

Komplexe von drei- und vierwertigem Nickel mit Stickstoffliganden

Von

K. R. Manolov und B. M. Angelov

Aus dem Institut für Lebensmittelindustrie,
Lehrstuhl für anorganische Chemie, Plovdiv, Bulgarien

(Eingegangen am 9. November 1970)

Complexes of Tri- and Tetravalent Nickel with Nitrogen Ligands

The complexes $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_4]$ (with benzamidoxime) and $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_3)_3]$ (with serine) containing Ni^{4+} and Ni^{3+} , resp., as central ions were synthesized and studied analytically and magnetometrically. The tetrabenzamidoximatonickel(IV) is diamagnetic and absorbs at $\lambda = 490$ nm with a molar extinction coefficient $\epsilon = 3000$. The triserinonickel(III) is paramagnetic with $\mu_{\text{eff}} = 1.71 \pm 0.03 [\mu_B]$ and absorbs at $\lambda = 536$ nm with $\epsilon = 1300$.

Die Ni^{4+} und Ni^{3+} als Zentralion enthaltenden Komplexe $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_4]$ und $[\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_3)_3]$ wurden hergestellt und analytisch und magnetometrisch untersucht. Das Tetrabenzamidoximatonickel(IV) ist diamagnetisch und absorbiert bei $\lambda = 490$ nm mit einem molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 3000$. Das Triserinonickel(III) ist paramagnetisch mit $\mu_{\text{eff}} = 1.71 \pm 0.03 [\mu_B]$ und absorbiert bei $\lambda = 536$ nm mit $\epsilon = 1300$.

Das drei- und vierwertige Nickel bildet stabile Verbindungen nur, wenn es komplex gebunden ist. Bisher sind solche Verbindungen ungenügend untersucht worden.

Das Verhalten der Ni^{2+} -Komplexe gegen Oxidationsmittel ist ähnlich dem der Co^{2+} -Komplexe. Einige Ni^{2+} -Komplexe sind leicht mit H_2O_2 oder unter Luftdurchblasen zu Ni^{3+} oder Ni^{4+} oxidierbar^{1, 2}. Einige von diesen Verbindungen sind nur in Lösung stabil, andere wurden aber in festem Zustand erhalten³⁻⁵.

¹ B. Kuraš, Chem. listy **52**, 975 (1958); Coll. Czech. Chem. Commun. **24**, 1720 (1959).

² K. Manolov und A. Kozhukharova, Mh. Chem. **101**, 712 (1970).

³ L. F. Warren und F. M. Hawthorne, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 470 (1967).

⁴ D. E. Hyatt, J. L. Little, J. T. Moran, F. R. Scholer und L. J. Todd, J. Amer. Chem. Soc. 3342 (1967).

⁵ C. C. Addison und B. G. Ward, Chem. Commun. **1966**, Nr. 22, 819.

Der Komplex des Ni^{2+} mit Benzamidoxim (*Bz*) kann leicht mit H_2O_2 zum Ni^{2+} -Komplex oxidiert werden. Die entstandene Verbindung bildet dunkelrote nadelförmige Kristalle, löslich in Alkohol. Die Lösung wird mit Serin (*SerH*) gefällt und gibt einen wasserunlöslichen dunkelvioletten Niederschlag, der Ni^{3+} als Zentralion enthält.

Experimenteller Teil

1.842 g $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NOH})\text{NH}_2$ (*Bz*) und 0.984 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ wurden in 50 cm³ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ gelöst. Zu der olivgrünen Lösung wurde tropfenweise 1.00 cm³ 30proz. H_2O_2 beigelegt; die Farbe ändert sich in hellviolett. Durch die Lösung wurde 30 Min. Luft durchgeblasen, danach wurden noch 4.00 cm³ 30proz. H_2O_2 tropfenweise zugefügt und die Lösung weitere 24 Stdn. stehengelassen. Die entstandenen seidenglänzenden dunkelroten Nadelchen wurden über ein Glasfilter abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet.

1.289 g Serin wurden in 50 cm³ Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wurden unter Umrühren 25 cm³ einer alkohol. Lösung von $[\text{Ni}(\text{Bz})_4]$ [hergestellt aus 0.8 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durch Oxydation, wie oben beschrieben, Eindampfen der Lösung und Auflösen in 25 cm³ Äthanol] beigegeben; danach wurden noch 25 cm³ H_2O zugefügt, denn Serin ist unlöslich in Alkohol.

Der feinkristalline dunkelvioletten Niederschlag wurde über ein Glasfilter abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet.

Die beiden Verbindungen wurden analytisch, spektrophotometrisch und magnetometrisch untersucht.

Die sichtbaren Spektren wurden mit einem SF-10 Spektrometer, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer registriert. Die magnetischen Messungen wurden nach der relativen Methode von *Faraday* durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Da das Benzamidoxim in der Wärme schwach reduzierend wirkt, mußte zuerst nachgewiesen werden, daß die Oxidation nur das Nickel und nicht den Liganden angegriffen hat. Die IR-Spektren des $[\text{Ni}(\text{Bz})_4]$ und des freien Benzamidoxims zeigen näherungsweise gleiche Absorptionsbanden. Die wichtigsten sind in der Tab. 1 dargestellt.

Tabelle 1. IR-Absorptionsbanden von Benzamidoxim und $[\text{Ni}(\text{Bz})_4]$, cm^{-1}

<i>Bz</i>	506 m	658 m	691 s	772 m	925 s	1167 w	1590 m	1650 s
$[\text{Ni}(\text{Bz})_4]$	506 m	652 m	691 vs	764 m	922 s	1160 vs	1594 m	1641 m

Daraus ist zu schließen, daß bei den Versuchen nur das Nickel oxidiert wird.

Die Analysen ergaben die Formel $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O})_4]$.

	Ni	C	H	N
gefunden, %	9.68	55.72	4.40	18.80
berechnet, %	9.80	56.00	4.66	18.66

Die Kristalle lösen sich gut in Wasser und in Alkoholen (C_1 — C_5), sind aber in Benzol, Äther, CHCl_3 u. a. unlöslich. Der freie Ligand verhält sich gegen dieselben Lösungsmittel ähnlich.

Die Lösungen des Komplexes sind rot; alkoholische sind stabil, während die wäßrigen in einigen Minuten farblos werden. Das ist zu erklären mit der Instabilität freier Ni^{4+} -Ionen in der Lösung. In der Lösung verläuft eine Dissoziation des Komplexes, die wahrscheinlich nicht stufenweise vor sich geht.

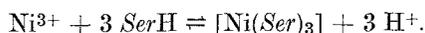


Die Ionen werden sogleich reduziert (vermutlich von Benzamidoxim) zu Ni^{3+} und danach zu Ni^{2+} . Da diese Reduktion das obige Gleichgewicht stört, verläuft die Dissoziation völlig nach rechts, bis die Lösung farblos wird.

Die magnetischen Messungen zeigten, daß $[\text{Ni}(\text{Bz})_4]$ diamagnetisch ist. Das Ergebnis stimmt mit den theoretischen Voraussetzungen überein, da es sich hier um einen d^6 -Komplex handelt. In diesem Fall wirkt das Benzamidoxim als ein einbindiger Ligand. Die Bindung entsteht zwischen dem Sauerstoffatom und dem Metallion, das zwei unbesetzte d -Orbitale besitzt. Da die Koordinationszahl 4 ist, entstehen wahrscheinlich vier d^2sp -Hybridorbitale.

Das Spektrum zeigt im sichtbaren Bereich nur eine asymmetrische Absorptionsbande, die ein Maximum bei $\lambda = 496 \text{ nm}$ hat. Das stimmt auch mit der Term aufspaltung der d^6 -Komplexe überein, die einen 5fach entarteten D-Grundterm haben. Der molare Extinktionskoeffizient ist $\epsilon = 3000$ bei $\lambda = 490 \text{ nm}$.

In Lösung bildet Ni^{2+} mit Serin nur zwei Komplexe, deren Zusammensetzung 1 : 1 und 1 : 2 ist⁶. Wenn aber eine $[\text{Ni}(\text{Bz})_4]$ enthaltende Lösung mit Serin gefällt wird, erscheint ein wasserunlöslicher Niederschlag, dessen Zusammensetzung dem Komplex 1 : 3 entspricht. Es ist leicht zu erklären, wie diese Verbindung entstanden ist, wenn man die Neigung des Ni^{4+} , sich leicht in wäßriger Lösung bis Ni^{3+} und Ni^{2+} reduzieren zu lassen, berücksichtigt. Wie schon gesagt, beginnt in wäßriger Lösung eine Umwandlung des Ni^{4+} zu Ni^{3+} . In Anwesenheit von Serin bildet sich sogleich der 1 : 3-Komplex nach der Gleichung



⁶ J. E. Letter und J. E. Bauman, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 437 (1970).

Die Analysen bestätigten die Formel $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_3)_3$; gef. 15.93% Ni, ber. 15.83% Ni.

Die dunkelbläulichvioletten Kristalle lösen sich leicht in Alkoholen (C_1 — C_5), sind aber unlöslich in Wasser und in unpolaren Lösungsmitteln, wie Benzol, Toluol u. a. Die Färbung der Lösung verblaßt allmählich wegen der Instabilität des freien Ions Ni^{3+} .

Die magnetischen Messungen ergaben für $\text{Ni}(\text{Ser})_3$ im Temperaturbereich 290 — 360°K $\mu_{\text{eff}} = 1.71 \pm 0.03 [\mu_B]$ (die Konstante von *Weiss* war $\theta = -137^\circ \text{K}$). Die magnetische Suszeptibilität folgt nicht dem Gesetz von *Curie—Weiss* im Temperaturbereich 360 — 420°K .

Die magnetischen Messungen bestätigten, daß $[\text{Ni}(\text{Ser})_3]$ ein „low spin“-Komplex ist.

Das Spektrum in dem sichtbaren Bereich hat nur eine asymmetrische Absorptionsbande, deren Maximum bei $\lambda = 536 \text{ nm}$ liegt; $\epsilon = 1300$.