

Spektroskopische und magnetische Untersuchungen an einer neuen Nickel(II)—Azido-Komplexverbindung

Von

H. P. Fritzer und K. Torkar

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 12. Juli 1968)

Die elektronischen diffusen Reflexionsspektren bei Raumtemp. zwischen 7,5 und 28 kK und die magnetischen Suszeptibilitäten bei 77°, 195° und 292° K wurden an einem erstmals dargestellten komplexen Nickel-Azid der Zusammensetzung $K_4Ni(N_3)_6$ gemessen. Die Analyse des Absorptionsspektrums auf ligandenfeldtheoretischer Grundlage zeigt eine oktaedrische N_3^- -Umgebung des Ni^{2+} . Aus der Rechnung ergeben sich der Kristallfeldparameter Δ zu 8,3 kK und die Racah-Parameter B zu 0,76 kK und C zu 3,17 kK. Das gegenüber dem „Nur-Spin“-Wert vergrößerte effektive magnetische Moment ist durch die Beimengung von Bahnmomentanteilen des angeregten 3T_2 -Zustandes zum 3A_2 -Grundterm des Ni via Spin—Bahn-Kopplung bedingt. Der große Wert für Δ und die gleichzeitige starke Reduktion der Racah-Parameter sowie der Spin—Bahn-Kopplungskonstanten weisen auf eine Elektronendelokalisierung im Zentralion und Polarisierungseffekte im Liganden hin. Dadurch wird die Überlappung erhöht und der kovalente Bindungsanteil im $[Ni(N_3)_6]^{4-}$ -Molekül verursacht, der wesentlich größer ist als im $[NiF_6]^{4-}$ - und $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ -Molekül.

The electronic diffuse reflectance spectra at ambient temperature between 7,5 and 28 kK of a complex nickel azide prepared for the first time and having the composition $K_4Ni(N_3)_6$ have been measured together with values of the magnetic susceptibility at 77°, 195° and 292° K. By ligand field analysis of the spectrum an octahedral N_3^- -environment around the Ni^{2+} was found. From the calculation the cubic crystal field parameter Δ was determined to be 8,3 kK and the Racah parameters $B = 0,76$ kK and $C = 3,17$ kK. The effective magnetic moment was found to

be larger than the "spin-only" value because of an orbital contribution of the excited 3T_2 state to the 3A_2 ground term of Ni^{2+} via spin-orbit coupling. The large crystal field splitting and the simultaneous large reduction of both the Racah parameters and the spin-orbit coupling constant are pointing at some delocalization among the d-electrons of the central ion and polarization effects within the ligands. Both effects are favorable for increasing overlapping and covalency within the $[Ni(N_3)_6]^{4-}$ -molecule, the latter effect being much larger in the azide than for instance in the $[NiF_6]^{4-}$ - and $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ -molecule.

1. Einleitung

Der Schwerpunkt der Untersuchungen an kristallinen anorganischen Aziden liegt in deren thermischer und photolytischer Sensibilität, die durch den Kristallisationszustand, die Zahl und Art der Gitterfehler der Verbindungen, sowie durch die besondere elektronische Struktur des linearen Azidions N_3^- beeinflusst wird. Dagegen existieren nur wenige Arbeiten über physikalisch-chemische Eigenschaften komplexer Metallazide, welche Übergangsmetallionen der Eisen-Gruppe enthalten, obwohl einige Verbindungen dieses Typs schon lange bekannt sind.

Die ersten Versuche zur Darstellung komplexer Azide bzw. Doppelsalze des Typs $Co(N_3)_2 \cdot KN_3$ und $Co(N_3)_2 \cdot NH_4N_3$, stammen von *Curtius* und *Rissom*¹, die auch die Beobachtung machten, daß diese Verbindungen im Gegensatz zu den komplexen Metallchloriden wasserfrei kristallisieren. Cr(III)- und Co(III)-Komplexe, die gleichzeitig NH_3 und N_3^- als Liganden enthalten, wurden von *Linhard* und Mitarb.² präpariert und auf die Lichtabsorption untersucht. Über Azidokomplexe in nichtwäßrigen Lösungsmitteln haben *Gutmann* und Mitarb.³ berichtet.

Die erste genauere Untersuchung eines Azidokomplexes stammt von *Cotton* und *Goodgame*⁴, die mit magnetischen und optischen Methoden die Koordination des Kobaltions im Tetraphenylarsonium-tetraazidokobaltat(II) bestimmten.

Schließlich liegen Untersuchungen von *Beck* und Mitarb.⁵ über Darstellung, IR- und Elektronenspektren von Azido-Metallkomplexen mit großvolumigen, metallorganischen Kationen vor.

In der vorliegenden Abhandlung wird über Messungen des diffusen Reflexionsspektrums und der magnetischen Suszeptibilität an einem erstmals dargestellten Nickel(II)-Azidokomplex der Bruttozusammensetzung $4 KN_3 \cdot Ni(N_3)_2$ berichtet. Die Interpretation der Messungen mittels des

¹ *Th. Curtius* und *J. Rissom*, J. prakt. Chem. **58**, 261 (1898).

² *M. Linhard*, *H. Siebert* und *M. Weigel*, Z. anorg. allgem. Chem. **278**, 287 (1955).

³ *V. Gutmann* und *O. Leitmann*, Mh. Chem. **97**, 926 (1966).

⁴ *F. A. Cotton* und *M. Goodgame*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1777 (1961).

⁵ *W. Beck*, *W. P. Fehlhammer*, *P. Pöllmann*, *E. Schierer* und *K. Feldl*, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).

Modelles der Ligandenfeldtheorie⁶ ermöglicht Aussagen über die Stärke des Potentialfeldes am Ort des Übergangsmetallions und die Stellung des N_3^- -Ions relativ zu der anderer Liganden. Diese Resultate können weiters zur Charakterisierung der Ni— N_3 -Bindung im Hinblick auf kovalente Anteile verwendet werden.

2. Experimentelles

2.1. Präparate

Zur Herstellung anorganischer komplexer Azide in wäßriger Phase ist ein großer Überschuß an N_3^- -Ionen notwendig. Dazu wird $HN_3(g)$, welches aus NaN_3 und $H_2SO_4(aq)$ in einem Generator⁷ entwickelt wird, bei Raumtemp. zusammen mit feuchter Luft in die Hydroxid- oder Carbonatlösungen der interessierenden Kationen eingeleitet. Diese Methodik ist gefahrlos und zur Herstellung großer Azidmengen gut geeignet.

Als Nickelkomponente wurde ein basisches Carbonat (Merck) gewählt, in dessen Aufschlammung solange HN_3 eingeleitet wurde, bis die Ni-Konzentration in der Lösung etwa $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ betrug (pH-Wert 6—7). Nach Abfiltrieren wurde die Ni-Azid-Lösung in eine halbgesätt. KN_3 -Lösung (etwa 25 g auf 100 g H_2O) eingegossen. Das Molverhältnis K : Ni war 10 : 1. Die klare, gelblich-gefärbte Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation im Kryostaten abgekühlt und hierauf bei Raumtemp. 12 Stdn. aufbewahrt. Der gelb-grüne feinkristalline Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst mit Eiswasser und dann mit kaltem Äthanol gewaschen und im Vak. über P_2O_5 getrocknet. Die Substanz war schlagunempfindlich, verpuffte aber lebhaft in der Bunsenflamme.

Für die optischen Untersuchungen wurden als Vergleichssubstanzen MgO (Merck), $NiSO_4 \cdot 7 H_2O$ (Merck), $KZnF_3$ ⁸ sowie $KNi_{0,3}Zn_{0,7}F_3$ ⁸ verwendet. KN_3 wurde aus KOH-Lösung im Generator hergestellt.

Analyse. Kalium wurde gravimetrisch mit Kalignost durch Fällung in schwach alkalischer Lösung bestimmt⁹, Nickel titrimetrisch mit Komplexon¹⁰. Azidion wurde durch Zersetzen der Verbindung mit verd. H_2SO_4 , Destillation und Rücktitration mit Normal-Lauge bestimmt, wobei KN_3 als Standard diente. Ber. für $K_4Ni(N_3)_6$: K 33,45; Ni 12,55; N_3 54,00%. Gef. K 33,3% (Mittelwert aus 4 Bestimmungen); Ni 12,80% (Mittelwert aus 8 Bestimmungen); N_3 54,5% (Mittelwert aus 4 Bestimmungen).

Die röntgenographische Untersuchung (*Guinier-Verfahren*) ergab die Abwesenheit von KN_3 -Reflexen.

2.2 Untersuchungsverfahren

Magnetische Messungen. Die magnetische Suszeptibilität wurde bei verschiedenen Temperaturen nach der *Gouy-Methode* gemessen. Einzelheiten über die Eichung und Meßmethodik sind bei *Heinl*¹¹ beschrieben.

⁶ H. L. Schläfer und G. Gliemann, Einführung in die Ligandenfeldtheorie, Frankfurt 1967.

⁷ B. Kolbesen, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz, 1967.

⁸ D. M. Adams und J. B. Raynor, Adv. Pract. Inorg. Chem., Wiley, 1965.

⁹ Merck-Druckschrift „Kalignost“, Darmstadt.

¹⁰ Merck, „Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex“, 3. Aufl., Darmstadt.

¹¹ B. Heinl, Diplomarbeit, Technische Hochschule Graz, 1968.

Spektroskopische Messungen. Die elektronischen Spektren wurden mit dem Spektralphotometer Beckman-DU aufgenommen. Für die diffuse Reflexionstechnik¹², welche bei feinkristallinen Substanzen Verwendung findet, wurde ein spezieller Probenhalter konstruiert, der die Messung des Spektrums einer Substanz relativ zu dem eines Standards im Bereich von 1400 bis 300 nm unter definierten Bedingungen (Vakuum, Inertgas, Trocknungsmittel) ermöglicht.

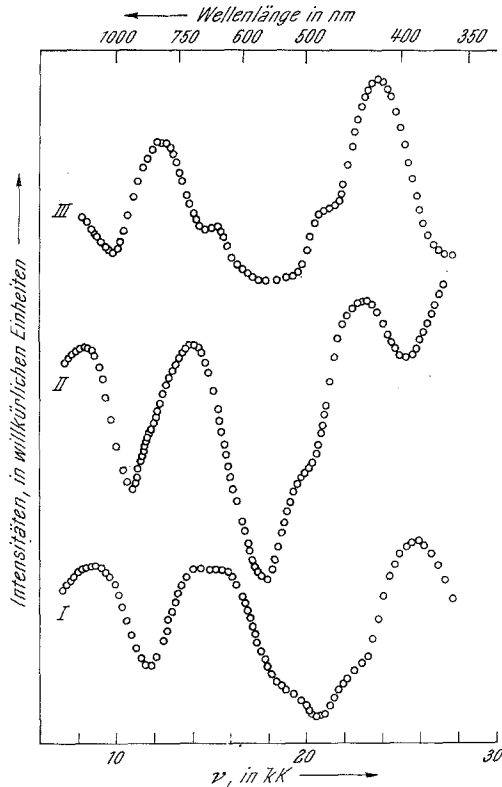


Abb. 1. Diffuse Reflexionsspektren von
 I. $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ vs. MgO (Standard)
 II. $\text{K}_4\text{Ni}(\text{N}_3)_6$ vs. KN_3
 III. $\text{KNi}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{F}_3$ vs. KZnF_3

3. Ergebnisse

3.1. Optische Messungen

Die Mittelwerte der mehrere Male vermessenen Reflexionsspektren sind in Abb. 1 aufgetragen. $\text{K}_4\text{Ni}(\text{N}_3)_6$ ist gegen KN_3 als Reflexionsstandard vermessen (Kurve II). Die zu Vergleichszwecken für die Aus-

¹² G. Kortüm und D. Ölkrug, Naturwissensch. **53**, 600 (1966).

wertung des komplexen Azides herangezogenen Verbindungen sind $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (Standard MgO) in Kurve I und $\text{KNi}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{F}_3$ (Standard KZnF_3) in Kurve III. Es ist ein Charakteristikum der Reflexionsspektren, daß die energetischen Lagen der Banden (in Abb. 1: 1 Kilo-Kayser = 1 kK = 1000 cm^{-1}) identisch sind mit denen aus Absorptionsmessungen, daß aber den Intensitäten meist nur relative Bedeutung zukommt, weil diese außer von der Konzentration des farbgebenden Stoffes u. a. von der Oberflächenbeschaffenheit, der Korngröße der Substanz und den verwendeten Standardsubstanzen abhängen. Die Intensitäten in Abb. 1 haben daher nur relative Bedeutung und die Spektren sind der Übersichtlichkeit halber getrennt wiedergegeben.

Das Spektrum des komplexen Azides zeigt auffallende Ähnlichkeit mit den Spektren des Hydrates und des komplexen Fluorides, welche die oktaedrische Umgebung des Ni^{2+} -Ions gemeinsam haben, wie durch *Jørgensen* und *Bostrup*¹³ für $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ und von *Knox*, *Shulman* und *Sugano*¹⁴ für Ni-dotierte komplexe Fluoride mit Perowskitstruktur gezeigt wurde. Somit sind die Azid-Banden bei 8,3 kK, 14,0 und 23,2 kK spin-erlaubte $d-d$ -Übergänge, während die sehr schwache Schulter bei etwa 12 kK und die Schulter bei 20 kK spin-verbotenen Übergängen entsprechen dürften.

3.2. Magnetische Messungen

Die nach der Relativmethode erhaltenen molaren magnetischen Suszeptilitäten χ , welche im Arbeitsbereich des Magneten ($H_{\text{max}} = 5,2 \text{ kOe}$) feldstärkenunabhängig waren, sind

$$\begin{aligned} \text{für } 291,7^\circ \text{ K } \chi &= 4,20 \cdot 10^{-3} \text{ CGS-Einheiten pro Mol,} \\ \text{für } 195,2^\circ \text{ K } \chi &= 6,23 \cdot 10^{-3} \text{ CGS-Einheiten pro Mol, und} \\ \text{für } 77,4^\circ \text{ K } \chi &= 16,70 \cdot 10^{-3} \text{ CGS-Einheiten pro Mol.} \end{aligned}$$

Zur Berechnung des effektiven magnetischen Momentes müssen folgende Korrekturen an den gemessenen χ -Werten angebracht werden:

1. Diamagnetischer Anteil der Ionen,
2. Van Vleckscher temperaturunabhängiger Paramagnetismus.

Diese bewirken konstante Beiträge zu χ , wodurch der rein paramagnetische Anteil vergrößert oder verkleinert werden kann. Die diamagnetische Korrektur beträgt $-132 \cdot 10^{-6}$, wobei für K^+ und Ni^{2+} $-14,8 \cdot 10^{-6}$ bzw. $-12,0 \cdot 10^{-6}$ verwendet wurden¹⁵. Zur N_3^- -Korrektur

¹³ C. K. Jørgensen und O. Bostrup, Acta Chem. Scand. **11**, 1223 (1957).

¹⁴ K. Knox, R. G. Shulman und S. Sugano, Physic. Rev. **130**, 512 (1963).

¹⁵ J. Deltour, J. Physic. Chem. Solids **28**, 2629 (1967); P. Selwood, Magnetochemistry, Interscience, 1956.

diente der Wert für KN_3 von $-25 \cdot 10^{-6}$ von King und Mitarb.¹⁶ Der temperaturunabhängige Paramagnetismus¹⁷ (TIP), der von einem Störungseffekt 2. Ordnung zwischen dem 3A_2 - und dem 3T_2 -Term herrührt, kann nach der Beziehung $\chi_{TIP} = 2,09/\Delta$ berechnet werden, wobei Δ der Abstand zwischen dem Grundzustand 3A_2 und dem ersten angeregten Zustand 3T_2 in cm^{-1} ist. Für das komplexe Azid ist $\chi_{TIP} = 0,25 \cdot 10^{-3}$.

Unter Berücksichtigung dieser Korrekturen erhält man für das Curie—Weiss-Gesetz $\chi_T = C(T - \theta)$ eine Gerade mit der Curie-Konstanten $C = 1,183$ und der Weiss-Korrektur $\theta = +2^\circ \text{K}$.

Das effektive magnetische Moment μ_{eff} (in Bohr-Magnetonen μ_B) errechnet sich nach der Beziehung $\mu_{\text{eff}} = 2,84 \cdot C^{1/2}$ zu $3,09 \mu_B$, wobei die Unsicherheit $\pm 2\%$ beträgt.

4. Bestimmung der optischen Parameter

Die strukturelle Ähnlichkeit der Reflexionsspektren der drei Verbindungen (s. Abb. 1) untereinander legt die Annahme nahe, daß die Koordination der Azidionen im Ni-Azido-Komplex ebenfalls oktaedrisch ist.

Die Art und Größe der Aufspaltung im Kristallfeld (innerkristalliner Starkeffekt) hängt im Falle eines wenig gestörten Koordinationsoktaeders um das Übergangsmetall-Ion von der „Stärke“ des Kristallfeldes ab, die durch den Parameter $10 Dq$ bzw. Δ , charakterisiert wird und weiters von den Parametern der interelektronischen Wechselwirkung (Bezeichnung nach Racah B und C , nach Slater F_2 und F_4) sowie der Spin—Bahn-Kopplungskonstanten λ . Für Messungen an Pulvern bei Raumtemp. ist in erster Näherung der Einfluß von λ auf die Energieniveaus wegen der Breite der Banden zu vernachlässigen. Wir werden bei der Diskussion der magnetischen Messungen auf eine qualitative Abschätzung von λ zurückkommen.

Ni^{2+} (Elektronenkonfiguration d^8) hat nach der Methode der mittleren Kopplung den Grundzustand 3A_2 aus der Konfiguration $t_{2g}^6 e_g^2$. Die angeregten Konfigurationen führen zu den Triplett-Termen 3T_2 , a^3T_1 und b^3T_1 sowie den Singlett-Termen a, b^1E , a, b^1A_1 , a, b^1T_2 und 1T_1 . Der allen Termen im Oktaederfeld zukommende Index g ist hier weggelassen. Die vollständige Lösung ist durch die Energiematrizen von Tanabe und Sugano^{18, 19} gegeben. Für die Triplett-Terme lauten diese:

¹⁶ G. B. King, B. S. Miller, F. F. Carlson und R. C. McMillan, J. Chem. Physics **35**, 1442 (1961).

¹⁷ C. Kittel, Introd. to Solid State Physics, 3rd ed., Wiley, 1967.

¹⁸ Y. Tanabe und S. Sugano, J. Physic. Soc. Japan **9**, 766 (1954).

¹⁹ D. S. McClure, Electronic Spectra of Molec. and Ions in Solids, Solid State Reprint, Academic Press, 1959.

$$\begin{array}{l}
 {}^3A_2: \quad \left| \begin{array}{c} -\Delta - 8B \\ -8B \end{array} \right| \\
 {}^3T_2: \quad \left| \begin{array}{c} -8B \end{array} \right| \\
 a,b{}^3T_1: \quad \left| \begin{array}{cc} \Delta - 5B & 6B \\ 6B & 4B \end{array} \right|.
 \end{array}$$

Wir setzen willkürlich die Energie des Grundzustandes Null und erhalten dann nach Umformung obiger Matrizen folgende Energiegleichungen:

$$\begin{array}{l}
 {}^3A_2: \quad 0 \\
 {}^3T_2: \quad \Delta \\
 a{}^3T_1: \quad \frac{3}{2}\Delta + \frac{15}{2}B - \frac{1}{2}\{(\Delta - 9B)^2 + 144B^2\}^{1/2} \\
 b{}^3T_1: \quad \frac{3}{2}\Delta + \frac{15}{2}B + \frac{1}{2}\{(\Delta - 9B)^2 + 144B^2\}^{1/2}.
 \end{array}$$

Somit sind drei spin-erlaubte Übergänge im Absorptionsspektrum eines Oktaeder-Komplexes zu erwarten. Die Energiegleichungen enthalten die beiden Parameter Δ und B , wobei Δ direkt aus dem Bandenmaximum des ersten Überganges ${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2 = \Delta = 8,3$ kK aus Abb. 1 (Kurve II) erhalten wird. B wird aus der Differenz der Energien der beiden 3T_1 -Terme berechnet. Für das Azid erhält man $B = 0,76$ kK. Dazu ist zu bemerken, daß die dritte Bande wesentlich empfindlicher ist gegenüber einer Veränderung des B -Wertes als die zweite Bande.

Der *Racah*-Parameter C wird aus den spin-verbotenen Übergängen ${}^3A_2 \rightarrow a, b{}^1E_1$, bzw. ${}^3A_2 \rightarrow a, b{}^1T_2$ berechnet, wenn deren Intensität ausreicht. Beim Azid zeigt das Spektrum eine Schulter bei 20,0 kK, während die strukturähnlichen Spektren des Ni-aquo-Komplexes eine Schulter bei 22 kK und des Ni-fluoro-Komplexes eine bei 21 kK zeigen. Unter der Annahme, daß dieser Übergang der Energiedifferenz ${}^3A_2 \rightarrow a{}^1T_2$ entspricht, gilt folgende Energiegleichung für den $a{}^1T_2$ -Term:

$$\Delta E = \frac{3}{2}\Delta + \frac{17}{2}B + 2C - \frac{1}{2}\{(B + \Delta)^2 + 48B^2\}^{1/2}.$$

Daraus ergibt sich mit obigen Werten der Wert $C = 3,17$ kK. Die Frage, ob die sehr schwache Schulter des Ni-azido-Komplexes dem anderen bei Ni(II)-Verbindungen auftretenden Übergang ${}^3A_2 \rightarrow a{}^1E_1$ entspricht, kann jetzt durch Auswerten der entsprechenden Energiegleichung

$$\Delta E = \Delta + \frac{17}{2}B + 2C - \frac{1}{2}\{(B + \Delta)^2 + 48B^2\}^{1/2}$$

entschieden werden. Man erhält für $\Delta E = 12,0$ kK, also in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse über die Zuordnung der Banden zusammengestellt.

Tabelle 1. Vergleich von Experiment und Rechnung am optischen Spektrum des $K_4Ni(N_3)_6$ mit $\Delta = 8,30$ kK, $B = 0,76$ kK und $C = 3,17$ kK

Übergang	Rechnung (kK)	Experiment (kK)
${}^3A_2 \rightarrow {}^3T_2$	8,30	8,30
${}^a{}^3T_1$	13,52	14,0
${}^b{}^3T_1$	22,78	23,2
${}^a{}^1E_1$	12,02	~ 12,0
${}^a{}^1T_2$	20,00	20,0

5. Diskussion

Die optischen Parameter des $K_4Ni(N_3)_6$ sind wegen des großen Wertes des Kristallfeldparameters Δ und des niederen Wertes des *Racah*-Parameters B bemerkenswert im Hinblick auf die Stellung des N_3^- -Ions und der Metall—Azid-Bindung innerhalb der oktaedrisch koordinierten Ni(II)-Verbindungen (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. Optische Parameter einiger Ni(II)-Verbindungen. Δ und B in kK, nephelauxetisches Verhältnis $\beta = B/B^0$, mit $B^0 = 1,04$ kK für $Ni^{2+}(g)$ ²⁰

Verbindung	Δ	B	β	Lit.
RbNiBr ₃	7,0	0,77	0,74	13
RbNiCl ₃	7,2	0,78	0,75	13
K(Ni, Zn)F ₃	7,3	0,96	0,92	14
NiSO ₄ · 7 H ₂ O	8,5	0,99	0,95	13
$K_4Ni(N_3)_6$	8,3	0,76	0,73	diese Arbeit

Vom Standpunkt der elementaren elektrostatischen Theorie, in der für oktaedrische Koordinationspolyeder nur Δ zur Klassifizierung herangezogen wird (spektrochemische Serie), wäre N_3^- ein starker Ligand ähnlich H_2O , ein Ergebnis, welches der chemischen Erfahrung widerspricht. Der gegenüber dem gasförmigen Ni^{2+} -Ion um 27% (0,76 gegen 1,04 kK) verminderte *Racah*-Parameter B deutet aber gerade auf eine geringere interelektronische Wechselwirkung der d^8 -Konfiguration im Azido-Komplex hin. Danach verhält sich Azid als Pseudohalogenid mit einem

²⁰ A. D. Liehr, J. Physic. Chem. 67, 1314 (1963).

nephelauxetischen Verhältnis β^{21} gleich dem von Bromid und Chlorid (Tab. 2) und verhält sich daher als Ligand, der zur Kovalenz und damit zur $[\text{Ni}(\text{N}_3)_6]^{4-}$ -Bildung als strukturelle Einheit beiträgt.

Der kovalente Anteil dürfte durch die leichte Polarisierbarkeit des Elektronensystems des N_3^- zum Ni^{2+} zustande kommen, wodurch die Überlappungsmöglichkeit (Ausdehnen der Elektronenwolken von Zentralion und Liganden) erhöht wird, was sich im relativ kleinen Wert für β zu erkennen gibt. Durch den Polarisierungseffekt fühlen die d-Elektronen einen stärker negativ geladenen Liganden und daher ist der Aufspaltungsparameter Δ vergrößert²².

Ein weiterer Hinweis auf eine Elektronendelokalisierung ergibt sich aus den magnetischen Messungen. Das für Ni^{2+} im Komplex gefundene magnetische Moment von $3,09 \mu_B$ liegt beträchtlich über dem „Nur-Spin“-Wert von $2,83 \mu_B$, der für den A_2 -Grundzustand zu erwarten ist. Dies läßt sich sofort aus einer einfachen gruppentheoretischen Überlegung ableiten: Die Komponenten des Bahndrehimpuls-Operators L_x , L_y und L_z transformieren sich nach der irreduziblen Darstellung T_1 der Oktaedergruppe²³. Das direkte Produkt $A_2 \times T_1 \times A_2$ enthält nach der Zerlegung nicht die totalsymmetrische Darstellung A_1 , so daß das Matrixelement $\langle \Psi_{A_2} | L | \Psi_{A_2} \rangle$ Null ist²⁴ und kein Beitrag vom Bahnmoment des Grundzustandes auftritt. Dieser ist wegen $kT \ll \Delta$ praktisch allein für das magnetische Verhalten verantwortlich.

Andererseits ist aber der Zahlenwert des magnetischen Wertes ein Hinweis, daß die Unterdrückung (quenching) des Bahnmomentes durch das Ligandenfeld der Azid-Ionen unvollständig ist. Die wesentlichen Ursachen für diese Abweichung sind der Einfluß der Spin—Bahn-Kopplung, der *Van Vleck*sche Paramagnetismus¹⁷ (*TIP*, ein *Zeeman*-Effekt zweiter Ordnung) und Abweichungen von kubischer Mittelsymmetrie. Wegen der Größe der Spin—Bahn-Kopplungskonstanten des Ni^{2+} ($\lambda_0 = -315 \text{ cm}^{-1}$)²⁵ ist die LS-Kopplung im allgemeinen der dominierende Faktor²⁶. Dadurch wird eine weitere Aufspaltung der Kristallfeld-Terme $2^S + 1 \Gamma$ oder zumindest eine Modifizierung des Symmetrieverhaltens nicht aufspaltender Terme bewirkt, die nach den irreduziblen Darstellungen der Spinorgruppe des Oktaeders klassifiziert werden. Die hier ausschließlich interessieren-

²¹ C. K. Jørgensen, *Absorption Spectra and Chemical Bonding*, Pergamon, 1964.

²² G. Blasse, *J. appl. Physics* **36**, 879 (1965).

²³ H. H. Jaffe und M. Orchin, *Theory and Applic. of Ultraviolet Spectra*, Wiley, 1964.

²⁴ V. Heine, *Group Theory in Quantum Mech.*, Pergamon, 1964.

²⁵ T. M. Dunn, *Trans. Faraday Soc.* **57**, 1441 (1961).

²⁶ R. Schlapp und W. G. Penney, *Physic. Rev.* **42**, 666 (1932).

den Triplett-Zustände transformieren sich wie $D^{(1)}$ der Kugeldrehgruppe, d. i. gleich T_1 in O_h ²⁷, im Hinblick auf den Spin (für Ni^{2+} ist $S = 1$).

Die Zerlegung der direkten Produkte aus Bahn- und Spin-Zuständen ergibt:

$$D^{(1)} \times A_2 = T_2,$$

$$D^{(1)} \times T_2 = A_2 + E + T_1 + T_2,$$

$$D^{(1)} \times T_1 = A_1 + E + T_1 + T_2.$$

Während der Grundzustand durch die Spin—Bahn-Kopplung nicht aufspaltet, sondern dreifach-entartet erhalten bleibt, werden die angeregten Zustände stark beeinflusst. Wesentlich ist, daß der Term T_2 auch in den ersten angeregten Zuständen vorkommt. Durch Term-Wechselwirkung über den Operator der LS-Kopplung ($\lambda \widehat{L}\widehat{S}$) ergibt sich ein Bahnbeitrag, weil das direkte Produkt $T_2 \times T_1 \times T_2$ die totalsymmetrische Darstellung A_1 enthält, und das magnetische Moment lautet nun²⁸:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \left(1 - 4 \frac{\lambda}{\Delta} \right),$$

wobei λ die Spin—Bahn-Kopplungskonstante des Ni^{2+} im Komplex mit kubischer Mikrosymmetrie bedeutet. Im Azido-Komplex ist $\lambda = -190 \text{ cm}^{-1}$. Das Verhältnis λ/λ_0 ist ein qualitatives Maß für kovalente Bindungsanteile (*Owen*²⁹). Je kleiner dieses ist, desto mehr sind wegen der radialen Abhängigkeit des λ die d -Elektronen delokalisiert und/oder der Ladungsübergang von den Liganden zum Übergangsmetall-Ion ist begünstigt. Im $[Ni(N_3)_6]^{4-}$ -Komplex ist daher wegen $\lambda/\lambda_0 \sim 0,6$ der kovalente Bindungsanteil wesentlich größer als im $[NiF_6]^{4-}$ -Komplex³⁰ und $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ -Komplex²⁹ mit je $\sim 0,9$.

²⁷ *H. Bethe*, Ann. Physik **3**, 133 (1929).

²⁸ *B. N. Figgis*, *J. Lewis*, *R. S. Nyholm* und *R. D. Peacock*, Disc. Faraday Soc. **26**, 103 (1958).

²⁹ *J. Owen*, Proc. Roy. Soc. A **227**, 183 (1955).

³⁰ *S. Sugano* und *R. G. Shulman*, Physic. Rev. **130**, 517 (1963).