

243. Das Ligandenfeldspektrum von Ruthenium(II)-Ammin-Komplexen

von **Hans-Herbert Schmidtke** und **Dieter Garthoff**

(26. VII. 66)

Einleitung. Amminkomplexe des zweiwertigen Rutheniums sind wegen der Unbeständigkeit dieser Oxydationsstufe bisher nur wenig bekannt. Die Aufnahme von Absorptionsspektren im sichtbaren und im ultravioletten (UV.) Bereich wurde nur in einigen Fällen berichtet. Die Kristall- und Lösungsspektren der schon länger bekannten α -Di- und -Tripyridylkomplexe [1] sowie der Phenanthrolinkomplexe [2] enthalten starke Absorptionen [3], die einem Ladungsübergang vom Zentralatom zu instabilen π^* -Zuständen der Liganden zuzuordnen sind [4]. Diese Banden sind in der Regel so hoch, dass sie die Ligandenfeld($d-d$)-Übergänge, die paritäts(LAPORTE-)verboten sind und im gleichen Wellenlängenbereich zu erwarten sind, überdecken, so dass sie sich der Beobachtung entziehen. Nun ist aber gerade das Ligandenfeldspektrum zusammen mit den neuen theoretischen Methoden in hervorragendem Masse geeignet, Hinweise über die Elektronenstruktur im Bindungsbereich zwischen dem Zentralatom und den Liganden zu liefern. Bei Koordinationsverbindungen anderer Amminliganden finden sich die Ligandenfeld- und Ladungs-Übergangsbanden in verschiedenen Spektralbereichen. Diese Amminliganden (etwa NH_3 , aliphatische Amine) besitzen weder unbesetzte, energetisch leicht erreichbare Elektronenzustände, noch ist ihr Ionisierungspotential hinreichend klein, dass eine Elektronenübertragung vom Zentralatom zum Ligand oder in umgekehrter Richtung innerhalb von Wellenlängenbereichen des sichtbaren Lichts oder im nahen UV. zu beobachten wäre. So finden sich das Ligandenfeld- und das Ladungs-Übergangsspektrum von entsprechenden Rhodium(III)-Komplexen, die mit Ruthenium(II)-Verbindungen isoelektronisch sind (Elektronenkonfiguration des Zentralatoms d^6), in verschiedenen Bereichen, so dass in diesem Fall beide Elektronenanregungsmechanismen getrennt zu beobachten sind [5] [6].

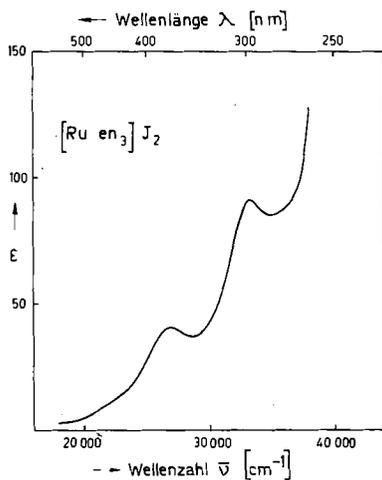
Gemischte Ru^{II} -Ammoniak-Verbindungen wurden zuerst von GLEU und Mitarbeitern [7] dargestellt und charakterisiert. Wesentlich unbeständiger gegen Luftoxydation sind jedoch die Amminkomplexe, die nach LEVER & POWELL [8] aus Rutheniumverbindungen höherer Oxydationsstufen durch Reduktion mit Zinkstaub gewonnen werden und für die sie die Formel $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$ angeben. ENDICOTT & TAUBE, die Cr^{II} als Reduktionsmittel verwenden [9], berichten von einem UV.-Spektrum, das vor allem wegen der Instabilität der Verbindungen wenig charakteristisch ist [10].

Kürzlich beschrieben ALLEN & SENOFF [11] und LEVER & BRADFORD [12] die Darstellung von Tris-Äthylendiamin-Komplexen durch Reduktion von Rutheniumchlorid mit Zink und Äthylendiamin. Während sich die Komplexe nach der Herstellungsvorschrift von ALLEN & SENOFF gegenüber Luft recht indifferent verhalten sollten (es wird eine Umkristallisation aus Wasser ohne besondere Vorsichtsmass-

regeln beschrieben), berichten LEVER & BRADFORD von Eigenschaften, die denjenigen der entsprechenden Hexamminkomplexe ähnlich sind.

Die Aufgabe dieser Arbeit ist es, die Spektren dieser und ähnlicher Amminkomplexe im sichtbaren und im nahen UV. aufzunehmen, die Ergebnisse mit Hilfe bekannter theoretischer Methoden auszuwerten, die Banden zuzuordnen und, soweit als möglich, Aussagen über die Elektronenstruktur zu machen. Von besonderem Interesse ist ein Vergleich mit den Bindungsverhältnissen, wie sie in den isoelektronischen Rhodium(III)-Komplexen zu finden sind. Daneben wurde eine verfeinerte Herstellungsvorschrift ausgearbeitet, die der Instabilität der Substanzen besser Rechnung trägt.

Absorptionsspektren. In Tab. 1 sind die Absorptionsspektren im sichtbaren und im nahen UV. durch Angabe der Bandenmaxima und der dekadischen Extinktionskoeffizienten für einige Ruthenium(II)-ammine angegeben. Als Lösungsmittel diente durchweg eine wässrige 0,01 M KBH_4 -Lösung, um damit einer Oxydation des Zentralions durch Luftsauerstoff vorzubeugen. Die Reaktion von Borhydrid mit Wasser ist bei normaler Temperatur so langsam, dass die Wasserstoffentwicklung die Aufnahme der Spektren nicht stört. Die Zersetzungsprodukte von KBH_4 absorbieren im fraglichen Spektralbereich ohnehin nicht. Gleich gute Erfahrung zur Vermeidung von Luftoxydation wurde mit Ascorbinsäure (Vitamin C) gemacht. Der Nachteil besteht bei diesem Reduktionsmittel darin, dass es ab 310 nm merklich absorbiert, so dass Banden im UV. dadurch verdeckt werden. Neben den in Tab. 1 aufgeführten Banden wurde bei den Aminverbindungen eine weitere Bandenstufe bei 450–460 nm gefunden (s. Figur), die bei verschiedenen Ansätzen zur Darstellung der Substanzen mehr



Absorptionsspektrum von Tris-Äthylendiamin-Ruthenium(II)-jodid in wässriger 0,01 M KBH_4 -Lösung

oder weniger deutlich hervortritt. Aufnahmen ohne Zusatz von Reduktionsmitteln in der Lösung zeigen an dieser Stelle eine deutlich ausgeprägte Bandenschulter, die nach kurzer Zeit zu einer separaten Bande anwächst, deren Extinktionskoeffizient ein Vielfaches der Bande bei 370 nm ausmacht. Die entstehende Bande gehört also zu einem Zersetzungsprodukt, das von der Oxydation des Rutheniums herrührt. Mit

Tabelle 1. Lage, Zuordnung und molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von Banden in den Absorptionsspektren von wässrigen 0,01 M KBH_4 -Lösungen

en = Äthylendiamin, pn = 1,2-Propylendiamin, dien = Diäthylentriamin oder 2,2'-Diamino-äthylamin

Verbindung	Zuordnung (angeregter Term)	λ [nm]	$\bar{\nu}$ [cm^{-1}]	ϵ [$\text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]
[Ru en ₃] ²⁺	¹ T _{1g}	370	27 000	40
	¹ T _{2g}	301	33 200	91
[Ru pn ₃] ²⁺	¹ T _{1g}	368	27 200	55
	¹ T _{2g}	299	33 500	120
[Ru dien ₂] ²⁺	¹ T _{1g}	362	27 600	95
	¹ T _{2g}	295	33 900	76
[Ru(NH ₃) ₆] ²⁺ (?)	¹ T _{1g}	385*)	26 000	39
	?	275	36 400	670

*) Bandenschulter.

dem Anwachsen dieser Bande verschwindet gleichzeitig die Bande bei 300 nm. Es ist demnach fraglich, ob die schwache Absorption bei 450 nm dem Ru^{II}-Komplex zuzuordnen ist, oder ob es sich bei dieser Bande schon um Spuren des stark absorbierenden Oxydationsproduktes handelt. Der Farbwechsel der Kristalle, die in frisch bereitetem Zustand hellgelb bis farblos sind, ist auf das Entstehen der 450 nm-Bande zurückzuführen (siehe exper. Teil).

Das Spektrum des Hexammins ist in Übereinstimmung mit ENDICOTT & TAUBE [10] wenig ausgeprägt. Jedoch scheint der deutlich erkennbare Übergang bei 385 nm der ersten Bande der Aminkomplexe zu entsprechen. Die Bande bei 275 nm wurde mit reproduzierbarem Extinktionskoeffizienten ebenfalls beobachtet. Es konnte innerhalb absehbarer Zeit keine Bande bei 262 nm entdeckt werden, die nach Darstellung der eben genannten Autoren bei Zersetzung des Komplexes in wässriger Lösung entstehen soll.

Deutung und Diskussion der Spektren. Die Absorptionskoeffizienten der Banden, wie sie laut Tabelle 1 gemessen wurden, sind hinreichend klein, so dass eine Zuordnung zu paritätsverbotenen Ligandenfeld(*d-d*)-Übergängen des Zentralatoms mit oktaedrischer Koordination diskutiert werden kann. Aus der Elektronenkonfiguration d^6 des Zentralatoms ergibt sich im starken Ligandenfeld oktaedrischer Symmetrie eine vollkommen spin-gekoppelte (low spin) Subkonfiguration t_{2g}^6 , aus der ein total symmetrischer Gesamtzustand $^1A_{1g}$ als Grundzustand resultiert. Die Anregung eines Elektrons zu $t_{2g}^5 e_g$ führt gruppentheoretisch zu den Zuständen $^3T_{1g}$, $^3T_{2g}$, $^1T_{1g}$, $^1T_{2g}$. Nach der Ligandenfeldtheorie [13] sollten die Tripletterme im Energieschema unter den Singuletttermen liegen. Die Übergänge zu den Triplet-Niveaus sind spinverboten und deshalb im Vergleich zu den anderen Absorptionen intensitätsgeschwächt. Wie in Tabelle 1 vermerkt, ordnen wir die beiden deutlich zu beobachtenden Banden der Amine den beiden spinerlaubten Übergängen zu. Falls die Stufe bei 450 nm (s. Figur) reell ist und dem unzersetzten Komplex angehört, würde diese Absorption den Singulett-Triplett-Übergängen entsprechen. Diese Termzuordnung wird gestützt durch einen Vergleich der empirisch ermittelten Parameter in der Ligandenfeldtheorie zu anderen Komplexverbindungen. Bekanntlich bestimmen sich in der halbempirischen

Theorie der kubische Ligandenfeldparameter $\Delta = 10 Dq$ und die Parameter der Elektronenwechselwirkung A, B, C aus den Wellenzahlen der zugeordneten Bandenmaxima [13]. Diese Parameter errechnen sich aus den Wellenzahlen σ_1 und σ_2 der spinerlaubten Übergänge für unsere Konfiguration bei Annahme von $C = 4B$ aus den Gleichungen [14]

$$\sigma_1 = \Delta - 4B + 86 \frac{B^2}{\Delta} \quad \sigma_2 = \Delta + 12B + 2 \frac{B^2}{\Delta} \quad (1)$$

Ein Vergleich der so ermittelten B -Werte mit denen der freien Ionen des Zentralatoms liefert ein Mass für den nephelauxetischen Effekt [15]. Mit grösseren kovalenten Bindungsanteilen erwarten wir ein steigendes Abweichen von den B -Parametern der freien Ionen. In Tabelle 2 sind die erwähnten Parameter der in dieser Arbeit

Tabelle 2. Ligandenfeldparameter Δ , RACAH-Parameter B und nephelauxetische Quotienten $\beta = B/B_{\text{Ion}}$ einiger oktaedrischer, «low spin» d^6 -Komplexe ($C = 4B$)

Verbindung	Δ cm ⁻¹	B cm ⁻¹	β^*	Literatur
[Ru(H ₂ O) ₆] ²⁺	19800	490	0,79	[16]
[Ru en ₃] ²⁺	28100	420	0,68	
[Ru pn ₃] ²⁺	28400	430	0,69	
[Ru dien ₂] ²⁺	28800	430	0,69	
[Ru(NH ₃) ₆] ²⁺	27100			
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	27000	510	0,71	[17]
[Rh en ₃] ³⁺	34600	420	0,58	[17]
[Rh dien ₂] ³⁺	34600	420	0,58	[6]
[Rh(NH ₃) ₆] ³⁺	34000	430	0,60	[18]
[Ir en ₃] ³⁺	41400			[17]
[Ir(NH ₃) ₆] ³⁺	41200	470	0,71	[18]

*) Für die B -Werte des freien Ions wurde gesetzt beim Ru^{II} $B = 620$ cm⁻¹ [19], Rh^{III} $B = 720$ cm⁻¹ und Ir^{III} $B = 660$ cm⁻¹ [20].

gemessenen Verbindungen zusammengestellt, gemeinsam mit den Parametern anderer Ru^{II}- und homologer Rh^{III}- und Ir^{III}-Verbindungen, soweit sie sich aus den Spektren errechnen lassen. Der Ligandenfeldparameter für [Ru(NH₃)₆]²⁺ ergibt sich aus Gl. (1), wenn für B der gleiche Wert angenommen wird, wie er sich aus den Amin-Komplexen errechnet. Diese Annahme ist berechtigt, da Ammoniak und Äthylendiamin in der nephelauxetischen Serie [15] nebeneinander stehen, also einen gleich grossen Effekt auf B haben sollten.

Die erhaltenen Werte für den Kristallfeldparameter Δ , den nephelauxetischen Quotienten β (s. Tab. 2) und für die Extinktionskoeffizienten ϵ (s. Tab. 1) folgen den Ergebnissen, die bei einem Vergleich mit anderen homologen Verbindungen zu erwarten sind. Aus der spektrochemischen Reihe der Zentralatome [21] ergibt sich, dass höher geladene Zentralatome grössere Ligandenfeldparameter haben. Wir finden demgemäss für Rh^{III}-Komplexe durchweg grössere Δ -Werte als für die entsprechenden Ru^{II}-Verbindungen. Ausserdem wächst die Kristallfeldstärke mit Zentral-Ionen höherer Übergangsperioden an. Dieser durch die spektrochemische Reihe gegebene Befund lässt sich nicht ohne weiteres mit der einfachen Kristallfeldtheorie [22] erklä-

ren. Ein Modell mit sechs Punktladungen e_i in oktaedrischer Anordnung, im Abstand d vom Zentralatom entfernt, liefert einen Kristallfeldparameter

$$\Delta = \frac{5}{3} \frac{e e_i}{d^5} \langle r^4 \rangle, \quad (2)$$

in den das Zentralatom nur über seine Radialfunktion im Erwartungswert von r^4 eingeht. Im Rahmen der Kristallfeldtheorie lässt sich ein grösserer Δ -Wert für höher ionisierte Zentral-Ionen etwa durch ein stärkeres Dipolmoment verstehen, das in den Liganden induziert wird.

Die Δ -Werte innerhalb der Ru^{II}-Reihe in Tabelle 2 folgen der spektrochemischen Serie der Liganden [23], und zwar wächst der Ligandenfeldparameter innerhalb der Reihe H₂O, NH₃, en, dien.

Auch die gemessenen nephelauxetischen Quotienten stimmen mit den Werten überein, die nach der nephelauxetischen Reihe der Liganden [15] und der Zentral-Ionen zu erwarten sind. Der nephelauxetische Effekt sollte danach für Aminliganden grösser sein als für Wasser, d. h. es werden kleinere β -Werte für Äthylendiamin vorausgesagt als für Wasser. Laut Tabelle 2 wird diese Folge auch im Experiment gefunden. Mit steigender Ladung des Zentral-Ions erwarten wir innerhalb einer isoelektronischen Reihe von Ionen ein Anwachsen des nephelauxetischen Effekts, da in zunehmendem Masse Ligandenelektronen zum Zentralatom hingezogen werden. Auch dieser Zug ist sowohl bei den Hexaquo- als auch bei den Amin-Komplexen zu beobachten, wenn die entsprechenden Verbindungen des Rutheniums und des Rhodiums verglichen werden.

Die Zuordnung der 275-nm-Bande des Rutheniumhexamminkomplexes ist zweifelhaft. Sicher handelt es sich nicht um den zu erwartenden zweiten spinerlaubten Übergang, da der Abstand zur ersten Bande zu gross ist, wodurch sich ein irrealer B -Parameter errechnen würde. Ein Ladungsübergangsprozess ist an dieser Stelle noch nicht zu erwarten. Das ergibt sich aus einem Vergleich mit der Lage von Ladungsübergangsbänden von Amminkomplexen anderer Zentral-Ionen [14]. Eine Erklärung für diese gut ausgeprägte Bande ist also nicht ohne weiteres möglich. Die Tatsache, dass der Hexamminkomplex des dreiwertigen Rutheniums an dieser Stelle des Spektrums ebenfalls eine Bande hat [24], lässt die Vermutung aufkommen, dass es sich bei dieser Verbindung vielleicht nicht um den einfachen Hexamminkomplex, sondern um einen mehrkernigen Ru^{II}-Ru^{III}-Komplex handelt. Der Zweifel an der Formulierung wird durch einen Vergleich der Leitfähigkeiten verschiedener Amminkomplexe gestützt, die in Tabelle 3 zusammengestellt sind. Die gemessenen Werte

Tabelle 3. Leitfähigkeitsmessungen in wässriger Lösung bei 25°C

Verbindung	Konzentration ^{a)} [g/l]	Leitfähigkeit ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2$)	Molare Leitfähigkeit [$\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$]
[Ru en ₃]Br ₂	0,882	$4,69 \cdot 10^{-4}$	235
[Ru pn ₃]Br ₂	0,966	$4,78 \cdot 10^{-4}$	239
[Ru dien ₂]Br ₂	1,122	$4,69 \cdot 10^{-4}$	235
[Ru(NH ₃) ₆]Br ₂ (?)	0,726	$7,59 \cdot 10^{-4}$	380 ^{b)}

a) Molarität: $2 \cdot 10^{-3}$.

b) Molekulargewicht berechnet aus der Formel des Hexammins.

zeigen, dass die sog. Hexamminverbindung andere Dissoziationseigenschaften besitzt als die Aminkomplexe. Auf eine nähere Charakterisierung der Ammoniakverbindung wollen wir hier verzichten.

Wenden wir uns zum Schluss einer *Diskussion der Extinktionskoeffizienten* zu. Die gemessenen Absorptionen der Ru^{II}-Amine sind mit denen des Hexaquo-komplexes vergleichbar [16]. Die Ligandenfeldübergänge in oktaedrischer Symmetrie sind paritätsverboten und führen nur in Verbindung mit ungeraden Schwingungszuständen zu bedingt erlaubten Übergängen. Eine Zunahme der Oszillatorstärke von Ligandenfeldübergängen erklärt sich [25] durch das «Einmischen» von Ladungsübergangsprozessen über die Kupplung mit solchen ungeraden Schwingungszuständen. Und zwar sollte die Oszillatorstärke f nach

$$f = \alpha \frac{E_a - E_g}{(E_1 - E_a)^2} \quad (3)$$

mit dem Ladungsübergangszustand E_1 zusammenhängen. E_g , E_a sind die Ligandenfeldterme im Grundzustand und im angeregten Zustand; α ist eine ungefähre Konstante. Ein $d-d$ -Übergang gewinnt danach an Oszillatorstärke, wenn der Ladungsübergangsprozess energetisch günstig liegt. Wir erwarten auf der anderen Seite für Komplexe, deren Ladungsübergangsbanden im Vergleich zu den $d-d$ -Übergängen weiter im UV. liegen, kleinere Ligandenfeldabsorptionen. In einer isoelektronischen Reihe hat der Komplex mit dem höher ionisierten Zentral-Ion eine grössere Oszillatorstärke, da für solche Ionen ein Elektronenübergangsprozess vom Ligand zum Zentralatom energetisch begünstigt ist. In Übereinstimmung mit der Theorie finden wir für die Ru^{II}-Komplexe durchweg niedrigere Extinktionskoeffizienten als für entsprechende Übergänge in den Rh^{III}-Verbindungen [6]. Daneben wird mit zunehmender Kovalenz einer Bindung ebenfalls ein Gewinn an Oszillatorstärke erwartet [26]. Ein grösserer nephelauxetischer Effekt bedingt also höhere Absorptionskoeffizienten. Es ist somit verständlich, dass für die Rutheniumaminkomplexe höhere Extinktionskoeffizienten zu beobachten sind als für die Hexaquoverbindungen [16].

Wir danken Herrn Dr. C. K. JØRGENSEN für sein Interesse an der Arbeit und für wertvolle Diskussionen.

Experimentelles. – *Darstellung und Eigenschaften der Verbindungen.* Die Herstellung der Ruthenium(II)-Amin-Komplexe erfolgt im wesentlichen nach der Vorschrift von ALLEN & SENOFF [11] und LEVER & BRADFORD [12]. Das im Handel erhältliche Ruthenium(III)-chlorid (H. DRIJFHOUT & ZOON's, Amsterdam, und FLUKA, Buchs SG) ist jedoch in den meisten Fällen nicht zu direkter Verwendung geeignet. Da die Verbindung wenig definiert ist, empfiehlt es sich, stets frisch umkristallisierte Substanzen zu verwenden. Dies erscheint besonders deshalb nötig, weil geringe Verunreinigungen das Spektrum der Reaktionsprodukte stark beeinflussen. Die Umkristallisation erfolgt durch Lösen des Chlorids in 2N HCl, Abfiltrieren ungelöster, schwarzer Rückstände und durch Eindampfen unter reduziertem Druck in HCl-Atmosphäre [27]. Ein besser definiertes Ausgangsprodukt ist $K_2[RuCl_5(H_2O)]$, das nach der Vorschrift von MERCER & BUCKLEY [16] gewonnen werden kann. Ein für alle Amin-Komplexe typischer Ansatz folgt folgendem Verfahren:

Zur Darstellung von $[Ru^{II}en_3]Br_2$ werden 0,5 g Ruthenium(III)-chlorid-hydrat in 5 ml Wasser gelöst und mit 0,1–0,2 g Zinkpulver versetzt. Bei leichtem Erwärmen (ca. 40°) tritt eine träge Gasentwicklung auf, die nach Zusatz von 5 g Äthylendiamin-hydrat etwas stärker wird. Es bildet sich vorübergehend ein voluminöser Niederschlag, der jedoch schnell wieder in Lösung geht. Während der ersten Reaktionsminuten färbt sich die Lösung blauviolett, purpur, kirschrot und dann goldgelb. Nach etwa 20 Min. wird von unverbrauchtem Zink und metallischem Ruthenium

abfiltriert. Das Filtrat wird über einer kleinen Menge KBH_4 -Lösung aufgefangen und sofort im Eisbad gekühlt. Das Produkt wird mit ca. 5 ml kalt gesättigter KBr -Lösung ausgefällt. Die gewonnenen Kristalle werden schnell abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit Äther getrocknet. Die hellgelben Kristalle werden sofort zur Aufnahme des Absorptionsspektrums in kalter 0,01M KBH_4 -Lösung gelöst. Umkristallisierte Lösungen zeigen wesentlich veränderte Spektren.

$\text{C}_6\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Br}_2\text{Ru}$	Ber. C 16,32	H 5,48	N 19,04	Br 36,2 %
	Gef. „ 16,45	„ 5,66	„ 18,93	„ 36,08 %

Die frisch bereitete Lösung in sauerstoffreiem Wasser ist praktisch farblos. Die Substanz ist löslich in Methanol, schwer löslich in Äthanol, praktisch unlöslich in Aceton und Äther.

Der Komplex kann auch als Jodid, Rhodanid oder Thiosulfat gefällt werden. Das Rhodanid besteht aus besonders schönen blassgelben, seidenartig glänzenden Nadeln. Die Extinktionskoeffizienten all dieser Verbindungen stimmen innerhalb der üblichen Fehlergrenzen überein. Das Perchlorat wird an der Luft leichter zersetzt, was sich durch eine schnelle Braunfärbung der Kristalle bemerkbar macht. Das Spektrum zeigt wesentlich höhere Absorptionen. Die Bande bei 450 nm wird in dieser Verbindung stets beobachtet. Das Versetzen mit 6 M HCl in der Wärme ergibt keine Blaufärbung, wie es beim Bromid und Jodid der Fall ist. In Übereinstimmung mit dem Befund von MERCER & BUCKLEY [16] scheinen Ru^{II} -Amine in Gegenwart von Perchlorat nicht beständig zu sein. Alle Produkte sind extrem sauerstoffempfindlich und halten sich im Vakuumexsikkator nur eine beschränkte Zeit.

Die Analysenergebnisse der entsprechend dargestellten Verbindungen $[\text{Ru pn}_3]\text{Br}_2$ und $[\text{Ru dien}_2]\text{J}_2$ lauten:

$\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Br}_2\text{Ru}$	Ber. C 22,38	H 6,25	N 17,4	Br 33,0 %
	Gef. „ 22,57	„ 6,55	„ 17,56	„ 33,5 %
$\text{C}_8\text{H}_{26}\text{N}_6\text{J}_2\text{Ru}$	Ber. C 17,12	H 4,64	N 14,98	J 45,2 %
	Gef. „ 17,32	„ 4,87	„ 15,27	J 45,48 %

Spektren. Die Absorptionsspektren im sichtbaren und im UV.-Bereich wurden mit einem Spektralphotometer CARY 14 aufgenommen. Dazu dienten Quarzzellen von 1–2 cm Länge.

Leitfähigkeitsmessungen. Die Leitfähigkeiten wurden an einem PHILIPS-Gerät GH 4249 bei Frequenzen von 1000 Hz bestimmt. Die Zelle enthielt zwei mit PtCl_2 belegte Pt-Elektroden.

Analysen. Die Analysen wurden im Mikrolabor der Ecole de Chimie, Universität Genf, von Dr. K. EDER, durchgeführt.

SUMMARY

The Ruthenium(II)-amine complexes $[\text{Ru en}_3]\text{X}_2$, $[\text{Ru pn}_3]\text{X}_2$ and $[\text{Ru dien}_2]\text{X}_2$, with $\text{X} = \text{Br}, \text{J}, \text{SCN}$ or $1/2 \text{S}_2\text{O}_3$, have been prepared and their visible and near UV. absorption spectra in aqueous solution recorded. The low stability because of air oxidation requires special precaution. The observed ligand field bands are interpreted by usual theoretical procedures. The calculated parameters of the semi-empirical theory and the measured absorption coefficients follow general trends predicted by the theory. The results obtained for the ammonia complex suggest that this compound cannot be formulated as the corresponding hexammine complex.

CYANAMID EUROPEAN RESEARCH INSTITUTE
1223 Cologny, Genf, Schweiz

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. H. BURSTALL, J. chem. Soc. 1936, 173.
- [2] F. P. DWYER & E. C. GYARFAS, Nature 163, 918 (1949).
- [3] W. W. BRANDT & G. F. SMITH, Analyt. Chemistry 21, 1313 (1949); R. A. PALMER & T. S. PIPER, Inorg. Chemistry 5, 864 (1966).
- [4] C. K. JØRGENSEN, Acta chem. scand. 11, 166 (1957).
- [5] C. K. JØRGENSEN, Acta chem. scand. 10, 500 (1956); *idem*, Mol. Physics 2, 309 (1959).
- [6] H.-H. SCHMIDTKE, Z. physikal. Chem. N. F. 38, 170 (1963).

- [7] K. GLEU, W. BREUEL & K. REHM, *Z. anorg. allg. Chem.* **235**, 201 (1938); K. GLEU & W. BREUEL, *ibid.* **235**, 211 (1938).
- [8] F. M. LEVER & A. R. POWELL, Special publication No. 13 of the Chem. Soc. London. Abstracts of the Intern. Conf. on Coord. Chemistry, London 1959, p. 135.
- [9] J. F. ENDICOTT & H. TAUBE, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 1686 (1964).
- [10] J. F. ENDICOTT & H. TAUBE, *Inorg. Chemistry* **4**, 437 (1965).
- [11] A. D. ALLEN & C. V. SENOFF, *Canad. J. Chemistry* **43**, 888 (1965).
- [12] F. M. LEVER & C. W. BRADFORD, *Platinum Metals Review* **8**, 106 (1964).
- [13] Y. TANABE & S. SUGANO, *J. physic. Soc. Japan* **9**, 753, 766 (1954).
- [14] C. K. JØRGENSEN, *Adv. chem. Physics* **5**, 33 (1963).
- [15] C. E. SCHÄFFER & C. K. JØRGENSEN, *J. inorg. nucl. Chemistry* **8**, 143 (1958).
- [16] E. E. MERCER & R. R. BUCKLEY, *Inorg. Chemistry* **4**, 1692 (1965).
- [17] C. K. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford 1962, p. 111.
- [18] H.-H. SCHMIDTKE, *J. Mol. Spectr.* **77**, 483 (1963).
- [19] C. K. JØRGENSEN, Fractional charges, integral oxidation states and the nephelauxetic effect in the five transition groups; Sonderausgabe zur 9.ICCC in Helv., im Druck.
- [20] Ref. [17], p. 137.
- [21] Ref. [17], p. 114.
- [22] D. S. McCLURE, *Solid State Physics* **9**, 399 (1959).
- [23] R. TSUCHIDA, *Bull. chem. Soc. Japan* **13**, 388, 436, 471 (1938).
- [24] H. HARTMANN & C. BUSCHBECK, *Z. physikal. Chem. N. F.* **77**, 120 (1957).
- [25] R. ENGLMAN, *Mol. Physics* **3**, 48 (1960).
- [26] C. J. BALLHAUSEN & A. D. LIEHR, *J. Mol. Spectroscopy* **2**, 342 (1958).
- [27] G. GRUBE & G. FROMM, *Z. Elektrochem.* **46**, 661 (1940).

244. Beitrag zur Kenntnis der Thiopyryliumsalze und Thiopyrylocyanine

von R. Wizinger und H. J. Angliker

Herrn Professor Dr. A. LÜTTRINGHAUS zum 60. Geburtstag in Freundschaft zugeeignet

(11. VII. 66)

Flavyliumperchlorat vermag sich sehr leicht mit Dimethylanilin und anderen leicht substituierbaren Benzolderivaten sowie mit auxochromhaltigen α, α -Diaryl-äthylenen zu kondensieren. Die Kondensation ist von einer sofort einsetzenden Oxydation durch den Luftsauerstoff gefolgt. Wie LUTHIGER & WIZINGER [1] 1953 zeigten, sind so Flavyliumfarbsalze bequem zugänglich geworden. Bei der Einwirkung von Flavyliumperchlorat auf Malonsäure und deren Vinylenhomologen findet doppelte Kondensation, doppelte Dehydrierung und doppelte Decarboxylierung statt unter Bildung der symmetrischen Flavylocyanine (WIZINGER & VON TOBEL 1957) [2]. Wie HENKEL [3] bald darauf feststellte, ist auch 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat zu derartigen autoxydativen Kondensationsreaktionen befähigt.

Sollte, wie es wahrscheinlich war, auch das noch unbekannte 2,6-Diphenylthiopyryliumperchlorat zur autoxydativen Kondensation befähigt sein, so würde sich ein Weg zur Darstellung von 2,6-Diphenylthiopyryliumfarbstoffen eröffnen, vorausgesetzt, dass sich eine brauchbare Synthese für dieses 2,6-Diphenylthiopyrylium Salz finden liesse.