

09.4-15 POLYIODIDE KOMPLEXER KATIONEN MIT UNGESÄTTIGTEN LIGANDEN. Von B. Freckmann und K.-F. Tebbe, Institut für Anorganische Chemie der Universität zu Köln, Greinstraße 6, D-5000 Köln 41, Bundesrepublik Deutschland.

Systematische chemische und strukturelle Untersuchungen an Polyiodiden komplexer Kationen erlauben die Erschließung neuartiger Polyiodid-Ionen und -Verbindungen und eine Analyse des Einflusses der Kationen auf die Zusammensetzung und Struktur dieser Gruppen (Tebbe, Z. Kristallogr. 153, 297 (1980) und dort zitierte Literatur). Bei Komplexen mit ungesättigten Liganden lassen sich zusätzlich die Wechselwirkungen zwischen den Liganden und den Polyiodid-Gruppen untersuchen und mit denjenigen in metallfreien Verbindungen vergleichen.

Wir haben deshalb Polyiodide von 1,10-Phenanthrolin (phen) und von Übergangsmetallkomplexen mit den Liganden Pyridin (py), α, α' -Bipyridyl (bipy) und phen neu dargestellt und strukturell untersucht. Neben den quadratisch planar koordinierten Pyridin-Komplexen des Palladiums liegen isolierte, symmetrische oder unsymmetrische, nahezu gestreckte Triiodid-Ionen vor. Neben den trigonal bipyramidal koordinierten Iodo-bis-diimin-Komplexen des Kupfers lassen sich im Festkörper Triiodid- oder Oktaiodid-Ionen, neben dem oktaedrisch koordinierten tris-phen-Komplex des Nickels nebeneinander symmetrische gestreckte und unsymmetrische gewinkelte Triiodid-Ionen stabilisieren. In der letzten Verbindung treten bei gegenseitiger paralleler und bei senkrechter Orientierung kürzere Kontakte zwischen den aromatischen Liganden und den Triiodid-Ionen auf. Hinweise auf entsprechende Kontakte gibt es auch bei den Übergangsmetallfreien Verbindungen des Phenanthrolins.

Die Strukturen dieser Verbindungen werden diskutiert, verglichen und klassifiziert. Mit der systematischen Bearbeitung des Verbindungstyps sind wir beschäftigt.

Liste der untersuchten Verbindungen:

Verbindung *	RG	a	b	c	Z	R
		α	β	γ		
[Pd py ₄](I ₃) ₂	P $\bar{1}$	9,077 117,31	9,605 103,35	9,920 86,01	1	4,7
[Pd py ₄](I ₃) ₂	Pnnm Pnn2+	9,931	10,483	16,601	2	5,4 4,8
[Cu bipy ₂ I]I ₃	I2/c	14,860	7,371 94,17	22,863	4	4,8
[Cu phen ₂ I]I ₃ ^o	P2 ₁ /c	12,635	20,519 92,07	10,298	4	6,7
[Cu phen ₂ I] ₂ I ₃ ^o	P2 ₁ /c	12,113	20,958 97,06	11,261	2	8,9
[Ni phen ₃](I ₃) ₂	P2 ₁ /c	10,549	29,556 93,77	12,928	4	3,7
3phen·H ₂ I ₈	C2/c Cc +	21,776	11,666 99,22	17,492	4	5,7
5phen·KI ₃ ·HI ₃	P $\bar{1}$ P1 +	10,824 118,60	12,663 95,17	13,020 104,34	1	17 7,1

*Die Achslängen sind in Å, die Winkel in Grad und die R-Werte in % angegeben.

+Die Verfeinerung in der wahrscheinlicheren azentrischen Raumgruppe ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen.

^oDie grundsätzlich korrekt beschriebene Struktur ist einschließlich Zelle und Raumgruppe noch nicht völlig gesichert.

09.4-16 X-RAY STRUCTURAL AND MAGNETIC STUDIES OF FOUR TETRANUCLEAR ALKOXY-BRIDGED COPPER(II) AMINE COMPLEXES. By K. Nieminen and A. Pajunen, Department of Inorganic Chemistry, University of Helsinki, Finland.

The crystal structures of four tetranuclear {2-[(3-aminopropyl)amino]ethanolato}copper(II)-1:1 complexes (CuLCl)₄·4H₂O, (CuLNO₃)₄·2H₂O, (CuLBr)₄·3H₂O and (CuL)₄(SO₄)₂·8H₂O have been determined (Pajunen, A. and Nieminen, K. Finn. Chem. Lett. (1975) 67, Nieminen, K. Acta Chem. Scand. (1977) A 31 693, Nieminen, K. and Pajunen, A. Acta Chem. Scand. (1978) A 32 493, Nieminen, K. Acta Chem. Scand. (1979) A 33 375). In all these complexes a cubane type Cu₄O₄ core was found with eight short and four long Cu-O distances. The elongation of the stretched distances and the coordination around the copper(II) ion depend upon the anion of the complex salt. When the anion is a chloride ion, the compound is constructed of discrete tetranuclear cations and the copper(II) ion has distorted (4+1)-coordination. Nitrate, bromide and sulfate ions, on the other hand, form bridges between the cations, and in each compound the copper(II) ion has (4+2)-coordination.

The magnetic behaviour of the complexes is identical. The data measured in the temperature range 93-303 K obey the Curie-Weiss law and can be interpreted with the terms of the tetrameric magnetic susceptibility equation

$$\chi_M' = \frac{Ng^2\beta^2}{3kT} \frac{18\exp(-4J/kT)+30}{2\exp(-6J/kT)+9\exp(-4J/kT)+5} + Na$$

The positive Weiss constants 17-33 and small positive values of the exchange energy J 8-18 cm⁻¹ point to ferromagnetic interaction in the crystals.

09.4-17 THE CRYSTAL STRUCTURES OF SOME HEXAMETHYLENETETRAMINE COMPLEXES OF CU(II), CD(II), AND HG(II). By J. Pickardt, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin, D 1000 Berlin 12, Federal Republic of Germany.

Hexamethylenetetramine, C₆H₁₂N₄, forms a variety of "adducts" with numerous metal salts. The structures of the complexes formed with copper acetate, copper acetate and KSCN, cadmium iodide and mercury(II) chloride have been investigated. The copper acetate complex is polymeric, [{ [Cu(CH₃COO)₂]₂ C₆H₁₂N₄ }_n], orthorhombic space group Cmma, a=15.616, b=15.459, c=8.066 Å. With copper acetate and an excess of KSCN the complex K[Cu(C₆H₁₂N₄)₂(NCS)₃]·2H₂O is formed (Pickardt, Z. Naturforsch., in the press), in which the copper ion exhibits a trigonal bipyramidal coordination. The complex is monoclinic, P2₁/n, a=11.425, b=12.514, c=19.347 Å, β =109.25°, Z=4. With CdI a complex is formed which contains chains built up from units of one octahedrally coordinated Cd ion and two tetrahedrally coordinated Cd ions bridged by iodine atoms; the units are interlinked by hexamethylenetetramine molecules. The compound may be regarded as [Cd(H₂O)₂][(CdC₆H₁₂N₄I₃)₂]·2H₂O. It is monoclinic, P2₁/n, a=8.115, b=10.492, c=18.495 Å, β =97.73°, Z=2. With HgCl₂ a complex [C₆H₁₃N₄][HgCl₃] is formed; it is orthorhombic, Ccm2₁, a=18.264, b=9.443, c=7.394 Å, Z=4; the refinement of the structure is still in progress.