

## 77. Metallaustausch in quadratisch planaren Nickel- und Palladium-Mercaptoäthylamin-Komplexen

von R. Reichert<sup>1)</sup> und C. W. Schläpfer

Institut für anorganische Chemie der Universität Freiburg  
CH-1700 Freiburg

(22. XII. 76)

---

Metal ion exchange in square planar Nickel and Palladium Mercaptoethylamine Complexes

### Zusammenfassung

Austauschversuche mit radioaktivem Nickel zeigen, dass  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Pd}^{2+}$  in Mercaptoäthylamin(MEA)-Komplexen austauschbar sind. Aus UV./VIS.- und  $^1\text{H}$ -NMR.-spektroskopischen Daten geht hervor, dass die Anordnung der Metallionen in  $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  symmetrisch ist (Ni Pd Ni), in  $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  dagegen asymmetrisch (Ni Pd Pd).

---

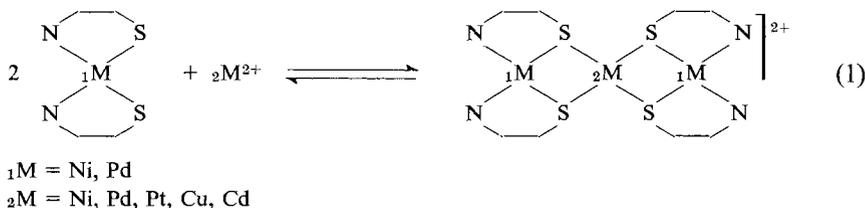
Mercaptoäthylamin (MEA, 1-Amino-2-mercapto-äthan) bildet in basischem Milieu mit den  $d^8$ -Ionen  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Pd}^{2+}$  ungeladene, diamagnetische (1:2)-Komplexe [1] [2]. Diese Verbindungen werden als schwerlösliche, röntgenamorphe Niederschläge erhalten. Aufgrund der magnetischen Eigenschaften kann man annehmen, dass es sich um quadratisch planare Komplexe handelt. Die Anordnung der beiden Liganden (*cis-trans*) ist nicht mit Sicherheit bekannt [3] [4].

Die chemischen Eigenschaften dieser Komplexe werden vor allem durch die Restnukleophilie der koordinierten Thiolatgruppen charakterisiert. So reagieren die  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexe mit Alkylhalogeniden und gehen dabei unter Bildung oktaedrischer Komplexe in Lösung [5]. Mit einem Metallüberschuss bilden sich binukleare Komplexe (Reaktion 1), welche löslich sind [2]. Dabei müssen  ${}_1\text{M}^{2+}$  und  ${}_2\text{M}^{2+}$  nicht identisch sein.

Artz *et al.* [6] untersuchten die Reaktion (1) und zeigten, dass deren Gleichgewichtskonstante stark von  ${}_2\text{M}$  abhängig ist. Für IR.-spektroskopische Untersuchungen haben wir versucht, trinukleare Nickelkomplexe, die mit  $^{58}\text{Ni}$ - und  $^{62}\text{Ni}$ -Isotopen spezifisch markiert sind, herzustellen. Die Resultate dieser Isotopensubstitutionen lassen vermuten, dass die Metallionen  ${}_1\text{M}$  und  ${}_2\text{M}$  in diesen Komplexen unter den gewählten Reaktionsbedingungen austauschen können, was eine spezifische Isotopensubstitution verunmöglicht.

---

<sup>1)</sup> Bundesstipendiat 1972/73, z.Zt. University of Saskatchewan, Saskatoon, Kanada.



**Austauschversuche mit radioaktivem Nickel(II).** – Bei der Herstellung des trinuklearen Nickelkomplexes  $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  wird mit einem Überschuss freier Nickelionen ( ${}_2\text{M}$ ) das Gleichgewicht der Reaktion (1) zugunsten des trinuklearen Produktes verschoben [2]. Setzt man in einem der Edukte radioaktives Nickel ein, so kann aufgrund der relativen Aktivität des Produktes entschieden werden, ob die Nickel-Ionen unter den Reaktionsbedingungen ausgetauscht werden. Ist der mononukleare Komplex labil, wird die eingesetzte Aktivität auf alle Koordinationszentren statistisch verteilt, ist er inert, so ist im trinuklearen Produkt nur eines der beiden nichtäquivalenten Nickel-Ionen markiert. Die Resultate (Tab. 1, Versuch 1) bestätigen die Vermutung, dass bei der Synthese des trinuklearen Komplexes die Nickel-Ionen vollständig ausgetauscht werden. Auch beim Umkristallisieren von markiertem, trinuklearem Komplex aus einer Nickellösung beobachtet man, dass die Nickel-Ionen unter den Reaktionsbedingungen vollständig ausgetauscht werden. Versuch 4 (Tab. 1) zeigt, dass beim Äquilibrieren von festem  $\text{Ni}(\text{MEA})_2$  mit markierter Nickellösung  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{Ni}(\text{MEA})_2$  ausgetauscht wird. Da es sich um ein heterogenes Gleichgewicht handelt, war der beobachtete Austausch nicht vollständig.

 Tabelle 1. Austausch von  $\text{Ni}^{2+}$  in  $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  (30 Min., 70°,  $\text{N}_2$ )

| Ver-such | Edukte  | Produkte                               | Gemessene Aktivität <sup>a)</sup> | Berechnete Aktivität <sup>a)</sup> |   |
|----------|---|--|-----------------------------------|------------------------------------|---|
|          |   |  |                                   | Kein Austausch                     | Austausch   |
| 1        | * $\text{Ni}(\text{MEA})_2$ + 10 $\text{NiCl}_2$              | $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$ | 0,092                             | 0,666                              | 0,091   |
| 2        | $\text{Ni}(\text{MEA})_2$ + 10* $\text{NiCl}_2$               | $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$ | 0,897                             | 0,333                              | 0,909   |
| 3        | * $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$ + 30 $\text{NiCl}_2$ | $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$ | 0,089                             | 1,000                              | 0,091 <sup>b)</sup><br>0,396 <sup>c)</sup><br>0,699 <sup>d)</sup> |
| 4        | 2 $\text{Ni}(\text{MEA})_2$ + * $\text{NiCl}_2$               | $\text{Ni}(\text{MEA})_2$              | 0,099                             | 0,000                              | 0,333   |

<sup>a)</sup> Relative Aktivität pro  $\text{Ni}^{2+}$ .  
<sup>b)</sup>  ${}_1\text{Ni}$  und  ${}_2\text{Ni}$  tauschen aus.  
<sup>c)</sup>  ${}_1\text{Ni}$  tauscht aus.  
<sup>d)</sup>  ${}_2\text{Ni}$  tauscht aus.

**Herstellung von  $\text{Ni}_{3-x}\text{Pd}_x(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  ( $0 < x < 3$ ).** – Als Folge der Labilität der Metall-Ionen unter den gewählten Reaktionsbedingungen sind als Produkte der Reaktion (1) zwischen  $\text{Ni}(\text{MEA})_2$  und  $\text{Pd}^{2+}$  sowohl trinukleare Komplexe mit symmetrischer Struktur ( $\text{NiPdNi}$  bzw.  $\text{PdNiPd}$ ) wie auch mit assymmetrischer Struktur ( $\text{PdNiNi}$  bzw.  $\text{NiPdPd}$ ) in Betracht zu ziehen. *Busch et al.* [2] haben die zwei trinuklearen Komplexe  $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  und  $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  beschrieben. Sie stellten diese

nach Reaktion (1) ausgehend von mononuklearem Nickel- bzw. Palladiumkomplex her. Es gelang uns, dieselben Komplexe, ausgehend von  $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  und  $\text{Pd}^{2+}$ , durch teilweisen Metallaustausch herzustellen (Reaktion 2).



In Tab. 2 sind die Produkte dieser und weiterer Reaktionen innerhalb des Systems  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$  und MEA zusammengestellt. Diese Reaktionen liefern nur vier verschiedene Komplexe. Da die Spektren von  $\text{Ni}_3\text{Pd}_3(\text{MEA})_8\text{Cl}_4$  einer Superposition derjenigen von  $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  und  $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  entsprechen, nehmen wir an, dass es sich dabei um eine Mischphase zwischen  $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  und  $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  handelt. Die Zusammensetzung der Produkte in Tab. 2 wird durch das Verhältnis  $\text{Pd}^{2+}:\text{MEA}$  im Gemisch bestimmt.  $\text{Ni}^{2+}$  wird nur eingebaut, um das Verhältnis  $M_{\text{tot}}:\text{MEA}$  auf 3:4 zu ergänzen. Am deutlichsten zeigt sich dieses Verhalten in den Reaktionen 6–9 (Tab. 2), die alle  $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  als Produkt liefern.  $\text{Pd}^{2+}:\text{MEA}$  ist in allen Gemischen 1:2;  $\text{Ni}^{2+}:\text{MEA}$  dagegen variiert von 1:2 in Reaktion 8 (Tab. 2) bis 11:4 in Reaktion 9 (Tab. 2).

Tabelle 2. Herstellung trinuklearer MEA-Komplexe

| Reaktion | Edukte   | Verhältnis<br>Pd : L : Ni | Produkt   |
|----------|--|---------------------------|---|
| 1        | $2\text{Ni}(\text{MEA})_2 + \text{Ni}^{2+}$                    | 0 4 3                     | $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$                    |
| 2        | $2\text{Ni}(\text{MEA})_2 + \text{PdCl}_4^{2-}$                | 1 4 2                     |   |
| 3        | $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2 + \text{PdCl}_4^{2-}$    | 1 4 3                     | $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$           |
| 4        | $2\text{Ni}(\text{MEA})_2 + 1,5\text{PdCl}_4^{2-}$             | 3 8 4                     |   |
| 5        | $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2 + 1,5\text{PdCl}_4^{2-}$ | 3 8 3                     | $\text{Ni}_{1,5}\text{Pd}_{1,5}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$ |
| 6        | $\text{NiCl}_2 + 2\text{Pd}(\text{MEA})_2$                     | 2 4 1                     |   |
| 7        | $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2 + 2\text{PdCl}_4^{2-}$   | 2 4 3                     | $\text{NiPd}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$                  |
| 8        | $\text{Ni}(\text{MEA})_2 + \text{PdCl}_4^{2-}$                 | 1 2 1                     |   |
| 9        | $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4\text{Cl}_2 + 10\text{NiCl}_2$     | 2 4 11                    | $\text{Pd}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$                    |
| 10       | $2\text{Pd}(\text{MEA})_4 + \text{PdCl}_4^{2-}$                | 3 4 0                     |   |
| 11       | $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2 + 3\text{PdCl}_4^{2-}$   | 3 4 3                     | $\text{Pd}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$                    |
| 12       | $\text{Ni}(\text{MEA})_2 + 1,5\text{PdCl}_4^{2-}$              | 3 4 2                     |   |

**UV./VIS.- und  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren.** – Fig. 1 zeigt die UV./VIS.-Spektren von trinuklearen MEA-Komplexen in Lösung. Das Verhältnis  $\text{Ni}^{2+}:\text{Pd}^{2+}$  wurde von 3:0 bis 0:3 variiert. Da  $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4^{2+}$  nur im Gleichgewicht mit einem Überschuss  $\text{Ni}^{2+}$  stabil ist, wurden die Spektren 1 und 2 in 0,1 M  $\text{NiCl}_2$ -Lösung aufgenommen. Die Spektren 3 bis 7 blieben sich gleich, ob Wasser oder 0,1 M  $\text{NiCl}_2$ -Lösung verwendet wurde. Es kann daher angenommen werden, dass auch die Spektren 1 und 2 nicht vom  $\text{Ni}^{2+}$ -Überschuss beeinflusst werden.

In den Spektren (Fig. 1) treten isosbestische Punkte auf, bei 17,8 kK in den Spektren 1 bis 3, bei 26,2 und 32,2 kK in den Spektren 3 bis 7. Es ist naheliegend, diese Beobachtung aufgrund der Resultate der Austauschversuche wie folgt zu interpretieren: In den Lösungen 1–3 wird  $\text{Ni}^{2+}$  in der  $\text{S}_4$ -Koordinationsosphäre durch  $\text{Pd}^{2+}$ , in den Lösungen 3–7  $\text{Ni}^{2+}$  in der  $\text{N}_2\text{S}_2$ -Koordinationsosphäre schrittweise ersetzt. Unter diesen Annahmen ist z. B.  $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  aus den Chromophoren  $\text{NiS}_4$  und  $\text{NiN}_2\text{S}_2$  zusammengesetzt. In Tab. 3 sind die Absorptionsmaxima zusammengestellt und

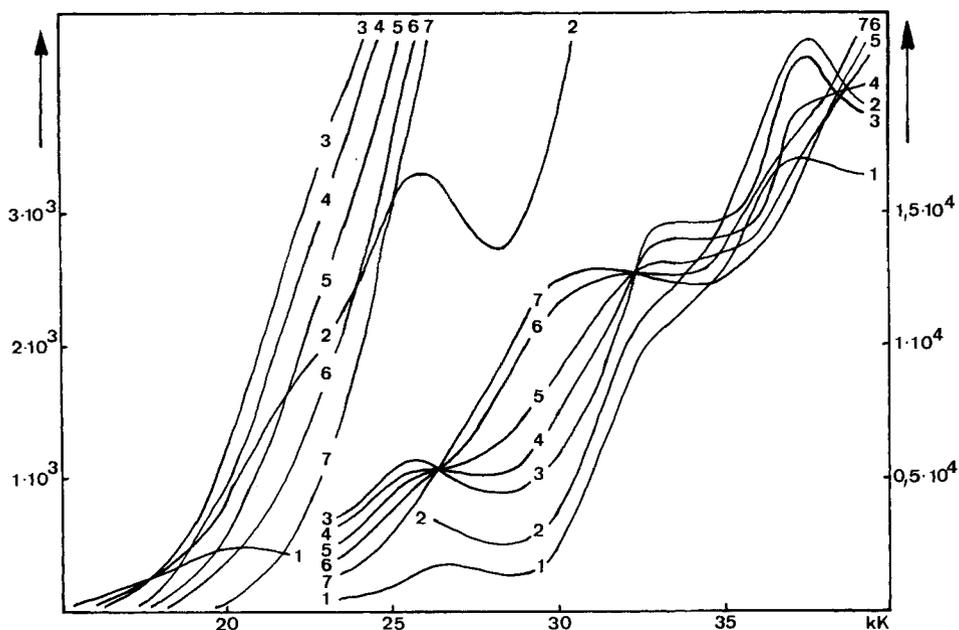


Fig. 1. UV./VIS.-Spektren von  $Ni_{3-x}Pd_x(MEA)_4Cl_2$  ( $0 < x < 3$ )  
 1)  $x=0,0$ ; 2)  $x=0,5$ ; 3)  $x=1,0$ ; 4)  $x=1,5$ ; 5)  $x=2,0$ ; 6)  $x=2,5$ ; 7)  $x=3,0$

Tabelle 3. UV./VIS.-Spektren von trinuklearen MEA-Komplexen

| Komplex  | Spektrum Nr. | dd-Übergänge     |                                 |                    |                                 |
|--|--------------|------------------|---------------------------------|--------------------|---------------------------------|
|  |              | NiS <sub>4</sub> | NiN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | PdS <sub>4</sub>   | PdN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> |
| Ni <sub>3</sub> (MEA) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>   | 1            | 14,0sh           | 17,4sh                          | -                  | -                               |
| Ni <sub>2</sub> Pd(MEA) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 3            | -                | 17,4 <sup>a)</sup>              | 22,8sh             | -                               |
| Pd <sub>3</sub> (MEA) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>   | 7            | -                | -                               | 23,0 <sup>a)</sup> | 30,0 <sup>a)</sup>              |
| NiPd <sub>2</sub> (MEA) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 5            | -                | 17,4 <sup>a)</sup>              | 23,0 <sup>a)</sup> | 30,0 <sup>a)</sup>              |

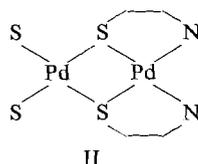
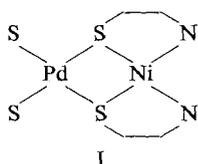
  

| Komplex  | Spektrum Nr. | CT-Übergänge         |                                 |                  |                                 |
|--|--------------|----------------------|---------------------------------|------------------|---------------------------------|
|  |              | NiS <sub>4</sub>     | NiN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> | PdS <sub>4</sub> | PdN <sub>2</sub> S <sub>2</sub> |
| Ni <sub>3</sub> (MEA) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>   | 1            | 20,3 33,0sh<br>(500) | 26,5 37,2<br>(1950) (16000)     | -                | -                               |
| Ni <sub>2</sub> Pd(MEA) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 3            | - -                  | 25,7 37,8<br>(5400) (21800)     | 33,0<br>(15000)  | -                               |
| Pd <sub>3</sub> (MEA) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>   | 7            | - -                  | - -                             | 31,2<br>(11500)  | 41,2<br>(25000)                 |
| NiPd <sub>2</sub> (MEA) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> | 5            | - -                  | 27,5sh 37,8sh                   | 33,0<br>(14000)  | 41,0<br>(23000)                 |

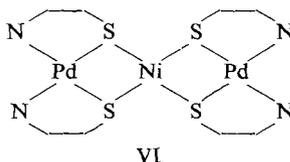
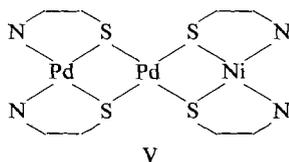
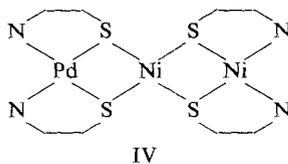
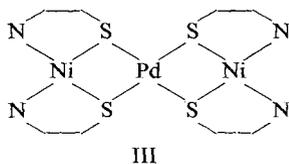
<sup>a)</sup> Geschätzte Werte.

aufgrund dieser Überlegungen den einzelnen Chromophoren zugeordnet. Die Zuordnung der Schultern bei 14,0 und 17,4 kK als langwelligste d-d-Übergänge von  $\text{NiS}_4$  bzw.  $\text{NiN}_2\text{S}_2$  ist in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten [7]. Es kann abgeschätzt werden, dass die entsprechenden Übergänge von  $\text{PdS}_4$  und  $\text{PdN}_2\text{S}_2$  bei 23 bzw. 30 kK liegen [7].

Die Lösungen von  $\text{Ni}_{3-x}\text{Pd}_x(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  ( $1 < x < 3$ ) in  $\text{D}_2\text{O}$  zeigen gut strukturierte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Dies ist ein Hinweis, dass diese trinuklearen Kationen im Gegensatz zu  $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4^{2+}$  in Lösung gehen, ohne dass dabei  $\text{Ni}^{2+}$  freigesetzt wird. Ein Vergleich der Spektren zeigt, dass die Intensität der Bande B bei 2,53 ppm proportional zum Pd-Gehalt des Komplexes abnimmt, diejenige der Bande A bei 2,65 ppm dagegen proportional steigt. Schwächere Banden der Spektren bei 3,42 bzw. 3,05 ppm verhalten sich gleich. Es drängt sich daher die Vermutung auf, dass es sich auch hier um die überlagerten Spektren von zwei praktisch unabhängigen Teilstrukturen handelt, deren Konzentrationen dem  $\text{Pd}^{2+}$ - bzw.  $\text{Ni}^{2+}$ -Gehalt der Trinuklearen proportional sind. Da das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vor allem durch die Konformation des Liganden bestimmt wird, ist es naheliegend, die Spektren den Teilstrukturen I und II zuzuschreiben.

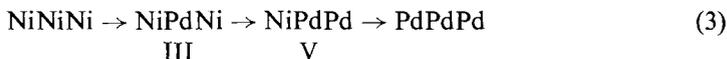


**Diskussion.** – Die Austauschversuche mit radioaktivem Nickel beweisen, dass  $\text{Ni}^{2+}$  in MEA-Komplexen unter den Reaktionsbedingungen ( $\text{H}_2\text{O}$ , 30 Min.,  $70^\circ$ ,  $\text{N}_2$ ) ausgetauscht wird. Es ist daher verständlich, dass es nicht gelingt, mit stabilen  $\text{Ni}^{2+}$ -Isotopen verschieden substituierte trinukleare Komplexe herzustellen. Die in Tab. 2 beschriebenen Reaktionen können leicht verstanden werden, wenn auch  $\text{Pd}^{2+}$  unter denselben Reaktionsbedingungen ausgetauscht werden kann. Als Folge der relativen Labilität der MEA-Komplexe werden in diesen Reaktionen immer die thermodynamisch stabilsten Produkte gebildet. Die Reaktionen in Tab. 2 zeigen, dass die  $\text{Pd}(\text{MEA})$ -Komplexe stabiler sind als die entsprechenden  $\text{Ni}^{2+}$ -Komplexe, d. h. der Austausch

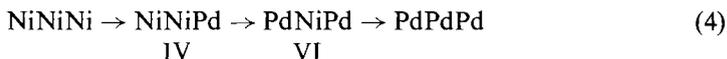


von jedem  $\text{Ni}^{2+}$  durch  $\text{Pd}^{2+}$  führt zu einer Stabilisierung der trinuklearen Verbindung. Die Stabilisierung des Systems ist jedoch nicht dieselbe, ob ein  $\text{Ni}^{2+}$  in der  $\text{N}_2\text{S}_2$ - oder in der  $\text{S}_4$ -Koordinationsphäre durch  $\text{Pd}^{2+}$  ersetzt wird. Unter der Annahme, die Wechselwirkung zwischen benachbarten Metall-Ionen sei klein, muss man die beiden folgenden Möglichkeiten in Betracht ziehen:

i) Die Stabilisierung ist grösser, wenn das  $\text{Ni}^{2+}$  in der zentralen  $\text{S}_4$ -Koordinationsphäre durch  $\text{Pd}^{2+}$  ersetzt wird. Unter diesen Bedingungen läuft der Austausch nach der Reaktionsfolge (3) ab, und  $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  ist in der symmetrischen Form III stabiler,  $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  dagegen in der asymmetrischen Form V.



ii) Die Stabilisierung ist grösser, wenn ein  $\text{Ni}^{2+}$  in der lateralen  $\text{N}_2\text{S}_2$ -Koordinationsphäre durch  $\text{Pd}^{2+}$  ersetzt wird. Unter diesen Bedingungen läuft der Austausch nach Reaktionsfolge (4) ab, und  $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  ist in der asymmetrischen Form IV stabiler,  $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  dagegen in der symmetrischen Form VI.



Die Intensität der Banden in den UV./VIS.- und  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren zeigen eine lineare Abhängigkeit von der  $\text{Pd}^{2+}$ -Konzentration im Bereich der trinuklearen Komplexe, die ein bis drei Palladium-Ionen enthalten. Aus diesem Verhalten kann man schliessen, dass die beiden Nickel-Ionen in  $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$  aus derselben Koordinationsphäre verdrängt werden. Der Austausch muss daher nach der Reaktionsfolge (3) ablaufen. Man kann daher annehmen, dass  $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4^{2+}$  symmetrisch ist (Form III),  $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4^{2+}$  dagegen asymmetrisch (Form V). Dieser Befund kann folgendermassen interpretiert werden:

Die zentrale Koordinationsphäre ( $\text{S}_4$ ) ist weicher als die beiden lateralen ( $\text{N}_2\text{S}_2$ ). Es ist daher zu erwarten, dass die  $\text{S}_4$ -Koordinationsphäre in der stabilsten Form der gemischten trinuklearen Komplexe durch das weichere Metall-Ion  $\text{Pd}^{2+}$  besetzt ist.

### Experimenteller Teil

**Allgemeines.** – Markiertes Nickelchlorid (1 mg in 1 ml verd. Salzsäure,  $^{63}\text{Ni}$  markiert, Aktivität 1 mC) wurde beim *Eidg. Institut für Reaktorforschung* in Würenlingen bezogen. Diese Lösung wurde mit 1 N  $\text{NiCl}_2$  in 0,1 N HCl auf 1 l aufgefüllt und als Stammlösung für alle Austauschversuche verwendet.

Die UV./VIS.-Spektren wurden mit einem *Zeiss DMR 21* Doppelstrahl-Spektrometer (4–50 kK), die NMR.-Spektren (in  $\text{D}_2\text{O}$ , Standard: 3-Trimethylsilyl-propionsäure) auf dem *Varian T 60* des Organisch-chemischen Institutes der Universität Fribourg<sup>2)</sup>, die IR.-Spektren auf einem *Perkin Elmer 457* in KBr aufgenommen. Die Aktivitäten der Komplexe wurden auf dem Szintillationszähler *Picker Nuklear Liqumat 220* des Institutes für physiologische Chemie der Universität Fribourg<sup>3)</sup> bestimmt.

**Analysen.** – Zur Charakterisierung der Komplexe wurde der  $\text{Ni}^{2+}$ - und  $\text{Pd}^{2+}$ -Gehalt bestimmt und deren IR.-Spektren zwischen 4000 und  $300\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Von den wasserlöslichen Kom-

<sup>2)</sup> Wir danken Herrn *K. Brandenberger* für die Aufnahme der  $^1\text{H}$ -NMR.-Spektren.

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn Dr. *A. Jörg*, Institut für physiologische Chemie, Universität Fribourg, für die Hilfe bei der Bestimmung der Aktivitäten.

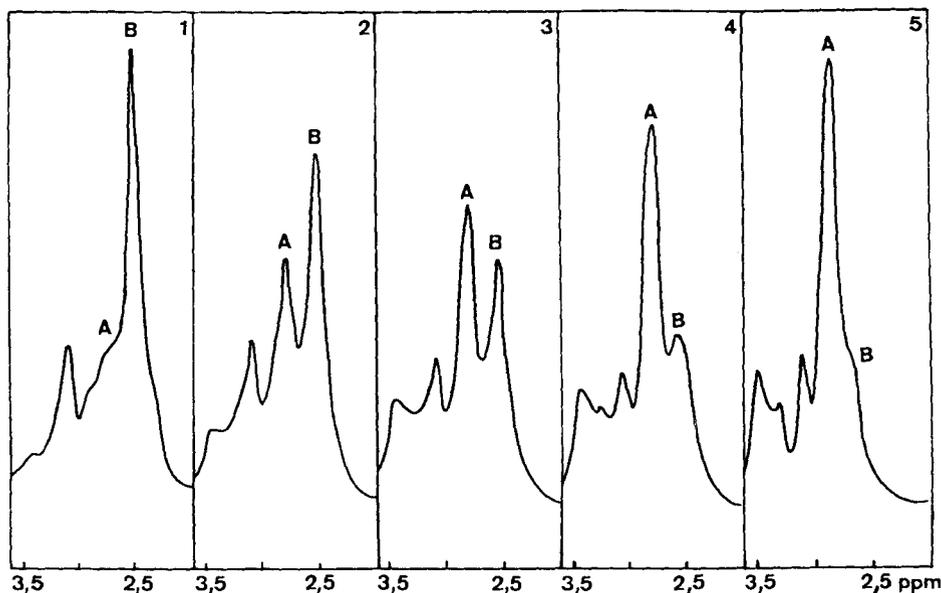


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $\text{Ni}_{3-x}\text{Pd}_x(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$   
 1)  $x=1,0$ ; 2)  $x=1,5$ ; 3)  $x=2,0$ ; 4)  $x=2,5$ ; 5)  $x=3,0$

plexen wurden auch die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen. Zur Kontrolle wurde von je einer Probe der beschriebenen Komplexe eine Elementaranalyse (C, H, N, S) im Organisch-chemischen Mikrolaboratorium der ETHZ (Leitung *W. Manser*) ausgeführt. Die Resultate sind in Tab. 4 zusammengestellt. Zur Metallanalyse wurde die Probe 3mal mit 10 ml Königswasser und einmal mit 10 ml konz. Salzsäure abgeraucht und in wenig verd. Salzsäure aufgenommen.  $\text{Ni}^{2+}$  wurde komplexometrisch mit Murexid als Indikator bestimmt,  $\text{Pd}^{2+}$  kolorimetrisch nach der Methode von *Ayres & Tuffý* [8].

Tabelle 4. *Analysenresultate*

| Komplex  | Prozentuale Zusammensetzung |       |       |       |      |       |       |
|--|-----------------------------|-------|-------|-------|------|-------|-------|
|  |                             | Ni    | Pd    | C     | H    | N     | S     |
| $\text{Ni}(\text{MEA})_2$  | berechnet                   | 27,82 | 0     | 22,77 | 5,73 | 13,28 | a)    |
|  | gefunden                    | 27,30 | 0     | 23,44 | 5,42 | 13,06 | a)    |
| $\text{Pd}(\text{MEA})_2$  | berechnet                   | 0     | 41,20 | 18,55 | 4,76 | 10,82 | a)    |
|  | gefunden                    | 0     | 40,83 | 18,40 | 4,56 | 10,24 | a)    |
| $\text{Ni}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2$   | berechnet                   | 31,81 | 0     | 17,35 | 4,73 | 10,12 | a)    |
|  | gefunden                    | 31,25 | 0     | 17,52 | 4,78 | 10,40 | a)    |
| $\text{Ni}_2\text{Pd}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2^*, 2\text{H}_2\text{O}$           | berechnet                   | 18,74 | 16,77 | 15,12 | 4,44 | 8,82  | 20,18 |
|  | gefunden                    | 19,01 | 17,25 | 15,50 | 4,28 | 9,02  | 18,45 |
| $\text{Ni}_{1,5}\text{Pd}_{1,5}(\text{MEA})_4\text{Cl}_2^*, 2\text{H}_2\text{O}$ | berechnet                   | 13,35 | 24,26 | 14,57 | 4,28 | 8,49  | 19,44 |
|  | gefunden                    | 13,20 | 24,90 | 14,31 | 3,93 | 8,84  | 17,96 |
| $\text{NiPd}_2(\text{MEA})_4\text{Cl}_2^*, 2\text{H}_2\text{O}$                  | berechnet                   | 8,59  | 31,21 | 14,05 | 4,13 | 8,20  | 18,76 |
|  | gefunden                    | 8,55  | 31,20 | 13,35 | 3,67 | 7,84  | 17,64 |
| $\text{Pd}_3(\text{MEA})_4\text{Cl}_2^*, 2\text{H}_2\text{O}$                    | berechnet                   | 0     | 43,75 | 13,13 | 3,86 | 7,66  | 17,53 |
|  | gefunden                    | 0     | 44,62 | 12,76 | 3,51 | 7,55  | 16,20 |

a) Analyse nicht ausgeführt.

**Herstellung der Komplexe.** – Ni(MEA)<sub>2</sub> und Pd(MEA)<sub>2</sub> wurden nach der Vorschrift von *Jicha & Busch* [2] hergestellt. Die Reaktionen in Tab. 2 wurden alle auf dieselbe Weise ausgeführt. Als typisches Beispiel sei die Reaktion 5 beschrieben:

0,717 g (1,3 mmol) Ni<sub>3</sub>(MEA)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> wurden in 20 ml H<sub>2</sub>O suspendiert und 0,636 g (1,95 mmol) K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> in 40 ml H<sub>2</sub>O zugegeben. Das Gemisch wurde 30 Min. bei 70° unter N<sub>2</sub> gerührt. Die entstandene Lösung wurde im Rotationsverdampfer zur Trockene eingedampft und der Rückstand 2mal aus H<sub>2</sub>O/EtOH umkristallisiert.

**Austauschversuche.** – Alle radioaktiv markierten Edukte wurden aus der Ni<sup>2+</sup>-Stammlösung nach [2] hergestellt. Die Reaktionsbedingungen waren dieselben wie bei der Herstellung der trinuklearen Komplexe (30 Min., 70°, N<sub>2</sub>). Um die relative Aktivität der Produkte bestimmen zu können, wurde parallel zu jedem Versuch eine Standardreaktion mit ausschliesslich markierten Edukten durchgeführt. Jeder Austauschversuch wurde mindestens 3mal durchgeführt. Als typisches Beispiel ist der Versuch 1 in Tab. 1 beschrieben:

1,05 g (5 mmol) markiertes Ni(MEA)<sub>2</sub> wurden in 50 ml nichtmarkierter 1 N NiCl<sub>2</sub> (50 mmol) suspendiert und 30 Min. bei 70° unter N<sub>2</sub> heftig gerührt. Die rotbraune Lösung wurde heiss filtriert, um allenfalls nichtumgesetztes Ni(MEA)<sub>2</sub> abzutrennen. Nach Einengen des Filtrates auf 10 ml kristallisierte aus der kalten Lösung Ni<sub>3</sub>(MEA)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> aus.

**Bestimmung der Aktivität.** – Zur Bestimmung der Aktivität wurden 3mal ca. 50 mg Komplex wie zur Analyse aufgeschlossen. Der Rückstand wurde in 1 ml 0,1 N HCl aufgenommen und die Aktivität pro Ni<sup>2+</sup> 3mal bestimmt. 0,1 ml dieser Lösung wurden zu 20 ml *Szintillations-Cocktail* (6,4 g 2, 5-Diphenyloxazol (*Merck*) in 800 ml Toluol und 200 ml 2-Methoxyäthanol (*Fluka*)) gegeben und dessen Aktivität bestimmt. In einer zweiten Probe von 0,1 ml wurde der Ni<sup>2+</sup>-Gehalt komplexometrisch bestimmt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *K. A. Jensen*, Z. anorg. allg. Chemie 252, 227 (1944).
- [2] *D. C. Jicha & D. H. Busch*, Inorg. Chemistry 1, 872/878 (1962).
- [3] *C. W. Schläpfer & K. Nakamoto*, Inorg. chim. Acta 6, 177 (1972).
- [4] *U. A. Jayasooriya & D. B. Powell*, Spectrochim. Acta 30A, 552 (1974).
- [5] *D. H. Busch, J. A. Burke, D. C. Jicha, R. C. Tompson & M. L. Morris*, Adv. Chem. Ser. 37, 125 (1965).
- [6] *R. J. Artz, E. L. Blinn & D. S. Newman*, J. Inorg. Nucl. Chemistry 35, 2831 (1973).
- [7] *C. K. Jørgensen*, Inorg. chim. Acta Rev. 1968, 65.
- [8] *G. H. Ayres & B. L. Tuffy*, Analyt. Chemistry 24, 949 (1952).