chem. 111, 385 (1924); H. S. French u. T. M. Lowry, Proc. Roy. Soc. (A) 106, 849 (1924).

nach oben verschoben). Bei $200\text{ m}\mu$ ist ein Bandenmaximum zu beobachten⁸⁾.

Das Kupferaminion: $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (XV) hat eine breite Bande in der Gegend von $620\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $260\text{ m}\mu$ (Abb. 1, Kurve 6, mit $0,5$ Einheiten nach oben verschoben). Diese Extinktionskurve ist von der H_4NOH -Konzentration abhängig⁹⁾. Diese Frage wird im Verbands mit anderseitigen Untersuchungen in einem späteren Beitrage ausführlicher besprochen.

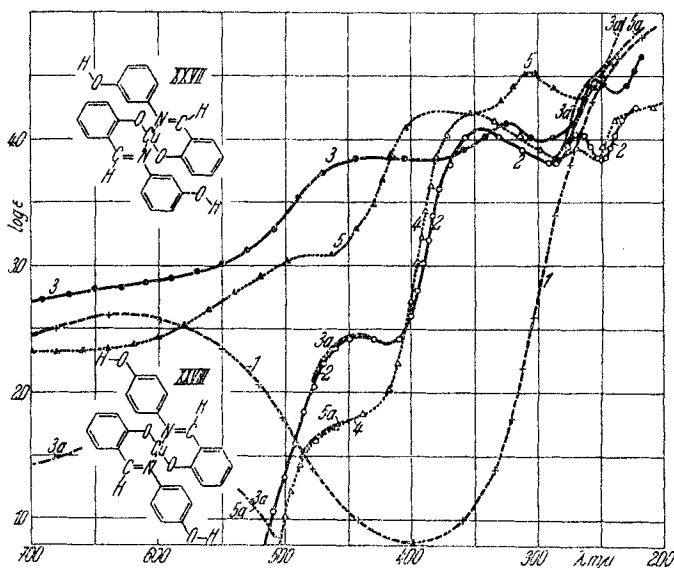


Abb. 4. Kurve 1: Glykokollkopper in H_2O mit $1,0$ Einheit nach oben verschoben. Kurve 2: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 3: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilinkopper in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gemessen. Kurve 3a: Dasselbe berechnet. Kurve 4: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin in CHCl_3 . Kurve 5: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilinkopper in CHCl_3 gemessen. Kurve 5a: Dasselbe berechnet. Formel XXVII: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilinkopper. Formel XXVIII: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilinkopper.

Äthylendiaminkopper (XVI) in Wasser gelöst, hat eine breite Bande bei $550\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $300\text{ m}\mu$ (Abb. 1, Kurve 4).

⁸⁾ H. Fromherz u. G. Menschick, Z. physik. Chem. (B) **3**, 1 (1929).

⁹⁾ F. Rosenblatt, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 351 (1932); H. Ley u. F. Vanheiden, Z. anorg. allg. Chem. **188**, 240 (1930).

Glykokollkupfer (XVII) in Wasser gelöst, hat eine breite niedrige Bande bei $620\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $300\text{ m}\mu$ (Abb. 2, Kurve 2, mit $1,0\text{ m}\mu$ nach oben verschoben).

Orthoaminokupfer (XVIII) in Äthylalkohol gelöst, hat zwischen 700 und $600\text{ m}\mu$ eine schwach zunehmende Extinktion (Abb. 1, Kurve 3). Bei $430\text{ m}\mu$ liegt eine breite Bande. Von $300\text{ m}\mu$ angefangen nimmt die Extinktion allmählich zu.

Salicylaldehydkupfer (XIX) hat zwischen 700 und $500\text{ m}\mu$ eine beinahe gleiche Extinktion (Abb. 7, Kurve 3). Zwei

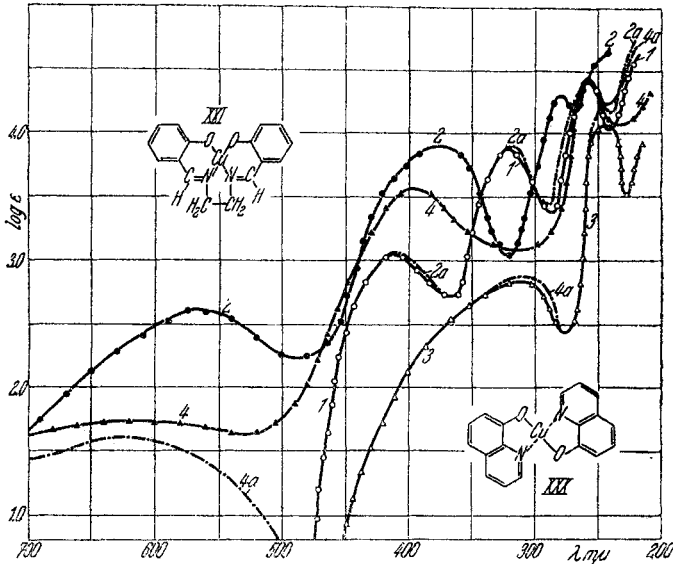


Abb. 5. Kurve 1: Salicylaldehydäthylendiimin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 2: Salicylaldehydäthylendiiminkupfer in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gemessen. Kurve 2a: Dasselbe berechnet. Kurve 3: 8-Oxychinolin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 4: 8-Oxychinolinkupfer in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gemessen. Kurve 4a: Dasselbe berechnet. Formel XXI: Salicylaldehydäthylendiiminkupfer.

niedrigere Banden liegen bei 375 und $315\text{ m}\mu$ und eine hohe schmale Bande bei $255\text{ m}\mu$. Bei 465 und $275\text{ m}\mu$ sind zwei Nebenmaxima zu beobachten.

Salicylaldiminkupfer (XX) hat eine niedrige breite Bande bei $600\text{ m}\mu$, zwei hohe Banden bei 365 und $270\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $260\text{ m}\mu$ (Abb. 6, Kurve 3). Bei 465 und $290\text{ m}\mu$ sind zwei Nebenmaxima zu beobachten.

Salicylaldehydäthylendiiminkupfer (XXI) in Äthylalkohol gelöst, hat eine breite Bande bei $560\text{ m}\mu$, eine breite bzw. schmale hohe Bande bei 375 bzw. $280\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $250\text{ m}\mu$ (Abb. 5, Kurve 2).

Salicylaldehydpropionimidkupfer (XXII) hat zwischen 700 und $520\text{ m}\mu$ eine beinahe gleiche Extinktion (Abb. 8, Kurve 5). Bei 400 und $320\text{ m}\mu$ sind zwei breite niedrigere und bei $255\text{ m}\mu$ eine höhere schmalere Bande zu beobachten.

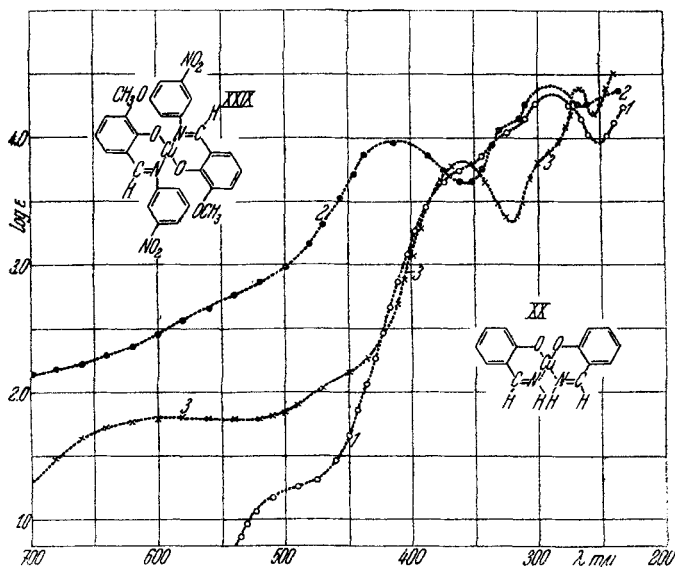


Abb. 6. Kurve 1: 2-Oxy-3-methoxy-3'-nitroanilin in CHCl_3 . Kurve 2: 2-Oxy-3-methoxy-3'-nitroanilinkupfer in CHCl_3 . Kurve 3: Salicylaldiminkupfer in CHCl_3 . Formel XX: Salicylaldiminkupfer. Formel XXIX: 2-Oxy-3-methoxy-3'-nitroanilinkupfer.

Salicylaldehydorthophenylendiiminkupfer (XXIII) hat eine breite, verwischte Bande bei $590\text{ m}\mu$, zwei höhere breite Banden bei 420 und $320\text{ m}\mu$ und einen aufsteigenden Ast bei $260\text{ m}\mu$ (Abb. 7, Kurve 5). In äthylalkoholischer Lösung ohne wesentliche Lagenänderung werden die Banden im Sichtbaren bzw. im Ultraviolett schwach bzw. stark erhöht (Abb. 8, Kurve 3).

2-Oxybenzalanilinkupfer (XXIV) hat zwischen 700 und $600\text{ m}\mu$ fast gleiche Extinktion (Abb. 2, Kurve 4). Bei 400

und $285\text{ m}\mu$ sind zwei hohe Banden und bei $240\text{ m}\mu$ ein aufsteigender Ast zu beobachten. Bei $480\text{ m}\mu$ liegt ein Nebenmaximum. Von Äthylalkohol werden die zwei Ultraviolettbanden etwas erniedrigt und nach kurzen Wellen (bis 490 und $280\text{ m}\mu$) verschoben (Abb. 2, Kurve 6).

2-Oxybenzal-2'-oxanilinkupfer (XXV) in äthylalkoholischer Lösung hat eine breite hohe Bande bei $425\text{ m}\mu$ und einen allmählich aufsteigenden Ast mit zwei Nebenmaxima bei 300 und $230\text{ m}\mu$ (Abb. 3, Kurve 3).

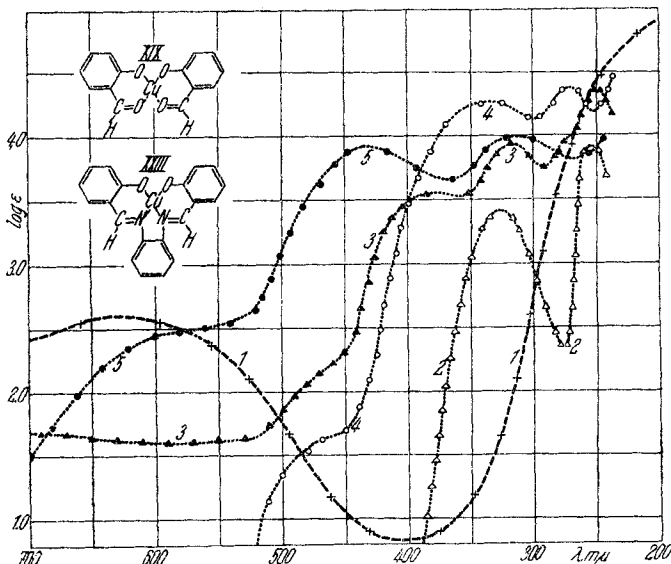


Abb. 7. Kurve 1: Glykokollkupfer in H_2O mit 1,0 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 2: Salicylaldehyd in CHCl_3 . Kurve 3: Salicylaldehydkupfer in CHCl_3 . Kurve 4: Salicylaldehydorthophenylendiimin in CHCl_3 . Kurve 5: Salicylaldehydorthophenylendiiminkupfer in CHCl_3 . Formel XIX: Salicylaldehydkupfer. Formel XXIII: Salicylaldehydorthophenylendiiminkupfer.

2-Oxybenzal-2'-oxyanilin-aminokupfer (XXVI) in äthylalkoholischer Lösung hat eine breite hohe Bande bei $410\text{ m}\mu$ und eine gleich hohe verwischte Bande bei $285\text{ m}\mu$ (Abb. 3, Kurve 4).

2-Oxybenzal-3'-oxyanilinkupfer (XXVII) in Äthylalkohol gelöst, hat zwischen 700 und $520\text{ m}\mu$ eine allmählich

ansteigende Extinktion (Abb. 4, Kurve 3). Bei $430\text{ m}\mu$ ist eine niedrige verwischte breite Bande, bei 325 und $255\text{ m}\mu$ sind zwei höhere schmale Banden zu beobachten.

2-Oxybenzal-4'-oxyanilinkupfer (XXVIII) hat zwischen 700 und $600\text{ m}\mu$ eine gleiche Extinktion (Abb. 4, Kurve 5). Bei 480 und $380\text{ m}\mu$ sind zwei breite verwischte Banden, bei $315\text{ m}\mu$ ist ein Nebenmaximum zu beobachten.

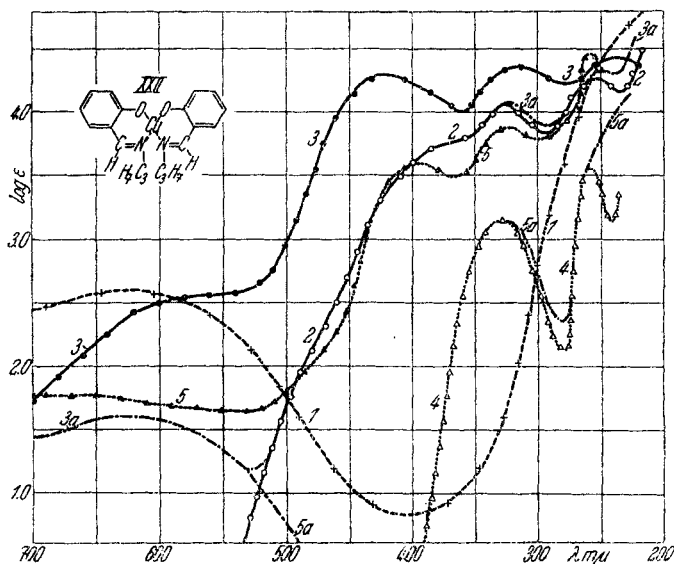


Abb. 8. Kurve 1: Glykokollkupfer in H_2O mit 1,0 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 2: Salicylaldehydorthophenylendiimin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 3: Salicylaldehydorthophenylendiiminkupfer in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gemessen. Kurve 3a: Dasselbe berechnet. Kurve 4: Salicylaldehydpropionimid in CHCl_3 . Kurve 5: Salicylaldehydpropionimidkupfer in CHCl_3 gemessen. Kurve 5a: Dasselbe berechnet. Formel XXII: Salicylaldehydpropionimidkupfer.

2-Oxy-3-methoxybenzal-3'-nitroanilinkupfer (XXIX) hat zwischen 700 und $500\text{ m}\mu$ eine allmählich zunehmende Extinktion (Abb. 6, Kurve 2). Bei 415 und $290\text{ m}\mu$ sind zwei breite hohe Banden und bei $325\text{ m}\mu$ ein Nebenmaximum zu beobachten.

8-Oxychinolinkupfer (XXX) in Äthylalkohol gelöst, hat zwischen 700 und $600\text{ m}\mu$ eine beinahe gleiche Extinktion

(Abb. 5, Kurve 4). Bei $395\text{ m}\mu$ ist eine niedrige breite und bei $260\text{ m}\mu$ eine hohe schmale Bande zu beobachten.

Zur Konstitution der Komplexe

Von den untersuchten Komplexverbindungen werden XIV bis XVI zu den normalen¹⁰⁾, die inneren Komplexsalze XVII bis XXX zu den Durchdringungskomplexen gehören.

Die in den Abb. 1—8 angegebenen Strukturformeln¹¹⁾ sind durch die Untersuchungen von Pfeiffer¹²⁾ festgestellt worden. So brauchen wir dafür keine weiteren Beweise anzuführen. XVII hat Ley¹³⁾ als innerkomplexes Salz aufgefaßt. Dafür spricht der Umstand, daß nur α - und β -Aminosäuren innerkomplexe Kuprisalze bilden¹⁴⁾. Neulich wurde eine betainartige Formel vorgeschlagen¹⁵⁾.

Bei XIV und XVI werden die Liganden durch Ion-Dipolanziehung festgehalten. Bei XVII bis XXX liegen Hauptvalenz-(Ion-Ion) und Nebervalenz-(Ion-Dipol)-Bindungen vor¹⁶⁾. Gehen diese Bindungsarten in eine koordinative Bindung über, so sollen die Bindungselektronen bei XIV bis XVI an den äußeren leeren Bahnen des Kupriions Platz nehmen¹⁷⁾. Bei den inneren Komplexsalzen XVII bis XXIX könnte die Stärke der Bindung das teilweise Eindringen der Bindungselektronen

¹⁰⁾ Vgl. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. **83**, 191 (1913); **164**, 248 (1927); P. Ray, Z. anorg. allg. Chem. **174**, 189 (1928); W. Klemm, H. Jacobi u. W. Tilk, Z. anorg. allg. Chem. **201**, 1 (1931).

¹¹⁾ Die punktierten Linien bedeuten Nebervalenzbindungen.

¹²⁾ P. Pfeiffer u. Mitarb., a. a. O.

¹³⁾ H. Ley, Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 354 (1909); Z. Elektrochem. **10**, 954 (1904).

¹⁴⁾ P. Pfeiffer u. E. Lübbe, J. prakt. Chem. [2] **136**, 322 (1933).

¹⁵⁾ P. Pfeiffer, Angew. Chem. **53**, 93 (1940); Z. anorg. allg. Chem. **230**, 97 (1936); H. Ley, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1700 (1927).

¹⁶⁾ Die elektronentheoretische Auffassung der Valenzkräfte hat gezeigt, daß in den inneren Komplexsalzen zwischen Haupt- und Nebervalenzkräften keine grundsätzlichen Unterschiede bestehen. Verschieden ist nur die Herkunft der Bindungselektronenpaare. Die Unterscheidung in der Schreibweise berechtigt der Umstand, daß dadurch die Haupt- und Nebervalenzzahl scharf auseinandergehalten werden kann. Vgl. P. Pfeiffer, Angew. Chem. **53**, 93 (1940).

¹⁷⁾ Vgl. P. Ray, Z. anorg. Chem. **174**, 189 (1928).

in die innen gelegene Elektronenschale des Kupriions verursachen¹⁸⁾.

Im Falle einer Hauptvalenzbindung wird je ein Elektron von den Kupri- und Sauerstoffionen geliefert, bei der Nebenvalenzbindung stammen beide Bindungselektronen von den Liganden (Sauerstoff- bzw. Stickstoffatomen). So haben die nach der Koordinationszahl 4 aufgebauten innerkomplexen Salze XVII bis XXIV und XXVII bis XXX (zwei Haupt- und zwei Nebenvalenzbindungen) mit sechs Bindungselektronen mehr als das Kupriion. Eine wahrscheinliche Anordnung der Elektronen: $1 s^2, 2 s^2, 2 p^6, 3 s^2, 3 p^6, 3 d^9, 4 s^2, 4 p^6$. Bei Tetraëderkonfiguration sollen die Liganden durch $4 s^2$ und $4 p^6$, bei einer planer Anordnung durch $2 d^2, 4 s^2$ und $4 p^4$ -Elektronen gebunden werden.

Bei den bi- und tricyclischen innerkomplexen Verbindungen kommt allgemein die planare Anordnung der vier Liganden vor¹⁹⁾. Aus der Krystallstruktur von $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$ ergab sich, daß die vier Wassermoleküle mit dem Kupriion in einer Ebene liegen²⁰⁾. Auch andere Kuprikomplexe zeigen eine ebene Anordnung²¹⁾. So gehört die tetraëdrische Anordnung bei den nach der Koordinationszahl 4 aufgebauten Kuprikomplexen zu den Ausnahmen.

Zum Mechanismus der Lichtabsorption

Den ersten²²⁾ Übergängen der eigenen Elektronen des Kupriions und der Bindungselektronen werden je eine Bande zukommen. Die Anzahl der Banden hängt von der Anzahl der von den erwähnten Elektronen besetzten Schalen ab. Diese Banden sind von kleinerer ($\log \varepsilon < 2$) Intensität. Bedeuten die ersten Anregungen nur eine Lockerung und keine Lösung der Bindung, so sind noch so viele Ionisations- bzw. Dissoziations-

¹⁸⁾ Vgl. L. Pauling, J. Amer. chem. Soc. 53, 139 (1931); 54, 988 (1932); P. Ray, a. a. O.

¹⁹⁾ P. Pfeiffer, Angew. Chem. 53, 93 (1940); J. prakt. Chem. [2] 150, 26 (1938).

²⁰⁾ C. A. Beevers u. H. Lipson, Proc. Roy. Soc. A 146, 570 (1934).

²¹⁾ E. G. Cox u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) 731, (1935); 775, (1936).

²²⁾ Wegen der Störung der Nachbarmoleküle sind die höheren Übergänge sehr unwahrscheinlich.

banden zu erwarten, als verschieden starke Bindungen in dem Komplex vorliegen. Beide Banden sind von größerer ($\log \epsilon > 2$) Intensität. Dazu kommen noch die aus der selektiven Absorption der Liganden stammenden Banden. Die Lage der Banden hängt ab von den Energieverhältnissen des Grund- und des angeregten Zustandes. Die Höhe der Banden bedingt die Übergangswahrscheinlichkeit. Aus diesen Banden bauen sich auf einstweilen unbekannter Weise die Extinktionskurven der untersuchten polycyclischen Kuprikkomplexe.

Von der Lichtabsorption des Kupriions und der Bindungselektronen kann uns die Extinktionskurve des hydratisierten Kupriions (Abb. 1, Kurve 5) und der Komplexe XV bis XVII (Abb. 1, Kurve 4; Abb. 2, Kurve 2; Abb. 3, Kurve 3) mit schwach absorbierenden Liganden einen Aufschluß geben. Hier sind die erwähnten Teilbanden zu einer breiten strukturlosen Bande verschmolzen. In der Gegend von $250 \text{ m}\mu$ liegende Bande enthält die Dissoziations- und Ionisationsbanden.

Zur richtigen Beurteilung der Lichtabsorption der in den Komplexen XVIII bis XXX eingebauten Ausgangsstoffen III bis XIII hat man die folgenden experimentellen Tatsachen nötig.

Den Anregungen der π -Elektronen der Benzolkerne kommen zwei Banden zu. Wegen der gleichen Stärke der π -Bindungen verursacht die Einführung von mehreren Benzolkernen in das Molekül eine mit der Anzahl der Benzolkernen angenähert proportionale Erhöhung der Benzolbanden.

Durch die Substitution der Wasserstoffatome der Benzolkerne mit $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$ -Gruppen werden die π -Bindungen der Benzolkerne gelockert. Eine Folge davon war die Rotverschiebung der Benzolbanden und eine starke Zunahme der Extinktion. Da die π -Bindungen der einzelnen Benzolkerne der Moleküle von IX bis XII durch die Substitution mit den erwähnten Gruppen verschiedener Weise beeinflußt werden, so werden die Benzolbanden verbreitert.

Die in den Molekülen von IV bis XII eingeführten Atomgruppen $-\text{CN}-$, $=\text{CO}$ und $-\text{NO}_2$ behalten ihre, wenn auch modifizierte selektive Absorption. Neulich sind Hertel und Schinzel²³⁾ nach der Analyse der Extinktionskurven zu den Resultaten

²³⁾ E. Hertel u. M. Schinzel, Z. physik. Chem. (B) 48, 289 (1941).

taten gekommen, daß die Azomethingruppe und der Phenylkern als getrennte Chromophore wirken. Bei V bis XII sollte die starke Absorption in dem langwelligen Ultraviolett der Azomethingruppe zukommen.

Bei den Verbindungen V bis XII sollte die an der Grenze des Sichtbaren vorkommende Bande der Wasserstoffbrücke zukommen²⁴). Die Bildung der Wasserstoffbrücke macht aber das π -Elektronensystem der Moleküle von V bis XII nicht einheitlich. Bei den polycyclischen Komplexen ersetzt die zwischen Kupriion und Stickstoffatom stattfindende Nebervalenzbindung die Wasserstoffbrücke. Wegen der Stabilität der Komplexe sollte man die Verschärfung dieser Bande erwarten. Dies ist bei diesen Komplexen, bei welchen eine Überlagerung der Teilbanden nicht stört, wohl zu ersehen.

Im Sinne des Gesagten ist die gegenseitige Beeinflussung der Lichtabsorption der Chromophorengruppen eines aromatischen Moleküls schwer zu übersehen. So war es an der Stelle, die Extinktionskurven der Ausgangsstoffe auszumessen.

Um zu zeigen, in welchem Maße die Wechselwirkung zwischen Kupriion und Liganden die Lichtabsorption derselben beeinflußt, wurden die Extinktionskurven von XVIII, XXI bis XXIV, XXVII, XXVIII und XXX aus den Absorptionskurven des Glykokollkupfers (XVII) und der Liganden (III, V bis VIII, X, XI, XIII) nach der Formel

$$(2) \quad \varepsilon = \varepsilon_1 + n \varepsilon_2$$

berechnet. Hier bedeuten ε_1 und ε_2 die molaren Extinktionskoeffizienten des Glykokollkupfers und von III, V bis VII, X, XX und XIII. n ist die Anzahl der in den Komplexen eingebauten Molekülen der Ausgangsstoffe. Diesen Berechnungen neben der Additivität der Extinktionen liegen die folgenden Annahmen zugrunde.

Die Elektronengeber sind neben dem Kupriion die Stickstoffatome und die Sauerstoffionen. Da das Glykokoll merklich erst in der Gegend von $200 m\mu$ absorbiert, so kann die Lichtabsorption des Kupriions und der koordinativen Bindung bei den Komplexen mit stark absorbierenden (aromatischen)

²⁴) Vgl. R. Tsuchida u. T. Tsumaki, Bull. Chem. Soc. Japan 13, 527 (1938); T. Tsumaki, Bull. Chem. Soc. Japan 13, 252 (1938).

Liganden mit der Extinktionskurve des Glykokollkupfers angenähert in die Rechnung getragen werden.

Wie ersichtlich (Abb. 1, Kurve 3; Abb. 2, Kurve 6; Abb. 4, Kurven 3 und 5; Abb. 5, Kurven 2 und 4; Abb. 8, Kurven 3 und 5) weichen die berechneten (strich-punktiert gezeichneten) und gemessenen (ausgezogenen bzw. punktierten) Extinktionskurven der Komplexen XVIII, XXI bis XXIV, XXVII, XXVIII und XXX voneinander so stark ab, daß von einer Additivität der Extinktionen des Zentralions und der Liganden nicht die Rede sein kann.

Die Wechselwirkung zwischen Kupriion und Liganden des Komplexes ist eine gegenseitige, d. h. bei einer starken, durch das Kupriion ausgeübten Extinktionsänderung der aromatischen Liganden erhöhen die Liganden anderseits sehr stark die Lichtabsorption des Kupriions. Die Extinktionsänderung der Liganden kann die durch die Komplexbildung bedingte Deformation der Valenzwinkel und die damit verknüpfte Änderung der Polarisierung der aromatischen Moleküle verursachen. Die Lichtabsorptionsänderung des Kupriions verursacht die Aufspaltung der Terme und die Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit. Eine rechnerische Verfolgung dieser Fragen verspricht aber einstweilen wenig Erfolg.

Auch die Komplexbildung macht das π -Elektronensystem der aromatischen Liganden nicht einheitlich. Die deformierten Absorptionsbanden der aromatischen Ausgangsstoffe sind in den Extinktionskurven der Kuprikomplexe wohl zu erkennen. So kann man von einer separierten Anregung der zu gewissen Chromphorengruppen gehörigen Elektronen reden. Die Anregungsenergie der π -Elektronen der zu dem Kupriion näher stehenden Liganden werden stärker geändert als der entfernter liegenden. Darauf weist das Auftreten von Nebenmaxima, Wendepunkten und die Verflachung der Banden, wenn die Anzahl der Benzolkerne vermehrt wird.

Zur Konstitution und Lichtabsorption

Wenn auch der Entstehungsmechanismus und die Anzahl der Teilbanden gleich sind, können die gemessenen Extinktionskurven der einzelnen Komplexe aus folgenden Gründen verschieden strukturiert aussehen. Von der Zusammensetzung des

Komplexes abhängig kann die relative Lage und Höhe der Teilbanden sich ändern. Die zueinander nahestehenden Banden können sich in verschiedener Weise zu breiten Banden verschmelzen. Dadurch kann die Anzahl der Banden der Extinktionskurven bei den einzelnen Komplexen verschieden ausfallen. Weiterhin können die der Lage nach als korrespondierend angesehenen Banden der einzelnen Komplexe einen verschiedenen Entstehungsmechanismus haben, bzw. die als einheitlich aufgefaßten Banden aus Teilbanden von verschiedener Herkunft bestehen. Diese oft nicht genügend beachteten Umstände erschweren die Aufklärung der Gesetzmäßigkeiten zwischen Lichtabsorption und Konstitution.

Die Komplexe XIV bis XVII mit schwach absorbierenden Liganden haben gleichstrukturierte, aus zwei Banden bestehende Extinktionskurven (Abb. 1, Kurven 4—6; Abb. 2, Kurve 2). Die Ausbildung eines Fünferinges (XVI und XVII) oder eine reine Nebenvalenzbindung des Kupriions mit Stickstoffatomen (XV und XVI) oder eine gemischte Haupt- und Nebenvalenzbindung (mit Sauerstoffionen und Stickstoffatomen) (XVII) verursacht keine Strukturänderung der Extinktionskurven. Nur die Lage der Banden variiert (wahrscheinlich von der Stärke der Bindung abhängig) mit der Zusammensetzung der Komplexe, d. h. bei dieser Gruppe der Komplexe ist die Extinktionskurve zur Erforschung von Konstitutionsfragen nicht besonders geeignet.

Eine Strukturänderung der Extinktionskurven und eine damit verknüpfte sichtbare Farbenänderung der Komplexe verursacht die Einführung von aromatischen Liganden²⁵⁾.

Im Ultraviolett besitzen die polycyclischen Komplexe mit aromatischen Liganden zwei hohe mehr oder weniger scharfe Banden. Diese sollen den Anregungen der π -Elektronen der Azomethingruppe und der Benzolkerne zukommen. Die Nebenmaxima und Wendepunkte weisen an die Beeinflussung der Übergänge der π -Elektronen gewisser Benzolkerne durch das Kupriion bzw. durch den Substituenten. Der in der Gegend

²⁵⁾ Es wurde wiederholt darauf hingewiesen, daß bei den violett-blau bzw. grün bis braun gefärbten Kupriokomplexen die Anordnung der vier Liganden eine andere (tetraëdrisch bzw. planar) sein wird. Um dies aufzuklären, sind Versuche im Gange.

von 240 $m\mu$ liegende aufsteigende Ast enthält die Dissoziations- und Ionisationsbanden. Die Eigenabsorption des Kupriions charakterisiert die meistens ganz verflachte Bande zwischen 700 und 500 $m\mu$. Die Bande der koordinativen Bindung liegt an der Grenze des Sichtbaren.

Von den polycyclischen Komplexen haben XIX, XX und XXII bzw. XXI und XXIII gleichstrukturierte Extinktionskurven, d. h. bei dieser Gruppe der Verbindungen verursacht die Ausbildung des Fünfringes (XXI und XXIII) keine Strukturänderung der Extinktionskurven. Auch die =CO- und =CN-Gruppen sind ohne wesentlichen Einfluß (XIX bzw. XXI). Die Banden der Komplexe XIX, XX und XXI verschärfen sich in der angegebenen Reihenfolge. Dies steht im Zusammenhang mit der Stabilität der Komplexe. Bei XXIII werden die Banden etwas verwischer.

Die bi- bzw. tricyclischen Komplexe haben keine die betreffende Gruppe charakterisierende Extinktionskurve. Es gibt größere Unterschiede in den Extinktionskurven der einzelnen Vertreter derselben Gruppe, als in den Kurven der zu verschiedenen Gruppen gehörenden Komplexen. Z. B. verursacht die Einführung von —OH bei XXIV in 2'- bzw. 3'- oder 4'-Stellung eine bedeutende Strukturänderung der Extinktionskurve (XXV) bzw. nur Bandenverschiebungen (XXVII u. XXVIII).

Lösungsmiteleinfluß

Wegen der planaren Anordnung der Liganden der polycyclischen Komplexe XVII bis XXX ist ein starker Lösungsmiteleinfluß zu erwarten. Die Moleküle eines polaren Lösungsmittels können nämlich an den zwei leeren Koordinationsstellen Platz nehmen²⁶⁾ und in der Lichtabsorption des Komplexes beteiligt sein. Wegen der wahrscheinlich nur schwachen Bindung der Lösungsmittelmoleküle wird der Lösungsmiteleinfluß vorwiegend in dem sichtbaren Gebiete des Spektrums zur Geltung kommen. Dies zeigt ein Vergleich der in Chloroform und Äthylalkohol aufgenommenen Extinktionskurven der Komplexe XXIII und XXIV (Abb. 7, Kurve 5 bzw. Abb. 8, Kurve 3 und Abb. 2, Kurve 4 bzw. 6). Die schwache Löslich-

²⁶⁾ Die 4 *p*-Schale ist nämlich nur unvollständig besetzt.

keit der bis jetzt untersuchten Kuprikkomplexe in verschiedenen Lösungsmitteln steht im Wege der weiteren Untersuchung dieser sehr interessanten Frage. Die betreffenden Versuche mit entsprechend löslichen Verbindungen sind im Gange.

Wenn die erste Bande der Ausgangsstoffe VII bis XII der Wasserstoffbrücke zukommt, so sollte deren durch Äthylalkohol verursachte Erhöhung bedeuten, daß deren Brückenbildung irgendwie von dem Lösungsmittel abhängt. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag ausführlicher besprochen.

Zu dem Lösungsmiteleinfluß kann man auch die Säuren- und Basenempfindlichkeit der Komplexe rechnen. Laut Resultaten der Vorversuche in schwach alkalischen Lösungen bleibt die Struktur der Extinktionskurve unverändert. In schwach sauren Lösungen erhält man wegen der Zersetzung der Komplexe die Extinktionskurven der Ausgangsstoffe. In dieser Richtung sind Versuche im Gange. Nach Abschluß dieser Arbeit möchten wir auf diese Frage noch zurückkommen.

Zusammenfassung

Es wurden die Extinktionskurven von mehreren polycyclischen innerkomplexen Kuprisalze und deren Ausgangsstoffe bei Zimmertemperatur zwischen 700 und 200 $m\mu$ genau ausgemessen.

Es wurde der Mechanismus der Lichtabsorption und die Struktur der Komplexe besprochen.

Die Extinktionskurven bauen sich in verwickelter Weise aus der Lichtabsorption des Kupriions und der Liganden auf.

Wegen der starken Wechselwirkung zwischen Zentralion und Liganden ist die Extinktion der Komplexe keine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe.

Es besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Konstitution und Lichtabsorption der untersuchten Komplexe.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt. Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn), August 1941.