

140. Darstellung und spektrophotometrische Untersuchungen von Nickel(II)-Komplexen substituierter Pyridinbasen mit verschiedenen Mikrostrukturen

von W. Ludwig und G. Wittmann

(15. V. 64)

1. Einleitung. – Seit einer Reihe von Jahren herrscht eine rege Tätigkeit bei der Untersuchung von Nickel(II)-Komplexen zwecks Aufklärung der stereochemischen Verhältnisse und der Elektronenstrukturen. Während Strukturbestimmungen mit Hilfe der Elektronenspektren in der Interpretation der Ligandenfeld- und Molekularorbital-Theorie heute schon häufig mit recht grosser Sicherheit möglich sind, beherrscht man die Faktoren, die eine bestimmte Anordnung der Liganden bewirken, bisher bei weitem weniger gut.

In diese Richtung zielende Untersuchungen aus jüngster Zeit stehen meist im Zusammenhang mit dem sogenannten anomalen Magnetismus, wobei es sich um Gleichgewichte zwischen Teilchen in elektronischen Grundzuständen verschiedener Multiplizität und im allgemeinen auch unterschiedlicher Stereometrie handelt. Hier zeigt es sich, dass sterische Verschiedenheiten der Liganden eine bedeutsame Rolle spielen können und in sehr vielen Fällen als Hauptursache der Stabilitätsunterschiede der möglichen Mikrostrukturen angesehen werden müssen. Es seien etwa die zahlreichen Untersuchungen an Nickelkomplexen von substituierten Salicylaldehyden [1]¹⁾, β -Diketonen [2] und Aminotroponiminen [3] genannt, bei welchen je nach Art und Stellung der Substituenten planare, pseudotetraedrische oder polymere Formen stabilisiert werden können. Hauptsächlich sterische Faktoren dürften auch für das Auftreten von planaren und tetraedrischen Mikrostrukturen bei den Phosphin-Halogenidkomplexen [4] verantwortlich sein.

Wir wollten derartige Einflüsse an möglichst einfachen Modellsubstanzen studieren und stellten dazu eine Anzahl Nickelhalogenidkomplexe von verschieden substituierten Pyridinen her. Wir erwarteten von sterischen Unterschieden bei unidentaten Liganden maximale Beeinflussung der Mikrostruktur.

2. Resultate. – *A. Jodidkomplexe.* Pyridin und seine ein- oder mehrfach substituierten Derivate (Picoline, Lutidine, Chinolin, Chinaldin und Acridin) bilden mit Nickeljodid unter geeigneten Bedingungen Verbindungen der Stöchiometrie NiL_2J_2 und NiL_4J_2 . In nichtkoordinierenden Lösungsmitteln haben die komplexen Teilchen allgemein diese Zusammensetzungen. Sie unterscheiden sich jedoch je nach Art der Liganden L in ihrer Komplexstruktur. Die Mikrostruktur ist in der thermodynamisch stabilen Festkörpermodifikation und in Lösung im allgemeinen die gleiche. Die Komplexe der Zusammensetzung NiL_2J_2 haben bei vierfacher Koordination entweder eine planare (D_{2h}) oder eine pseudotetraedrische (C_{2v}) Mikrostruktur und entsprechend einen Singulett- bzw. einen Triplett-Grundzustand. Sechsfache Koordination konnten wir hier, im Gegensatz zu den analogen Komplexen der anderen Halogenide,

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1279.

nur beim unsubstituierten $\text{Ni}(\text{Pyridin})_2\text{J}_2$ beobachten, dessen stabile Form ein paramagnetischer Halogenbrückenkomplex ist. Die NiL_4J_2 -Komplexe sind verzerrt oktaedrisch, teilweise aber auch deutlich tetragonal bis planar mit einem Singulett-Grundzustand.

Die Unterschiede in der Mikrostruktur beruhen, wie man sehr deutlich erkennen kann, auf sterischen Verschiedenheiten der Liganden, und zwar entscheidet das Vorhandensein oder Fehlen von α -Substituenten in den Liganden L über das Auftreten der einen oder der anderen möglichen stereochemischen Anordnung.

NiL₂J₂-Komplexe ohne α -Substituenten (Reihe I): Von Pyridin und allen übrigen Heterocyclen L mit nichtsubstituierten α -Stellungen konnten wir Komplexe der Zusammensetzung NiL_2J_2 herstellen²⁾. Sie sind dunkelgrün, gleichen einander sehr und lösen sich – bei sorgfältigem Feuchtigkeitsausschluss – leicht und unzersetzt in vielen inerten Lösungsmitteln. Ausnahmen bilden der Pyridin- und der 3,4-Lutidin-Komplex, deren Lösungen nicht unbeschränkt haltbar sind: $\text{Ni}(\text{Pyridin})_2\text{J}_2$ wandelt sich langsam in eine schwerlösliche rote Form derselben Stöchiometrie um (siehe weiter unten); die Lösungen von $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{J}_2$ scheiden ein rotbraunes Produkt ab, das bisher nicht näher untersucht worden ist. In feuchten Lösungsmitteln wird dagegen allgemein rasch Wasser addiert, es bilden sich schwerer lösliche oktaedrische Komplexe, und schliesslich tritt Hydrolyse ein.

Alle Verbindungen dieser Reihe I sind paramagnetisch. Ihre Lösungen zeigen keine merkliche Leitfähigkeit, so dass Ionen wie $[\text{NiL}_3\text{J}]^+$, $[\text{NiL}_2\text{J}_3]^-$ usw. nicht vorliegen können. Da auch bei Temperaturerhöhung keine qualitativen Veränderungen der Extinktionskurven auftreten, ist das Vorliegen von Assoziaten unwahrscheinlich und deshalb eine Teilchenstöchiometrie NiL_2J_2 anzunehmen.

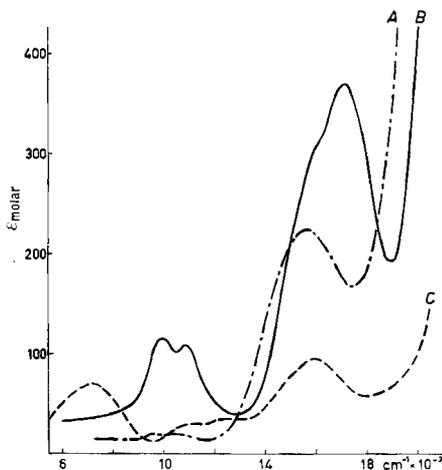


Fig. 1. Extinktionskurven

(A) $\text{Ni}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{J}_2$ in CCl_4 [$1 \cdot \text{cm} \cdot \text{Mol}^{-1} \times 2 \cdot 10^{-1}$].

(B) $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{J}_2$ in CHCl_3 [$1 \cdot \text{cm} \cdot \text{Mol}^{-1}$].

(C) $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_4\text{J}_2$ in CHCl_3 mit 0,01 Mol/l überschüssigem 3,4-Lutidin [$1 \cdot \text{cm} \cdot \text{Mol}^{-1} \times 10^{-1}$]

²⁾ Der Pyridin- und der β -Picolin-Komplex wurden bereits früher hergestellt [5].

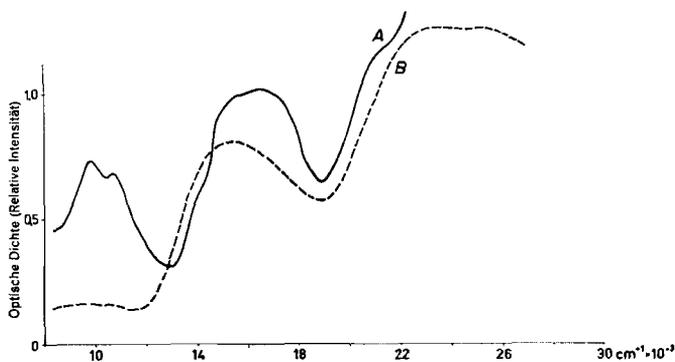


Fig. 2. Reflexionskurven

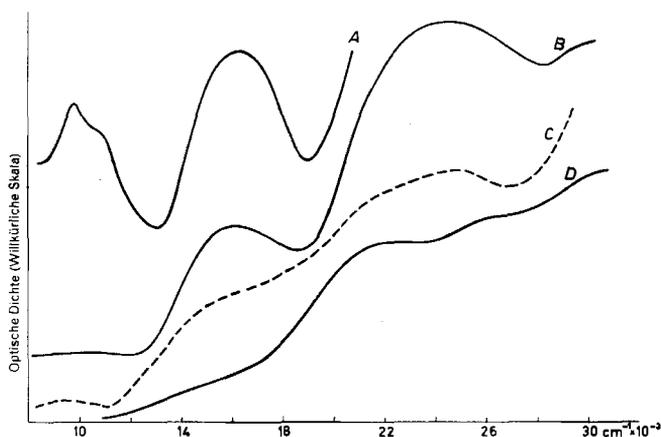
(A) $\text{Ni}(\gamma\text{-Picolin})_2\text{J}_2$; (B) $\text{Ni}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{J}_2$ 

Fig. 3. Reflexionskurven

(A) $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{J}_2$; (B) $\text{Ni}(2,4\text{-Lutidin})_2\text{J}_2$
(C) $\text{Ni}(2,4\text{-Lutidin})_4\text{J}_2$; (D) $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_4\text{J}_2$

Die Reflexionskurven der Festsubstanzen entsprechen den Extinktionskurven ihrer Lösungen und sind bei den verschiedenen Komplexen dieser Reihe fast völlig gleich. Fig. 1 enthält als Beispiel die Extinktionskurve einer Lösung des $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{J}_2$. In Fig. 2 ist das Reflexionsspektrum des $\text{Ni}(\gamma\text{-Picolin})_2\text{J}_2$ wiedergegeben, während in Tabelle 1 die spektrophotometrischen Daten der anderen Komplexe zusammengestellt sind. Die Reflexionskurve des $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{J}_2$ (siehe Fig. 3) weicht etwas von denjenigen der übrigen Komplexe ab. Diese Spektren lassen sich mit Hilfe der von LIEHR & BALLHAUSEN berechneten Energieniveau-Diagramme für d^8 -Systeme [6] indizieren, wenn man eine tetraedrische Mikrostruktur zugrunde legt. Die Absorptionsbande bei 9900 cm^{-1} ist danach ν_2 und entspricht der Doppelanregung ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ (F), während die aufgesplante 17000 cm^{-1} -Bande mit ihrer Schulter bei etwa 15850 cm^{-1} dem Multiplettübergang ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1$ (P) zuzuordnen ist (ν_3). Der hohe molare Extinktionskoeffizient von ν_3 , wie auch das Verhältnis der Extinktions-

Tabelle 1. Spektrophotometrische Daten der NiJ_2 - und $NiBr_2$ -Komplexe

Komplex	Art des Spektrums ^{a)}	Absorptionsbanden in cm^{-1}	
I. $Ni(Pyridin)_2J_2$	Lsg.	9850 (100) ^{b)}	10750 (90)
	Rfl.	9900	10750
$Ni(\beta\text{-Picolin})_2J_2$	Lsg.	9900 (105)	10750 (95)
	Rfl.	9850	10750
$Ni(\gamma\text{-Picolin})_2J_2$	Lsg.	10000 (100)	10850 (90)
	Rfl.	9800	10650
$Ni(3,4\text{-Lutidin})_2J_2$	Lsg.	9900 (115)	10800 (105)
	Rfl.	9800	10650 Sch
$Ni(3,5\text{-Lutidin})_2J_2^e)$	Lsg.	9900	10800
II. $Ni(\alpha\text{-Picolin})_2J_2$	Lsg. (CCl_4)	15750 (~45)	24700
	Rfl.	15500	23200
$Ni(2,3\text{-Lutidin})_2J_2$	Lsg. (CCl_4)	15900	24400
	Rfl.	15500	~22200 br
$Ni(2,4\text{-Lutidin})_2J_2$	Lsg. (CCl_4)	15800	24700
	Lsg. (Lutidin) ^{f)}	9800	~10600 Sch
	Rfl.	16100	~24550 br
$Ni(2,5\text{-Lutidin})_2J_2$	Lsg. (CCl_4)	15800	24400
	Rfl.	15900	~24000 br
$Ni(2,6\text{-Lutidin})_2J_2$	Rfl.	15400	~23800 br
$Ni(Chinolin)_2J_2$	Rfl.	15400	~25100 br
$Ni(China(din))_2J_2$	Rfl.	15000	~25300 br
			29800
			~27800 Sch
			~29400 Sch
			~15850 (260) Sch ^{f)} 17100 (320)
			~16300 br ^{d)}
			~15850 (265) Sch 17000 (330)
			~16000 br
			~15850 (260) Sch 16950 (320)
			~16600 br
			~15850 (310) Sch 16950 (370)
			16400
			~15850 Sch 16950

Tabelle 1 (Fortsetzung). Spektrophotometrische Daten der NiJ_2 - und $NiBr_2$ -Komplexe

III. $Ni(Pyridin)_2J_2$	0,05 M in $CHCl_3$ + Überschuss I. f)	7 200 (7,5)	~11 000 (2,8) Sch	~12 800 (3,5) Sch	15 900 (8)
	Rfl.		~10 900 Sch	~10 900 Sch	15 500
$Ni(\beta\text{-Picolin})_2J_2$	0,05 M in $CHCl_3$ + Überschuss L	7 100 (7,5)	~11 100 (3) Sch	~12 800 (3,5) Sch	15 800 (8)
	Rfl.		~10 900 Sch	~12 700 Sch	15 850
$Ni(\eta\text{-Picolin})_2J_2$	0,05 M in $CHCl_3$ + Überschuss I.	7 050 (7,7)	~11 100 (3,2) Sch	~12 800 (3,8) Sch	15 900 (9)
	Rfl.		~10 900 Sch	~12 700 Sch	15 900
$Ni(3,4\text{-Lutidin})_2J_2$	0,05 M in $CHCl_3$ + Überschuss L	7 050 (7)	~11 200 (3) Sch	~12 800 (3,5) Sch	15 950 (9,5)
	Rfl.		(16 200) Sch	~22 000 Sch	~25 000
IV. $Ni(2,4\text{-Lutidin})_2J_2$	Rfl.		~22 600	~27 100 Sch	~30 800 Sch
$Ni(3,4\text{-Lutidin})_2J_2$	Rfl.		~ 8 000	9 900 13 000	~23 000
	rote Tieftemperaturform			12 000	19 200
$Ni(Pyridin)_2J_2$	Rfl.				
	rote Hochtemperaturform				
$Ni(Acridin)_2J_2$	Rfl.		~14 500 Sch	~19 800 Sch	
$Ni(2,5\text{-Lutidin})_2Br_2$	Rfl.		16 800		
$Ni(2,6\text{-Lutidin})_2Br_2$	Rfl.		15 850	29 000	
$Ni(Chinaldin)_2Br_2$	Rfl.		15 800		
$Ni(3,4\text{-Lutidin})_2Br_2$	Rfl.		~10 350	11 350 11 750	17 900

a) Rfl. = Reflexionsspektrum; Lsg. = Lösungsspektrum in $CHCl_3$ wenn nicht anders erwähnt.

b) Molare Extinktionskoeffizienten werden in Klammern angegeben.

c) Sch = Schulter; d) br = breites Maximum; e) im Gleichgewicht mit $[NiL_4J_2]$ gemessen; f) Tetraedrische Hochtemperaturform.

g) Die Konzentration der freien Pyridinbase betrug allgemein 0,01 Mol/l.

koeffizienten von ν_3 und ν_2 , sprechen für ein Ligandenfeld mit ungefähr T_d -Symmetrie (Fehlen eines Symmetriezentrums und Doppelanregung «strenger verboten»). Die zwischen ν_2 und ν_3 bei 10800 cm^{-1} liegende Bande kann wegen Fehlens eines spin-erlaubten Überganges in diesem Bereich entsprechend dem Diagramm nur einem Triplett-Singulett-Übergang zugeordnet werden, und zwar nach einem angeregten Zustand, der sich von 1D_2 des freien Ions ableitet (1T_5). Für einen spin-verbotenen Übergang ist die Extinktion dieser Bande anormal gross; sie ist nur wenig geringer als diejenige von ν_2 . Das Auftreten einer solchen Bande an der kurzwelligen Seite von ν_2 ist jedoch auch schon an anderen, sehr wahrscheinlich pseudotetraedrischen Komplexen, beobachtet worden, z. B. von GOODGAME & GOODGAME am $\text{Ni}(\text{Chinolin})_2\text{Br}_2$ [7]. Die Autoren erklären den Gewinn an Übergangswahrscheinlichkeit für ${}^3T_1 \rightarrow {}^1T_5$ durch Annahme einer auftretenden Vermischung von 1T_5 und dem Triplettzustand 3T_5 (3A_2). Aus dem Energieniveau-Diagramm von LIEHR & BALLHAUSEN kann abgelesen werden, dass diese beiden Zustände in der Gegend, wo Dq etwa 500 cm^{-1} beträgt, sich energetisch ziemlich nahe kommen.

NiL₂J₂-Komplexe mit α -Substituenten (Reihe II): Von allen Komplexen, deren Liganden L wenigstens einfach α -substituiert sind, konnten wir planare diamagnetische Formen der Zusammensetzung NiL_2J_2 (Reihe II) erhalten. Sie sind den Komplexen der Reihe I äusserlich sehr ähnlich, dunkelgrün bis olivgrün, haben jedoch andere, für planare Komplexe charakteristische Reflexionsspektren. Untereinander sind ihre Spektren jedoch wieder nahezu völlig gleich. Fig. 2 enthält als typisches Beispiel die Reflexionskurve des $\text{Ni}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{J}_2$.

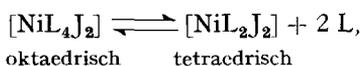
Beim Lösen in inerten Lösungsmitteln in der Kälte bleibt die planare Struktur erhalten, denn die Extinktionskurven entsprechen weitgehend den Reflexionskurven. Die Lösungen der reinen Substanzen sind jedoch nicht lange haltbar. Selbst bei sorgfältigem Fernhalten von Feuchtigkeit tritt Zersetzung und Bildung von rotbraunen Substanzen ein. Am besten halten sich noch die Lösungen in nichtpolaren Lösungsmitteln, z. B. Kohlenstofftetrachlorid. Zusatz eines kleinen Überschusses von L verzögert die Zersetzung sehr stark, ohne dass bei den frischen Lösungen dadurch eine qualitative Veränderung der Extinktionskurven bewirkt würde. Allgemein ist ausserdem die Löslichkeit sehr klein, was eine Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten sehr erheblich erschwert. Der 2,4-Lutidinkomplex ist merklich löslicher als die übrigen. Das Lösungsspektrum des $\text{Ni}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{J}_2$ ist in Fig. 1 dargestellt. Alle anderen sind äusserst ähnlich (siehe Tabelle 1).

Die Reflexions- und Extinktionskurven zeigen im Vergleich zu denjenigen anderer planarer Nickelkomplexe folgende Besonderheit: Auf der langwelligen Seite der ν_1 -Bande (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$) treten noch zwei schwache Absorptionsbanden bei ~ 9900 und $\sim 10700\text{ cm}^{-1}$ auf. Bei den meisten Präparaten und den Lösungen in Chloroform beträgt die Extinktion hier etwa 10% derjenigen von ν_1 , so dass die Annahme von spin-verbotenen Übergängen nahegelegt wird. Die Grösse der Extinktion dieser Banden bei den Reflexionsspektren hängt jedoch stark von den Darstellungsbedingungen des betreffenden Präparates ab. Hohe Extinktionswerte werden beispielsweise erhalten, wenn man die Präparate aus polaren Lösungsmitteln, wie etwa Tetrahydrofuran, dem zur Vermeidung von Zersetzung ein Überschuss an L zugesetzt wurde, mit Petroläther fällt; sie sind jedoch niedrig, wenn man langsam kristallisiert.

Darüber hinaus können durch Tempern in abgeschlossenen Ampullen bei ungefähr 100° die Banden praktisch zum Verschwinden gebracht werden. Diese Banden wurden deshalb nicht in Tabelle 1 aufgenommen, da sie offenbar für die wirklich planaren Formen nicht charakteristisch sind. Die Lagen dieser Banden sind dieselben wie diejenigen von ν_2 und ihrer kurzwelligeren Nachbarbande der tetraedrischen Komplexe von Reihe I. Ein Komplex der Reihe II, nämlich $\text{Ni}(\text{Chinolin})_2\text{J}_2$, wurde bereits von GOODGAME & GOODGAME hergestellt und als Festsubstanz spektrophotometrisch untersucht [7]. Die Autoren ordneten diesen Banden Singulett-Triplett-Übergänge (${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$; ${}^1A_{2g} \rightarrow {}^3B_{1g}$) zu. Wir glauben jedoch, dass es sich hier in der Hauptsache um Übergänge bei nichtplanaren Teilchen handelt, die etwa durch Herausschwingen der Liganden L aus der Komplexebene entstanden sind und im Festkörper metastabil erhalten bleiben können.

Die Bande bei $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$ ist dem Übergang ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g} (\nu_1)$ zuzuordnen. Für ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ usw. kann die Lage der Maxima jedoch nicht ohne Willkür aus unseren Spektren angegeben werden. Zwar lassen die Reflexionsspektren Absorptionsbanden erkennen, doch wie die Lösungsspektren zeigen, entspricht die Bande bei 25000 cm^{-1} bereits einem Elektronentransfer ($\epsilon > 5000$). Sie verdeckt die übrigen *d-d*-Banden. Bei $\sim 30000 \text{ cm}^{-1}$ liegt eine weitere Elektronentransferbande mit einem etwa gleichen molaren Extinktionskoeffizienten.

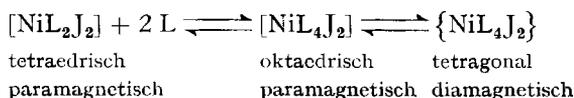
NiL₄J₂-Komplexe ohne α -Substituenten (Reihe III): Die Heterocyklen ohne α -Substituenten bilden sehr leicht oktaedrisch verzerrte Komplexe der normalen Stöchiometrie NiL_4J_2 . Ihre Lösungsspektren sind innerhalb dieser Reihe III ausnahmslos sehr ähnlich und lassen sich zwanglos oktaedrisch indizieren. Die beiden Hauptbanden bei ~ 7100 und $\sim 15900 \text{ cm}^{-1}$ entsprechen den ersten beiden spin-erlaubten *d-d*-Übergängen bei 10 Dq von ungefähr 7000 cm^{-1} (s. Fig. 1 und Tabelle 1). Extinktionskurven dieser Teilchen erhält man jedoch nur, wenn sich in der Lösung ein Überschuss an Komplexierungsmittel L befindet. Anderenfalls wird, offensichtlich infolge des Gleichgewichts



die Kurve der sehr viel stärker absorbierenden tetraedrischen Teilchen erhalten, die bei den in Frage kommenden Konzentrationen das Spektrum der oktaedrischen Partikel praktisch völlig verdecken kann. Unseres Wissens ist bei Nickelkomplexen ein solches Gleichgewicht zwischen oktaedrischen und tetraedrischen Partikeln bisher nicht beobachtet worden. Die Gleichgewichtskonstanten in Chloroform liegen für alle Komplexe innerhalb etwa 10% bei 1,20. Die Konstante von $\text{Ni}(3,5\text{-Lutidin})_4\text{J}_2$ wurde wegen dessen geringerer Löslichkeit nicht bestimmt. In Lösung verhalten sich sämtliche Komplexe der Reihe III gleichartig, wenn man von sehr kleinen Stabilitätsunterschieden und den winzigen Verschiebungen der Absorptionsbanden je nach Anzahl und Stellung der Substituenten absieht.

Die grüngelben Festsubstanzen zeigen keine Besonderheiten. Sie sind paramagnetisch und ihre Mikrostrukturen sind die gleichen wie diejenigen der Teilchen in Lösung. Der 3,4-Lutidinkomplex wird jedoch als einziger normalerweise nicht in einer solchen kristallinen Form erhalten. Die gelben bis gelbbraunen Kristalle, die sich leicht bilden, besitzen zwar die normale Stöchiometrie, sind aber diamagnetisch. Ihr

Reflexionsspektrum (Fig. 3, D) hat infolgedessen auch keinerlei Ähnlichkeit sowohl mit dem entsprechenden Lösungsspektrum, als auch mit den Absorptionskurven der übrigen Komplexe dieser Reihe III, die in Lösung und als Festsubstanzen die gleiche Mikrostruktur besitzen. Der Diamagnetismus ist an die Stöchiometrie mit 4 Heterocyclen gebunden: Bei Ligandenzug entsteht der tetraedrische und also paramagnetische NiL_2J_2 -Komplex von Reihe I. Dieser addiert in Lösung bei Überschuss an L wieder zwei weitere Liganden, und es entsteht der «normale» paramagnetische Komplex der Reihe III in Lösung. Aus dem Gleichgewicht kristallisiert dann die im Kristallverband stabilere diamagnetische Form:



Eine blosse Stabilisierung einer planaren Form von der Art der Reihe I im Kristallgitter, ohne erhebliche Koordination der übrigen zwei Lutidinmolekeln, ist wegen des andersartigen Reflexionsspektrums (Fig. 3) ausgeschlossen. Man muss vielmehr daraus auf eine tetragonale bis planare Mikrostruktur schliessen, in welcher die Beeinflussung des Ligandenfeldes durch die Jodid-Ionen nur schwach ist. Die Leitfähigkeit des gelösten Komplexes ist unerheblich, doch liegen in Lösung hauptsächlich oder ausschliesslich tetraedrische und oktaedrische Formen vor, die keine Leitfähigkeit besitzen. Es spricht daher die sehr rasche Bildung der tetraedrischen Teilchen beim Eintragen als $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_4\text{J}_2$ in Chloroform und ähnliche Lösungsmittel eher für eine zur Koordination günstige Lagerung der Jodid-Ionen (1,6-Stellungen).

NiL₄J₂-Komplexe mit α -Substituenten (Reihe IV): Die grünen planaren Komplexe der Reihe II haben eine weit geringere Neigung, zwei weitere α -substituierte Liganden zu addieren als die tetraedrischen Formen der Reihe I. Die Fähigkeit zur weiteren Ligandaddition fehlt ihnen jedoch nicht vollkommen, sie tritt nur erst bei sehr hoher Konzentration an freien Komplexbildungsmitteln in merklichem Grade ein. Ausserdem erfolgt sie sehr langsam. Die entstehenden gelben bis braungelben Festsubstanzen sind diamagnetisch wie ihre grünen Ausgangsstoffe.

Da bei höherer Temperatur das Gleichgewicht ungünstig liegt, bei tiefer Temperatur aber die Reaktionsgeschwindigkeit sehr klein ist, stösst eine Isolierung reiner Substanzen, die frei von Beimengungen und Einschlüssen der NiL_2J_2 -Komplexe sind, auf erhebliche Schwierigkeiten. Am besten gelingt noch die Darstellung des 2,4-Lutidinkomplexes, da hier die relativ grössere Löslichkeit der NiL_2J_2 -Verbindung sich günstig auswirkt. Seine Stöchiometrie entspricht $\text{Ni}(2,4\text{-Lutidin})_4\text{J}_2$. Alle Gemenge aus NiL_2J_2 und NiL_4J_2 sind jedoch – bei Feuchtigkeitsausschluss hergestellt – diamagnetisch. Paramagnetische NiL_4J_2 -Formen konnten wir bei dieser Reihe IV in keinem Fall feststellen. Bei diesen Komplexen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Mikrostrukturen von derselben Art wie beim diamagnetischen 3,4-Lutidinkomplex. Wir glauben, dass auch ein Vergleich der Reflexionskurven in Fig. 3 das bestätigt. Man muss dazu jedoch berücksichtigen, dass das Präparat $\text{Ni}(2,4\text{-Lutidin})_4\text{J}_2$ aus den oben erwähnten Gründen merkliche Anteile von NiL_2J_2 enthielt und daher die erste Absorptionsbande auf diese Verunreinigung zurückzuführen ist. Sonst bestehen unserer Meinung nach nur kleinere Unterschiede in den Dq-Werten, die möglicherweise überbetont erscheinen.

Mit Lösungen von $\text{Ni}(2,4\text{-Lutidin})_2\text{J}_2$ in Kohlenstoffdisulfid erhält man innerhalb weiter Lutidin-Konzentrationsbereiche die Extinktionskurve des grünen planaren Komplexes, die keine Abhängigkeit von der Lutidinkonzentration zeigt. Das ist jedoch nicht auf die Gleichgewichtslage, sondern auf Inertie zurückzuführen. Beim Stehenlassen der Lösung verschwindet die Extinktion und es tritt im allgemeinen Kristallisation von $\{\text{NiL}_4\text{J}_2\}$ ein. Die Absorption ist vom nahen Infrarot bis über das ganze sichtbare Gebiet sehr klein, so dass uns die Identifizierung von Teilchen $[\text{NiL}_4\text{J}_2]$ in Lösung bisher nicht gelang.

Löst man einen der beiden 2,4-Lutidinkomplexe in heissem reinem 2,4-Lutidin, so erhält man eine Lösung von pseudotetraedrischen Teilchen. Ihre Inertie ist erstaunlicherweise so gross, dass man nach Abkühlen ohne weiteres eine Extinktionskurve der metastabilen Teilchen bei Zimmertemperatur aufnehmen kann. Die Kurve ist den Spektren der Komplexe der Reihe I weitgehend analog (Tabelle 1). Die Ligandfeldstärke ist infolge α -Substitution geringer, jedoch ist bemerkenswert, dass das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von ν_3 und ν_2 hier deutlich grösser ist: $\sim 4:1$ statt $\sim 3:1$. Das scheint eine Symmetrie, die T_d näherliegt, anzudeuten.

Halogenbrückenkomplexe: Die Tendenz zur Bildung von Brückenkomplexen der Stöchiometrie NiL_2X_2 ist bei $X = \text{J}$ auffallend geringer als für $X = \text{Cl}$ oder Br [8]. Lediglich der Pyridinkomplex bildet eine bei Normaltemperatur thermodynamisch stabile rote Festsubstanz, in welcher das Nickel sechsfach koordiniert ist. Die Löslichkeit ist bei niedriger Temperatur sehr klein. Beim Erwärmen tritt reichliche Lösung

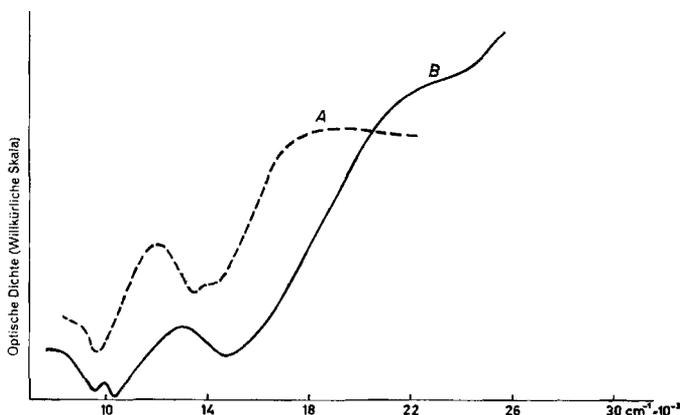


Fig. 4. Reflexionskurven

- (A) $\text{Ni}(\text{Pyridin})_2\text{J}_2$ Hochtemperaturform
 (B) $\text{Ni}(\text{Pyridin})_2\text{J}_2$ Tieftemperaturform

mit gleichzeitiger Veränderung der koordinativen Verhältnisse ein. Man erhält eine grüne Lösung, die lediglich die monomeren tetraedrischen Teilchen enthält. Die Rückbildung der roten Form aus den grünen Lösungen erfolgt jedoch im allgemeinen sehr langsam und wird besonders stark durch überschüssiges Pyridin verzögert, so dass die metastabilen grünen Lösungen unter Umständen mehrere Wochen haltbar sind. Durch rasche Kristallisation erhält man stets die grüne Kristallform, obwohl ihr Stabilitätsbereich erst oberhalb 100° beginnt.

Die sechsfache Koordination des Nickels in der roten Form geht aus ihrem Paramagnetismus und dem Reflexionsspektrum (Fig. 4, B) hervor. Die drei Hauptbanden bei ~ 8000 , ~ 13000 und ~ 23000 cm^{-1} sind mit zunehmender Energie den Übergängen nach ${}^3T_{2g}(F)$, ${}^3T_{1g}(F)$ und ${}^3T_{1g}(P)$ zuzuordnen, bzw. bei der zu erwartenden Abweichung von der Feldsymmetrie O_h , den jeweils auftretenden Komponentenpaaren 3B , 3E (${}^3T_{2g}$); 3A , 3E (${}^3T_{1g}$) und 3A , 3E (${}^3T_{1g}$). Eine Aufspaltung ist im Reflexionsspektrum nicht erkennbar.

Alle NiL_2J_2 Komplexe ohne α -Substituenten kann man durch Erhitzen auf etwa 150° in ebenfalls paramagnetische rote Formen umwandeln. Sie enthalten jedoch im allgemeinen etwas weniger als 2 L pro Nickelatom. Ihre Reflexionsspektren sind jedoch ganz anders als von der roten Tieftemperaturform des $\text{Ni}(\text{Pyridin})_2\text{J}_2$ (Fig. 4). Sie wurden nicht näher untersucht. Möglicherweise handelt es sich hier auch um Brückenkomplexe.

B. Bromidkomplexe. – Bei den analogen Bromidkomplexen treten planare, pseudo-tetraedrische, pseudooktaedrische und Halogenbrückenkomplexe auf. Die Mikrostruktur wird auch hier hauptsächlich durch sterische Faktoren, nämlich die Stellung der Substituenten, bestimmt. Ausschliesslich von α -substituierten Komplexen konnten wir planare Festkörperformen NiL_2Br_2 herstellen; jedoch nicht alle Komplexe mit α -Substituenten sind planar. Planare und diamagnetische Formen erhielten wir von 2,5-, 2,6-Lutidin und 2-Chinaldin, dagegen nicht von den ebenfalls α -substituierten Heterocyclen 2-Picolin, 2,3-, 2,4-Lutidin und Chinolin. Den Chinaldinkomplex konnten wir ausser in seiner thermodynamisch stabilen, planaren auch in der tetraedrischen Festkörpermodifikation darstellen. In Lösung besitzen alle Bromidkomplexe C_{2v} -Symmetrie oder liegen zumindest stark vorwiegend in der Form dieser Mikrostruktur vor. Die Lösungen sind im allgemeinen wenig «stabil», da sich besonders bei Fehlen eines Überschusses von L, entweder die Halogenbrückenkomplexe bilden oder Zersetzung eintritt.

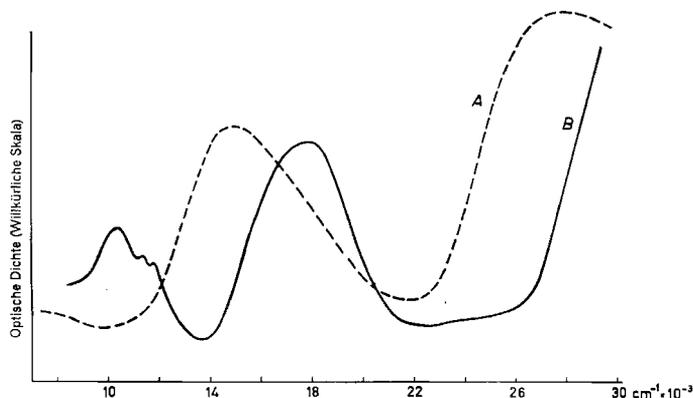


Fig. 5. Reflexionskurven

- (A) $\text{Ni}(2,6\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$ diamagnetisch
 (B) $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$ paramagnetisch

Die Charakterisierung erfolgte durch Lösungs- und Reflexionsspektren. Die photometrischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Eine intensive Untersuchung

der genaueren Verhältnisse in Lösung wurde nicht unternommen, da sterische Einflüsse hier nicht so deutlich hervortreten und BUFFAGNI *et al.* [9] inzwischen über die 2,3-, 2,4- und 2,5-Lutidinkomplexe berichtet haben. Die Reflexionskurven sind denjenigen der Jodidkomplexe bis auf eine kleinere Verschiebung der Banden sehr ähnlich. Die in Fig. 5 dargestellte Kurve des $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$ zeigt jedoch – auch gegenüber den Kurven der übrigen Bromidkomplexe – den Unterschied, dass auf der kurzwelligen Seite von ν_2 zwei nahe benachbarte Banden statt nur einer auftreten. Wird die oben angeführte Indizierung beibehalten, so kann es sich hier nur um die spin-verbotenen Übergänge nach den beiden Singulettkomponenten 1T_5 und 1T_3 vom 1D_2 des freien Nickel-Ions handeln, die im Energieniveau-Diagramm [6] nahe übereinanderliegen. Als repräsentatives Beispiel für die planaren Bromidkomplexe ist die Reflexionskurve des $\text{Ni}(2,6\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$ in Fig. 5 aufgenommen worden.

3. Diskussion. – *NiL₂J₂-Komplexe*: Betrachtet man die spektrochemische Reihe, dann erscheint es verständlich, dass Nickelkomplexe mit zwei pyridinähnlichen Liganden, die ziemlich weit rechts stehen, und zwei schwachen Jodidliganden von der äussersten linken Seite der Reihe nicht in einer stabilen trans-planaren diamagnetischen Form auftreten. Bei einer solchen Anordnung würde das Feld eine sehr starke und eine sehr schwache Diagonalkomponente besitzen und, wenn nicht aus besonderen Gründen die Ligandatome in eine Ebene gezwungen sind, sollte in einer Konfiguration der Mikrosymmetrie C_{2v} (pseudo-tetraedrisch) eine Stabilisierung erreicht werden. Zwar hat Ni^{II} eine deutliche Tendenz zur Bevorzugung der planaren Anordnung seiner Liganden, doch dürfte sie sich hier hauptsächlich wegen der geringen Neigung der Jodid-Ionen zur Kovalenz, sowie ihrer nur schwachen π -Akzeptoreigenschaften weniger auswirken. Entsprechend verhalten sich der NiL_2J_2 -Komplex des Pyridins und die analogen Komplexe der Reihe I von – auch in bezug auf die koordinativen Eigenschaften – pyridinähnlichen Liganden.

Die Heterocyclen mit α -Substituenten sind jedoch infolge sterischer Einflüsse nicht mehr pyridinähnlich. Sie koordinieren im allgemeinen weniger stark als Pyridin, so dass die Ni-N-Abstände sicher grösser sind als sie bei einer analogen planaren Anordnung und Fehlen der α -Substituenten sein könnten. Die diagonalen Feldkomponenten müssen demzufolge weniger unterschiedlich, die D_{2h} -Symmetrie des Feldes um das Zentralatom weniger ausgeprägt und damit die planare Anordnung relativ stabiler sein.

Modellüberlegungen lassen es ferner sehr wahrscheinlich erscheinen, dass u. a. infolge der ausserordentlichen Grösse der Jodidliganden in der trans-planaren Struktur die Aromatenlage senkrecht zur Komplexebene die stabilere ist. Bei dem ähnlichen Komplex $\text{Ni}(2,5\text{-Dimethylpyrazin})\text{Br}_2$ ist durch Kristallstrukturanalyse eine solche Lage der Aromaten von AYERS, ROBERTSON & PAULING [10] kürzlich festgestellt worden. Anhand des Modells erscheint es dann auch verständlich, dass der Übergang in eine pseudo-tetraedrische Anordnung nicht ohne weiteres erfolgt. Ist nämlich eine Drehung der Aromaten erschwert, so muss die Ligand-Ligand-Abstossung mit abnehmendem N-Ni-N-Winkel, wenn α -Substituenten anwesend sind, besonders stark zunehmen. Eine Drehung der α -substituierten Liganden erfordert aber sicher eine ziemlich hohe «Aktivierungsenergie», da sonst die Inertie des metastabilen, tetraedrischen 2,4-Lutidinkomplexes (siehe unter 2) nicht zu verstehen wäre.

Tabelle 2. Mikrostruktur und analytische Daten der NiJ_2 -Komplexe

Komplex	Festkörper	Lösung ^{a)}	Farbe ^{b)}	Grundzustand ^{c)}	Elementaranalyse (%) ^{d)}
I. Ni(Pyridin) ₂ J ₂	C _{2v}	C _{2v}	Dunkelgrün	T	C 25,22 (25,52) H 2,38 (2,14) N 6,00 (5,95)
Ni(Pyridin) ₂ J ₂	D _{4h} (?)	C _{2v}	Rot	T	C 25,60 (25,52) H 2,20 (2,14) N 5,98 (5,95)
Ni(β-Picolin) ₂ J ₂	C _{2v}	C _{2v}	Dunkelgrün	T	C 28,55 (28,50) H 3,20 (2,83) N 5,60 (5,62)
Ni(γ-Picolin) ₂ J ₂	C _{2v}	C _{2v}	Dunkelgrün	T	C 29,06 (28,50) H 3,00 (2,83) N 5,65 (5,62)
Ni(3,4-Lutidin) ₂ J ₂	C _{2v}	C _{2v}	Dunkelgrün	T	Ni 11,20 (11,14) N 5,39 (5,32)
II. Ni(α-Picolin) ₂ J ₂	D _{2h}	D _{2h} (CCl ₄)	Dunkelgrün	S	C 28,50 (28,90) H 3,13 (2,83) N 5,77 (5,62)
Ni(2,3-Lutidin) ₂ J ₂	D _{2h}	D _{2h} (CCl ₄)	Dunkelgrün	S	C 31,73 (31,92) H 3,56 (3,44) N 5,37 (5,32)
Ni(2,4-Lutidin) ₂ J ₂	D _{2h}	D _{2h} (CCl ₄)	Grün	S	Ni 11,00 (11,14) N 5,41 (5,32)
Ni(2,5-Lutidin) ₂ J ₂	D _{2h}	D _{2h} (CCl ₄)	Dunkelgrün	S	C 32,13 (31,92) H 3,52 (3,44) N 5,38 (5,32)
Ni(2,6-Lutidin) ₂ J ₂	D _{2h}	D _{2h}	Dunkelgrün	S	C 32,00 (31,92) H 3,50 (3,44) N 5,42 (5,32)
Ni(Chinolin) ₂ J ₂	D _{2h}	D _{2h}	Olivgrün	S	N 4,92 (4,91)
Ni(Chinaidin) ₂ J ₂	D _{2h}	D _{2h}	Olivgrün	S	N 4,74 (4,68)
III. Ni(Pyridin) ₄ J ₂	D _{4h}	C _{2v} /D _{4h}	Grüngelb	T	C 38,42 (38,16) H 3,37 (3,21) N 9,17 (8,91)
Ni(β-Picolin) ₄ J ₂	D _{4h}	C _{2v} /D _{4h}	Grüngelb	T	C 42,50 (42,08) H 4,26 (4,12) N 8,15 (8,18)
Ni(γ-Picolin) ₄ J ₂	D _{4h}	C _{2v} /D _{4h}	Grüngelb	T	C 42,62 (42,08) H 4,41 (4,12) N 8,21 (8,18)
Ni(3,4-Lutidin) ₄ J ₂	D _{4h}	C _{2v} /D _{4h}	Gelbbraun	T	C 45,35 (45,38) H 4,94 (4,90) N 7,55 (7,56)
Ni(3,5-Lutidin) ₄ J ₂	D _{4h}	C _{2v} /D _{4h}	Grüngelb	T	C 45,65 (45,38) H 4,87 (4,90) N 7,58 (7,56)
IV. Ni(2,4-Lutidin) ₄ J ₂	D _{4h}	D _{2h}	Gelbbraun	S	Ni 7,81 (7,42) N 7,42 (7,56)
Ni(Acridin) ₂ J ₂	D _{2h}	D _{2h}	Braun	S	Ni 8,60 (8,75) N 4,02 (4,18)

a) In CHCl₃ wenn nicht anders erwähnt.

b) Bezieht sich auf den Festkörper.

c) S = Singulett-, T = Triplett-Grundzustand.

d) Berechnete Werte werden in Klammern angeführt.

Wir nehmen an, dass bei diesem Teilchen mit einem Feld von nahezu T_d -Symmetrie die Aromaten so in einer gemeinsamen Ebene liegen, dass die α -Substituenten voneinander weggerichtet sind. Die im Spektrum angedeutete, näher bei T_d liegende Feldsymmetrie liesse sich – wie oben schon für die planaren Komplexe ausgeführt – mit der geringeren «Stärke» der α -substituierten Liganden, die sich in der Bandenverschiebung äussert, erklären. Es ist in diesem Zusammenhang noch bemerkenswert, dass das Reflexionsspektrum vom $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{J}_2$ eine ganz ähnliche Abweichung von den übrigen der Reihe I zeigt und dadurch schon eine gewisse Beziehung zu den α -substituierten Komplexen erkennen lässt, die beim $\text{Ni}(3,4\text{-Lutidin})_4\text{J}_2$ noch stärker hervortritt.

Für die Existenz einer zweiten diamagnetischen Modifikation NiL_2J_2 spricht der in Tabelle 2 aufgeführte braune Acridinkomplex. Diese Form ist unter den allgemein angewendeten Darstellungsbedingungen (siehe experimenteller Teil) in diesem einzigen Fall stabiler als die grüne. Die Ligandfeldstärke ist geringer. Das erhaltene Reflexionsspektrum war jedoch zu diffus, um die Bandenlagen genauer zu ermitteln. Immerhin deutet der Diamagnetismus eine planare Konfiguration an. Es handelt sich wahrscheinlich um die Form, bei der die Aromaten in der Komplexebene liegen. Erhitzen der diamagnetischen NiL_4J_2 -Komplexe führt ebenfalls zur Bildung der braunen Formen.

Die Umwandlung der planaren in die tetraedrischen Partikeln bei höherer Temperatur (Jodidkomplexe) oder schon beim Lösen (Bromidkomplexe) ist sicher mit den grösseren Schwingungs- und Rotationsmöglichkeiten in den letzteren eng verbunden, wie auch Untersuchungen an zahlreichen anderen Komplexen erkennen lassen [1] [2] [3]. Gleichgewichtsuntersuchungen in inerten Lösungsmitteln waren wegen der grossen Zersetzlichkeit der Jodidkomplexe nicht möglich.

NiL₄J₂-Komplexe: Die Unterschiede der beiden Reihen III und IV könnte man prinzipiell darauf zurückführen, dass es sich bei der einen Gruppe um *cis*- und bei der anderen um *trans*-Konfiguration handle. Das ist jedoch im vorliegenden Fall äusserst unwahrscheinlich, denn eine *cis*-Form dürfte hier – wenn überhaupt existenzfähig – erheblich instabiler als das *trans*-Isomere sein, und man müsste zumindest zu der Reihe, der man *cis*-Konfiguration zuschreibt, die isomeren Verbindungen leicht herstellen können. Isomerie konnte aber in keinem Falle festgestellt werden.

Wir glauben deshalb vielmehr, dass die Unterschiede zwischen den para- und diamagnetischen Komplexen hier in der Lage der Aromaten – in der *xy*-Ebene bzw. senkrecht dazu – zu suchen sind.

Liegen die Aromaten in der *xy*-Ebene, dann tritt Koordination der Jodid-Ionen ein und es resultieren paramagnetische tetragonale Komplexe (Reihe III) mit einem Ligandenfeld, das im wesentlichen O_h -Symmetrie haben kann [11]. Die Komplexe wurden daher im Vorangegangenen als oktaedrische bezeichnet. Bei senkrechter Lage der Aromaten ist eine stärkere Koordination der Iodid-Ionen in 1,6-Stellung nicht möglich, so dass ein Feld mit ausgeprägter D_{4h} -Symmetrie resultiert und die entsprechenden Komplexe wegen der schwachen *z*-Komponente des Feldes diamagnetisch sind.

Experimenteller Teil

A. Präparate. – Zur Darstellung der Komplexe wurde Nickeljodid mit einem Überschuss an Pyridinbase unter Feuchtigkeitsausschluss umgesetzt. Die Reagenzien und Lösungsmittel waren nach konventionellen Methoden getrocknet. Wir wendeten die von GLONEK *et al.* [5] für den Pyridin- und β -Picolin-Komplex vorgeschlagene Methode in folgender Modifizierung an.

1. Komplexe ohne α -Substituenten. – *Dijodo-tetrapyridinnickel(II)*: 0,01 Mol wasserfreies Nickeljodid wurde auf die Fritte einer kleinen Extraktionsapparatur gebracht und mit einer Mischung aus 40 ml Tetrahydrofuran und 0,05 Mol Pyridin unter Rückfluss gelöst. Das nach Abkühlen entstandene grünlich-gelbe Kristallisat wurde abgesaugt, gewaschen und aus trockenem Chloroform in der Extraktionsapparatur umkristallisiert. Nach mehrstündigem Trocknen im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxid hatte die paramagnetische Substanz die stöchiometrische Zusammensetzung $\{ \text{Ni}(\text{Pyridin})_2\text{J}_2 \}$. Die Ausbeute betrug 85%.

Dijodo-(tetra- β -picolin)-nickel(II), *Dijodo-(tetra- γ -picolin)-nickel(II)* und *Dijodo-(tetra-3,5-lutidin)-nickel(II)* konnten nach derselben Methode in Ausbeuten von über 90% hergestellt werden. Der zuletzt genannte Komplex ist erheblich schwerer löslich und bildet sich in der Reaktionsmischung als mikrokristalliner Niederschlag.

Dijodo-(tetra-3,4-lutidin)-nickel(II): 0,01 Mol Nickeljodid wurde in der Mischung aus 40 ml trockenem Aceton und 0,06 Mol 3,4-Lutidin wie oben durch Extraktion gelöst. Aus der rasch entstehenden dunkelgrünen Lösung bildeten sich bereits in der Wärme grobe, gelbbraune Kristalle. Sie wurden nach Abkühlen abgesaugt und aus Aceton umkristallisiert. Die Ausbeute an der reinen diamagnetischen Substanz betrug über 90%.

Dijodo-bipyridinnickel(II): $\text{Ni}(\text{Pyridin})_4\text{J}_2$ wurde in Glasampullen an der Hochvakuumapparatur auf 100° erwärmt bis keine erhebliche Pyridinabspaltung mehr stattfand und die entstandene dunkelgrüne Substanz homogen aussah. Abspaltung von mehr als zwei Pyridinmolekeln pro Nickelatom erkennt man an der Bildung eines roten Komplexes, der zuerst an der Glaswand auftritt. Auf diese Weise kann man bereits eine pulverförmige Substanz mit befriedigender Stöchiometrie erhalten. Will man jedoch weiter reinigen oder ein kristallines Präparat herstellen, muss man wegen der grossen Wasserempfindlichkeit des Komplexes in einer Vakuumapparatur umkristallisieren.

Wir verwendeten einen kleinen Extraktionsapparat, in welchen wir die Substanz in zerschlagbaren Ampullen auf die Fritte bringen konnten. Nach Eindestillieren von sorgfältig getrocknetem Toluol wurde abgeschmolzen, die Ampulle mit einem «magnetischen Hammer» zerschlagen und schliesslich extrahiert (Temperatur der Extraktionsampulle $\sim 60^\circ$). Sobald die Substanz mit dem Lösungsmittel in Kontakt gerät, muss möglichst rasch gearbeitet werden, da sonst Umwandlung in den schwerlöslichen, roten Brückenkomplex eintritt. Nach beendeter Extraktion wurde die Mutterlauge von den gebildeten dunkelgrünen Kristallen in eine separate Ampulle abdekantiert, das Kristallisat durch Aufdestillieren von Toluol aus der Mutterlauge gewaschen und die Extraktionsampulle mit den getrockneten Kristallen abgeschmolzen.

Die Bildung von roter Modifikation auf der Fritte ist im allgemeinen nicht vollständig zu vermeiden. Tritt jedoch in der Extraktionsampulle trotz raschem Arbeiten diese Form auf, dann ist nicht genügend getrocknet worden.

Der *Halogenbrückenkomplex* bildet sich schnell, wenn die grüne Form in Kontakt mit Kohlenstoffdisulfid gebracht wird.

Dijodo-(di- β -picolin)-nickel(II) und *Dijodo-(di- γ -picolin)-nickel(II)* können wie der analoge Pyridinkomplex hergestellt werden. Die Umkristallisation ist einfacher, da keine Bildung eines Halogenbrückenkomplexes zu befürchten ist.

Dijodo-(di-3,5-lutidin)-nickel(II) konnten wir nach dieser Methode nicht rein isolieren, da der oktaedrische Ausgangskomplex gegenüber Thermolyse zu inert ist.

Dijodo-(di-3,4-lutidin)-nickel(II) lässt sich durch Thermolyse bei 140° ohne weiteres herstellen, doch ist wegen einer gewissen Instabilität der Lösungen ein Reinigungseffekt bei der Umkristallisation fragwürdig (Bildung brauner Produkte).

2. Komplexe mit α -Substituenten. – *Dijodo-(di- α -picolin)-nickel(II)*, *Dijodo-(di-2,3-lutidin)-nickel(II)* und *Dijodo-(di-2,5-lutidin)-nickel(II)*: 0,01 Mol wasserfreies Nickeljodid wurde in der Extraktionsapparatur in einer Mischung von 40 ml Tetrahydrofuran und 0,04 Mol der betreffenden Pyridinbase unter Rückfluss gelöst. Dabei entstanden braune (!) Lösungen, aus welchen sich nach Abkühlen langsam die dunkelgrünen diamagnetischen Komplexe in gut ausgebildeten Kristallen abschieden. Nach Absaugen und Trocknen in der Vakuumapparatur bei knapp 100° hatten sie die richtige Stöchiometrie. Eine Umkristallisation der Komplexe aus reinen Lösungsmitteln ist wegen ihrer Schwerlöslichkeit und ihrer Zersetzlichkeit in Lösung nicht möglich.

Dijodo-(di-2,4-lutidin)-nickel(II) ist in der Reaktionsmischung sehr leicht löslich und kann durch Zusatz von Kohlenstofftetrachlorid kristallisiert werden.

Dijodo-(di-2,6-lutidin)-nickel(II), *Dijodo-dichinolinnickel(II)* und *Dijodo-(di-2-chinaldin)-nickel(II)* sind in der Reaktionsmischung bedeutend schwerer löslich als alle übrigen analogen Komplexe. Man erhält hier keine braunen, sondern hellere Mutterlaugen.

Dijodo-diacridinnickel(II) wurde unter analogen Bedingungen nur in der braunen diamagnetischen Modifikation erhalten.

Dijodo-(tetra-2,4-lutidin)-nickel(II) entsteht bei Zusatz von viel 2,4-Lutidin zur vorher eingegengten Reaktionsmischung in der Kälte. Die übrigen planaren Komplexe verhalten sich ganz analog, doch ist die Umsetzung unvollständiger.

B. Spektrophotometrische Messungen. – Die Aufnahme der Extinktionskurven erfolgte mit dem registrierenden BECKMAN-Spektrophotometer DK 2. Die Bandenlage sowie die molaren Extinktionskoeffizienten wurden jedoch durch punktförmige Messung mit dem BECKMAN-Spektrophotometer DU ermittelt, sofern nicht im Bereich $< \sim 9000 \text{ cm}^{-1}$ gemessen werden musste. Die Daten wurden dann aus der registrierten Kurve des DK 2 entnommen (ν_2 der oktaedrischen Komplexe). Die Reflexionskurven erhielten wir ebenfalls mit dem BECKMAN-Gerät DU und dem kommerziellen Reflexionszusatzteil.

Die Lösungsmittel sind nach den üblichen Methoden sorgfältig getrocknet worden. Es wurden 1-cm-Quarzküvetten verwendet. Als Weißstandard bei den Reflexionsmessungen diente Magnesiumoxid.

Wir danken der «EIDGENÖSSISCHEN STIPENDIENKOMMISSION FÜR AUSLÄNDISCHE STUDIERENDE» für die Gewährung eines Stipendiums an den einen von uns (G. W.).

ZUSAMMENFASSUNG

Zur Untersuchung sterischer Einflüsse auf die Mikrostrukturen von Nickel(II) wurde eine Anzahl neuer Halogenidkomplexe mit unidentaten Liganden des Typus NiL_2X_2 und NiL_4X_2 von verschieden substituiertem Pyridin hergestellt. Den verschiedenen Komplexen konnten planare, tetragonale, pseudooktaedrische und pseudotetraedrische Strukturen spektrophotometrisch zugeordnet werden. Es geht hervor, dass ein Vorhandensein oder Fehlen von α -Substituenten im Pyridinliganden den weitaus grössten Einfluss auf die Stabilitätsunterschiede der einzelnen Formen ausübt. Elektronische Effekte sind gegenüber sterischen vernachlässigbar klein. Die Unterschiede in den Strukturen beruhen zum Teil darauf, dass die Aromatebenen senkrecht oder parallel zu einer Komplexebene liegen können.

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. H. HOLM & K. SWAMINATHAN, *Inorg. Chemistry* **7**, 599 (1962); **2**, 181 (1963); L. SACCONI, P. PAOLETTI & M. CIAMPOLINI, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 411 (1963); L. SACCONI & M. CIAMPOLINI, *ibid.* **85**, 1750 (1963).
- [2] F. A. COTTON & J. P. FACKLER JR., *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2818 (1961); J. P. FACKLER JR. & F. A. COTTON, *ibid.* **83**, 3775 (1961).
- [3] D. R. EATON, W. D. PHILLIPS & D. J. CLADWELL, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 397 (1963).
- [4] F. A. COTTON, O. D. FAUT & D. M. L. GOODGAME, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 344 (1961).
- [5] M. D. GLONEK, C. CURRAN & J. V. QUAGLIANO, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2014 (1962).
- [6] A. D. LIEHR & C. J. BALLHAUSEN, *Ann. Physics (N. Y.)* **2**, 134 (1959).
- [7] D. M. L. GOODGAME & M. GOODGAME, *J. chem. Soc.* **1963**, 207.
- [8] N. S. GILL & R. S. NYHOLM, *J. inorg. nuclear Chemistry* **18**, 88 (1961).
- [9] S. BUFFAGNI, L. M. VALLARINO & J. V. QUAGLIANO, *Inorg. Chemistry* **3**, 480 (1964).
- [10] AYERS, ROBERTSON & PAULING, zitiert in A. B. P. LEVER, J. LEWIS & R. S. NYHOLM, *J. chem. Soc.* **1963**, 5042.
- [11] C. R. HARE & C. J. BALLHAUSEN, *J. chem. Physics* **40**, 792 (1964).