

Mit **N-Hydroxy-N-benzyl-N'.N'.N''-triphenyl-guanidin** $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(OH) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot N(C_6H_5)_2$
(= $C_{26}H_{23}N_3O$).

[**Ni(C₂₆H₂₂N₃O)₂**]. Die innerkomplexe Verb. wird aus Ni^{II}-Acetat und dem Liganden in Form grünlichgelber Kristallnadeln erhalten. Wenig lösl. in kaltem Alkohol, H. LEY, H. WINKLER (*l. c.*).

With
Biguanide
and
Derivatives
General

Mit Biguanid und Derivaten

Allgemeines. Übersicht über Darst., Konstitution und Eigg. von Ni^{II}-Komplexverb. mit Biguanid $H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ und verschiedenen substituierten Biguaniden s. P. RÂY (*Chem. Rev.* **61** [1961] 313/59).

Die Bldg. von Komplexverb. des Ni^{II} mit Biguanid und Derivaten erfolgt im Molverhältnis Ni:Ligand = 1:2. Es wird angenommen, daß die Komplexbldg., im Gegensatz zu entsprechenden Verb. von Cu^{II}, in einer einzigen Stufe verläuft. Bekannt sind Basen der Zus. [Ni₂bg₂] und Salze der Zus. [Ni(bgH)₂]X₂ (bgH = Biguanid oder substituiertes Biguanid, X = einwertiges Anion), P. RÂY (*J. Indian Chem. Soc.* **32** [1955] 141/56).

Stability

Stabilität. Die Stabilität der Komplexverb. nimmt ab in der Reihenfolge der Liganden: 1,1'-Äthylen-di-biguanid, Biguanid, 1-[2-Hydroxy-äthyl]-biguanid, 1-[3-Hydroxy-propyl]-biguanid, 1-Methyl-biguanid, 1-Äthyl-biguanid, 1-[2-Methoxy-äthyl]-biguanid, 1-[3-Methoxy-propyl]-biguanid, 1-Phenyl-biguanid, 1-Isopropyl-5-[4-chlor-phenyl]-biguanid, 1,1-Dimethyl-biguanid, A. K. RÂY, B. DAS SARMA (*Naturwissenschaften* **42** [1955] 415); vgl. P. RÂY (*Chem. Rev.* **61** [1961] 313/59, 349). — Stabilitätskonst., nach Umrechnung durch L. G. SILLÉN, A. MARTELL (*Stability Constants of Metal-Ion Complexes*, London 1964):

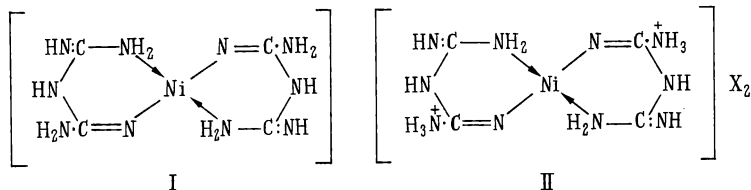
Ligand	Temp. in °C	Ionenstärke	lgβ ₂	Lit.
Biguanid	30°	0.5	18.31	1)
	32°	0.05	13.54	2)
1-Methyl-biguanid	32°	0.05	11.78	2)
1,1-Dimethyl-biguanid	32°	0.05	10.56	2)
1-Äthyl-biguanid	32°	0.05	11.78	2)
1-[2-Hydroxy-äthyl]-biguanid	30°	0.2	12.50	3)
1-[3-Hydroxy-propyl]-biguanid	30°	0.2	12.32	3)
1-[2-Methoxy-äthyl]-biguanid	30°	0.2	11.96	3)
1-[3-Methoxy-propyl]-biguanid	30°	0.2	11.75	3)
1-Phenyl-biguanid	32°	0.05	11.28	2)
1,1'-Äthylen-di-biguanid	32°	0.05	15.16	2)

1) M. M. RÂY, P. RÂY (*J. Indian Chem. Soc.* **36** [1959] 849/59). — 2) B. DAS SARMA, P. RÂY (*J. Indian Chem. Soc.* **33** [1956] 841/51). — 3) N. R. SEN-GUPTA, P. RÂY (*J. Indian Chem. Soc.* **37** [1960] 303/13). — Vgl. auch Zusammenfassung bei P. RÂY (*Chem. Rev.* **61** [1961] 313/59, 350).

Constitution

Konstitution. Die Biguanidmolekel fungiert in Ni^{II}-Komplexen als zweizähliger Ligand, P. RÂY, H. SAHA (*J. Indian Chem. Soc.* **14** [1937] 670/84). Aus magnet. Messungen wird auf das Vorliegen quadratisch planarer Konfiguration mit dsp²-Bindungen geschlossen, s. beispielsweise P. RÂY (*Chem. Rev.* **61** [1961] 313/59). Über die Struktur dieser Verb. bestehen verschiedenartige Auffassungen. Eine Anordnung der Ligandenmolekel um das Zentralatom unter Bldg. eines 6gliedrigen Ringes mit der Bindung des Ni einerseits an den Iminostickstoff durch Substitution eines H-Atoms und andererseits an das N der primären Aminogruppe entspricht sowohl dem innerkomplexen als auch dem bas. Charakter der Anhydrobase bzw. der Salze, s. Abbildung S. 905, P. RÂY, H. SAHA (*l. c.* S. 671). Die Unters. des Lichtabsorptionsspektrums von kristallinem [Ni(bgH)₂]Cl₂·2H₂O (s. S. 906) bestätigt diese Formulierung, S. A. CHAKRAVORTY, S. BASU (*J. Inorg. Nucl. Chem.* **17** [1961] 55/61, 60). Eine ebenfalls ringförmige Anordnung des Liganden mit der Bindung des Ni durch Substitution eines H-Atoms an den Aminostickstoff und koordinativ an den Iminostickstoff wird von M. KATO, Y. KOMURO, K. SONE (*Nippon Kagaku Zasshi* **78** [1957] 896/902, 901) angenommen. Nach Unterss.

der UV-Spektren von Komplexverb. des Biguanids mit den zweiwertigen Metallen Ni, Cu, Pd und Pt wird vermutet, daß die Ligandenmolekel im Komplex in Form eines 5-Rings mit konjugierten Doppelbindungen $C=N-C=N$ vorliegt, D. SEN (*Proc. 9th Intern. Conf. Coord. Chem., St. Moritz-Bad* 1966, S. 236/8). Frühere Formulierungen werden von P. RÂY, H. SAHA (*l. c.*) einer Kritik unterzogen und aus folgenden Gründen abgelehnt: Die von L. TSCHUGAEFF (*Ber. Deut. Chem. Ges.* **40** [1907] 1973/83, 1975) angenommene koordinative Bindung des Zentralatoms an die endständigen Aminogruppen entspricht weder dem innerkomplexen noch dem bas. Verhalten der Verb. In der Formulierung von H. LEY, F. MÜLLER (*Ber. Deut. Chem. Ges.* **40** [1907] 2950/8, 2955) fungiert die Biguanidmolekel als 3zähliger Ligand unter Ausbildung von 4gliedrigen Ringen und der KZ 6 für Ni^{II} ;



die Bindung an den Liganden erfolgt über das mittelständige N unter Substitution eines H-Atoms und über die beiden endständigen Aminogruppen. Nach K. H. SLOTTA, R. TSCHESCHE (*Ber. Deut. Chem. Ges.* **62** [1929] 1390/8, 1390) ist das Zentralatom an die beiden Iminogruppen koordinativ und an das mittelständige N unter Substitution eines H-Atoms gebunden. Diese Formulierung führt zur unwahrscheinlichen KZ6 für Ni^{II} und zur Annahme von Vierringbindungen, die im Widerspruch zur Stabilität der Ni^{II} -Biguanidkomplexe stehen, P. RÂY, H. SAHA (*l. c.*).

Mit Biguanid $H_2\overset{1}{N}\cdot C(\overset{2}{:NH})\cdot\overset{3}{NH}\cdot C(\overset{4}{:NH})\cdot\overset{5}{NH_2}$ (= Guanylguanidin = $C_2H_7N_5$ = bgH).

[Ni(bg)₂]. Strukturformel I, s. oben. — Entsteht aus $[Ni(bgH)_2](OH)_2$ durch Erhitzen auf 110°C im Verlauf von 10 Std. Die Anhydrobase ist rötlich-gelb, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*J. Indian Chem. Soc.* **18** [1941] 217/24, 220). Lichtabsorptionsmax. von $[Ni(bg)_2]$ in vermutlich wss. Lsg. bei 415 m μ , M. KATO, Y. KOMURO, K. SONE (*Nippon Kagaku Zasshi* **78** [1957] 896/902, 898). Lichtabsorptionsmax. in wss. Lsg. bei pH8: $\lambda = 460$ m μ ; $\epsilon = 50$, P. RÂY (*Chem. Rev.* **61** [1961] 313/59, 350). Diamagnetisch. Magnet. Molsusz. der festen Subst. bei 27°C: $\chi_{mol} = -0.1491 \times 10^{-6}$. Bei Einw. von Feuchtigkeit wird die Verb. gelb unter Rückbildung des Hydroxids. Die Anhydrobase ist in Alkohol und Äther unlösl., P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.* S. 220).

[Ni(bgH)₂](OH)₂ oder **[Ni(bg)₂]·2H₂O**. Darst. durch Umsetzung von $[Ni(bgH)_2]SO_4 \cdot 3H_2O$ mit 0.4n wss. KOH-Lsg. unter Schütteln innerhalb mehrerer Std., Waschen des Nd. mit H₂O bei Ausschluß von Luft, Trocknen im Exsiccator über verd. KOH-Lsg., K. E. STUMPF (*Diss. Berlin* 1933, S. 50). Darst. ferner aus einer wss. Lsg. von $[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ und wss. NaOH-Lsg., Waschen der kristallinen Fällung mit H₂O, dann mit Alkohol. Trocknen an CO₂-freier Luft. Gelbe, seidig glänzende Kristalle. Magnet. Molsusz. bei 27°C: $\chi_{mol} = -0.2212 \times 10^{-6}$, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.*). Die Verb. ist in H₂O sehr schwer lösl., in wss. Alkalilösungen und wss. NH₃-Lsg. lösl., K. E. STUMPF (*l. c.*). Unlösl. in Alkohol und Äther. Das Hydroxid ist stark basisch; bei Umsetzung mit NH_4^+ -Salzen Entw. von NH₃, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.* S. 219).

Salze [Ni(bgH)₂]X₂. Strukturformel II, s. oben. — Darst., wenn nicht anders angegeben, durch Umsetzung einer konz. Lsg. des Chlorids $[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ (s. unten) mit entsprechenden Alkali- oder Ammonsalz-Lsgg., Umkristallisieren der erhaltenen Verb. aus H₂O in der Wärme, Waschen zunächst mit H₂O, anschließend mit Alkohol, Trocknen an der Luft, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.*). Lichtabsorptionsmax. von $[Ni(bgH)_2]^{2+}$ -Salzen in wss. Lsg.: $\lambda = 457$ m μ ; $\epsilon = 49$, M. KATO, Y. KOMURO, K. SONE (*l. c.* S. 898). Die Salze mit einwertigen Anionen sind in H₂O löslich mit Ausnahme von Nitrat, Jodat und Perjodat; die Salze mit zweiwertigen Anionen sind in H₂O schwerlöslich. Aus dem Chlorid sind dargestellt: $[Ni(bgH)_2](NO_2)_2 \cdot H_2O$, bräunlich-gelb; $[Ni(bgH)_2](NO_3)_2 \cdot H_2O$, rötlichbraun; $[Ni(bgH)_2]F_2 \cdot 4H_2O$, orange-gelb. Eine Verb. der Zus. $[Ni(bgH)_2]F_2 \cdot HF \cdot (NH_4)HF_2 \cdot 3.5H_2O$ wird durch Umsetzung des Chlorids mit NH_4HF_2 erhalten; hellgelb, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.*)

$[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$. Zur Darst. wird eine Lsg. von 1 mol $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ allmählich in eine mit überschüssiger wss. NaOH-Lsg. versetzte Lsg. von 2 mol Biguanid-dihydrogensulfat gegeben. Die entstandene Fällung wird mit 0.5n wss. HCl-Lsg. neutralisiert und anschließend das Filtrat

auf dem Wasserbad eingeeengt. Im Verlauf mehrerer Std. bilden sich in der erkalteten Lsg. nadel-förmige Kristalle, die zunächst mit eiskaltem H_2O , dann mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Wird ferner erhalten durch Umsetzung des trocknen, pulverisierten Hydroxids $[Ni(bgH)_2](OH)_2$ mit konz. NH_4Cl -Lsg. in der Kälte, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.* S. 219), oder durch Erhitzen des Hydroxids mit 15%iger wss. NH_4Cl -Lsg. und Eindampfen der Lsg. bei Wasserbadtemp., A. CHAKRAVORTY, S. BASU (*J. Inorg. Nucl. Chem.* **17** [1961] 55/61, 61). Gelb, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*J. Indian Chem. Soc.* **18** [1941] 217/24, 219). Lichtabsorptionsmessungen an kristallinem $[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ im Bereich von 700 bis 400 $m\mu$ sowie Diskussion der Elektronen-übergänge s. A. CHAKRAVORTY, S. BASU (*l. c.* S. 60). Die UV-spektroskop. Unters. der wss. Lsg. ergibt eine Bande bei 43000 cm^{-1} ; $\epsilon = 27500$, D. SEN (*Proc. 5th Intern. Conf. Coord. Chem., St. Moritz-Bad* 1966, S. 236/8). Diamagnetisch. Elektr. Äquivalentleitf. Λ_v (v in l/mol) wss. Lsgg. bei 25°C in $\Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot val^{-1}$: $\Lambda_{16} = 81.02$, $\Lambda_{32} = 97.88$, $\Lambda_{64} = 106.0$, $\Lambda_{128} = 111.3$, $\Lambda_{256} = 115.2$, $\Lambda_{512} = 119.0$, $\Lambda_{1024} = 123.3$, hieraus $\Lambda_{\infty} = 122.9$ (berechnet nach der WALDENschen Regel). Ionenbeweglichkeit von $\frac{1}{2}[Ni(bgH)_2]^{2+}$ bei 25°C = 46.27, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.* S. 219).

$[Ni(bgH)_2](ClO_3)_2 \cdot H_2O$, dunkelgelb; $[Ni(bgH)_2](ClO_4)_2$, gelbe Kristallnadeln; $[Ni(bgH)_2]Br_2 \cdot 1.5H_2O$, dunkelgelb; $[Ni(bgH)_2]J_2$, gelb; $[Ni(bgH)_2](JO_3)_2 \cdot 0.5H_2O$, bräunlich-gelbe Kristalle. Einer bei Umsetzung des Chlorids mit Na-Perjodat erhaltenen Verb. wird die Zus. $[Ni(bgH)_2]_3(JO_3)_2 \cdot 7.5H_2O$ zugeschrieben. Bräunlich-gelbe Kristalle, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.*).

Polyhalogenide. Darst. von $[Ni(bgH)_2]J_3 \cdot 1.5H_2O$ durch allmähliche Zugabe einer wss. Lsg. von $[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ zu überschüssiger Lsg. von J_2 in KJ, Waschen des Nd. mit eiskaltem H_2O , Trocknen an der Luft. Schwarzbraune Kristallnadeln, schwerlös. in H_2O . In frisch bereitetem Zustand ist die Verb. leicht lös. in Alkohol. Gegenüber CS_2 ist die trockene Substanz beständig, während aus der feuchten Verb. überschüssiges J_2 mit CS_2 extrahiert wird. $[Ni(bgH)_2]ClJ_3 \cdot 3H_2O$ entsteht durch Umsetzung einer Lsg. von J_2 in KJ mit überschüssiger $[Ni(bgH)_2]Cl_2$ -Lsg. Nach halbst. Stehen wird der Nd. mehrmals zunächst mit einer wss. Lsg. des Chlorids, dann mit H_2O gewaschen und an der Luft getrocknet. Dunkelgrüne, nadelförmige Kristalle, wenig lös. in H_2O , unlös. in Alkohol. Bei Einw. überschüssiger Lsg. von J_2 in KJ bildet sich $[Ni(bgH)_2]JJ_3 \cdot 1.5H_2O$ (s. oben), P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*J. Indian Chem. Soc.* **18** [1941] 217/24, 224). $[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot [Ni(bgH)_2]Cl_2J_2 \cdot 6H_2O$ bildet sich in der Kälte aus $[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ durch Umsetzung mit überschüssiger Lsg. von J_2 in KCl. Grünlich-gelbe, seidig glänzende Kristallnadeln. Wenig lös. in H_2O . $[Ni(bgH)_2]BrJ_3 \cdot 2H_2O$ entsteht in der Kälte durch Versetzen einer verd. wss. Lsg. von $[Ni(bgH)_2]Br_2 \cdot 1.5H_2O$ (s. oben) mit der ber. Menge einer Lsg. von J_2 in KJ in kleinen Anteilen. Der im Verlauf von 30 Min. gebildete Nd. wird mit H_2O gewaschen und an der Luft getrocknet. Schwarzbraune, seidig glänzende Kristallnadeln. Schwerlös. in H_2O . Darst. von $[Ni(bgH)_2]Br_2 \cdot [Ni(bgH)_2]Br_2J_2 \cdot 0.5H_2O$ in der Kälte durch Umsetzung einer konz. wss. $[Ni(bgH)_2]Cl_2$ -Lsg. mit einer Lsg. von J_2 in KBr. Grünlich-schwarze Nadeln, P. RÂY, A. BHADURI (*J. Indian Chem. Soc.* **22** [1945] 197/206).

Weitere Salze. $[Ni(bgH)_2]SO_3 \cdot 3H_2O$, gelbbraune Kristalle, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.* S. 222). Zur Darst. von $[Ni(bgH)_2]SO_4 \cdot 3H_2O$ wird eine wss. Lsg. von Biguanid-dihydrogensulfat und $(NH_4)_2SO_4$ unter Rühren allmählich mit einer Lsg. von $NiSO_4$ -Hydrat in konz. wss. NH_3 -Lsg. versetzt. Der kristalline Nd. wird mit wss.-ammoniakal. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg., anschließend mit H_2O gewaschen und an der Luft getrocknet, K. E. STUMPF (*Diss. Berlin* 1933, S. 49). Die Verb. entsteht ferner durch Umsetzung einer wss. Lsg. von K_2SO_4 mit konz. wss. $[Ni(bgH)_2]Cl_2$ -Lsg., P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.*). Gelbe, nadelförmige Kristalle. Beim Erhitzen auf 100°C über P_2O_5 wird das Sulfat wasserfrei. $[Ni(bgH)_2]SO_4 \cdot 3H_2O$ ist unlös. in kaltem H_2O , wenig lös. in heißem H_2O , K. E. STUMPF (*l. c.*). Thiosulfat $[Ni(bgH)_2]S_2O_3 \cdot 2H_2O$, bräunlich-gelbe Kristalle. Dithionat $[Ni(bgH)_2]S_2O_6 \cdot 2H_2O$, hellgelbe Kristalle. Thiocyanat $[Ni(bgH)_2](SCN)_2$, goldgelbe Kristalle. Selenat $[Ni(bgH)_2]SeO_4 \cdot 3H_2O$, hellgelbe Kristalle. Tetrafluorborat $[Ni(bgH)_2][BF_4]_2$, gelbe Nadelkristalle. Carbonat $[Ni(bgH)_2]CO_3 \cdot 2H_2O$, orangegelb. Tetrajodomercurat $[Ni(bgH)_2][HgJ_4]$. Chromat $[Ni(bgH)_2]CrO_4 \cdot 3H_2O$. Gelb, P. RÂY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.*).

Molybdat $[Ni(bgH)_2]MoO_4 \cdot 3H_2O$. Darst. aus wss. Lsg. von $[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ durch Fällung mit Na_2MoO_4 -Lsg., Waschen mit eiskaltem H_2O , dann mit Alkohol, Trocknen an der Luft. Gelblich-braune Kristalle, P. RÂY, B. DAS SARMA (*J. Indian Chem. Soc.* **21** [1944] 139/44, 140). — Heptamolybdate: $[Ni(bgH)_2]_3Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Wird auf Zugabe verd. wss. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ -Lsg. zu der konz. Lsg. von $[Ni(bgH)_2]Cl_2$ in verunreinigter Form erhalten. Gelbe Kristalle. $[Ni(bgH)_2]_2(NH_4)_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Zur Darst. werden 2 g $[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ in 250 ml H_2O unter Rühren allmählich in eine Lsg. von 3 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ in 20 ml H_2O gegeben. Nach Erhitzen der Mischung auf dem

Wasserbad wird heiß filtriert, mit heißem H_2O , anschließend mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Verb. entsteht ferner durch Umsetzung von $[Ni(bgH)_2]_3Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ mit überschüssiger $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ -Lsg. Gelbes, mikrokristallines Pulver. Bei $60^\circ C$ Abgabe von 0.92 mol H_2O , bei 70 bis $100^\circ C$ Abgabe von 1.63 mol H_2O . Das abgegebene H_2O wird in Ggw. von Feuchtigkeit im Verlauf mehrerer Tage vollständig wieder aufgenommen. Die Verb. ist in kaltem H_2O wenig lösl., in Alkohol unlöslich. Umsetzung mit Na_2CO_3 -Lsg. in der Hitze bewirkt Entw. von NH_3 . $[Ni(bgH)_2]_2Na_2Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$. Entsteht aus einer Lsg. von 3 g $Na_2Mo_7O_{24} \cdot 14H_2O$ in 15 ml H_2O und einer Lsg. von 1 g $[Ni(bgH)_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ in 200 ml H_2O bei 60 bis $70^\circ C$. Gelbe Kristalle. Bei 70 bis $80^\circ C$ Abgabe von 1.70 mol H_2O , bei 100 bis $110^\circ C$ Abgabe von 1.76 mol H_2O . Durch Einw. von Feuchtigkeit Wiederaufnahme der abgegebenen H_2O -Menge, P. RĀY, S. K. SIDDHANTA (*J. Indian Chem. Soc.* **18** [1941] 397/406, 405).

Permanganat $[Ni(bgH)_2](MnO_4)_2$. Schwarze, glänzende Kristallnadeln. Schwerlös. in H_2O . Mit konz. H_2SO_4 entzündet sich die Verb., P. RĀY, B. C. PURAKAYASTHA (*J. Indian Chem. Soc.* **18** [1941] 217/24, 221).

Die im folgenden beschriebenen Salze mit komplexen Anionen sind in H_2O schwerlöslich. Hexanitrocobaltat(-III) $[Ni(bgH)_2]_3[Co(NO_2)_6]_2 \cdot 18H_2O$, dunkelgelbe Kristalle. Hexacyanocobaltat(-III) $[Ni(bgH)_2]_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$, bräunlichgelbe Kristalle. Hexacyanoferrat(-II) $[Ni(bgH)_2]_2[Fe(CN)_6] \cdot 4H_2O$, hellgelbe Kristalle. Pentacyanonitrosylferrat(-II) $[Ni(bgH)_2][Fe(CN)_5NO] \cdot H_2O$, hellgelbe Kristalle. Hexacyanoferrat(-III) $[Ni(bgH)_2]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 6H_2O$, dunkelgrüne Kristalle, P. RĀY, B. C. PURAKAYASTHA (*l. c.* S. 223).

Mit 1-Methyl-biguanid $CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ ($= C_3H_9N_5$).

Außer den im folgenden beschriebenen Verbb. wird ein Salz der Zus. $[Ni(C_3H_9N_5)_2]Cl_2 \cdot 4.5H_2O$ erwähnt, B. DAS SARMA, P. RĀY (*J. Indian Chem. Soc.* **33** [1956] 841/51, 846). Lichtabsorptionsmax. bei pH 8.6 für ein nicht näher definiertes Salz: $\lambda = 465$ m μ ; $\epsilon = 55.0$, P. RĀY (*Chem. Rev.* **61** [1961] 313/59, 350).

$[Ni(C_3H_9N_5)_2] \cdot 3H_2O$. Zur Darst. werden 2.2 g $[Ni(C_3H_9N_5)_2SO_4 \cdot 2.5H_2O]$ mehrere Std. lang mit 30 ml 0.4n wss. KOH geschüttelt. Der Nd. wird bei Ausschluß von Luft abgesaugt und im Exsiccator über verd. KOH getrocknet. Die Base ist in H_2O schwerlös., K. E. STUMPF (*Diss. Berlin* 1933, S. 51).

$[Ni(C_3H_9N_5)_2]SO_4 \cdot 2.5H_2O$. Wird dargestellt aus einer wss.-ammoniakal. Lsg. von 1-Methylbiguanid-dihydrogensulfat durch langsames Versetzen mit einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ und $NiSO_4$ in wss. NH_3 -Lsg. unter ständigem Umrühren, Waschen des Nd. zunächst mit wss.-ammoniakal. $(NH_4)_2SO_4$ -Lsg., anschließend mit H_2O , Trocknen im Exsiccator über $CaCl_2$. Gelbe Kristallnadeln, K. E. STUMPF (*l. c.* S. 50).

Mit 1.1-Dimethyl-biguanid $(CH_3)_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ ($= C_4H_{11}N_5$).

Die Verb. $[Ni(C_4H_{11}N_5)_2]Cl_2 \cdot 0.5H_2O$ wird ohne Angabe über die Stellung der CH_3 -Gruppen erwähnt bei B. DAS SARMA, P. RĀY (*J. Indian Chem. Soc.* **33** [1956] 841/51, 846); als 1.1-Dimethyl-Verb. angegeben bei P. RĀY (*Chem. Rev.* **61** [1961] 313/59, 350).

Mit 1-Äthyl-biguanid $C_2H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ ($= C_4H_{11}N_5$).

Die Verb. $[Ni(C_4H_{11}N_5)_2]Cl_2 \cdot 0.5H_2O$ wird erwähnt bei B. DAS SARMA, P. RĀY (*J. Indian Chem. Soc.* **33** [1956] 841/51, 846).

$[Ni(C_4H_{11}N_5)_2]SO_4$. Entsteht durch Versetzen wss. $NiSO_4$ -Lsg. mit überschüssigem 1-Äthylbiguanid und Neutralisieren des Gemisches mit sehr verd. wss. H_2SO_4 -Lsg. Waschen mit kaltem H_2O , Trocknen bei $115^\circ C$. Hellorangefarbene Kristalle, F. EMICH (*Monatsh. Chem.* **4** [1883] 395/408, 407).

Mit 1-[2-Sulfo-äthyl]-biguanid $HO_2S \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ ($= C_4H_{11}N_5O_3S$).

$[Ni(C_4H_{10}N_5O_3S)_2] \cdot 2.5H_2O$. Die Verb. liegt als ampholyt. Innerkomplex vor; der Ligand enthält eine SO_3^- - und eine NH_3^+ -Gruppe. Darst. durch Rk. des Liganden mit wss. $NiSO_4$ -Lsg. und Neutralisieren mit verd. NH_4OH -Lsg. Orangegelber Nd., N. R. SENGUPTA (*Z. Anorg. Allgem. Chem.* **315** [1962] 220/8). Beim Erhitzen auf $100^\circ C$ gibt die Verb. H_2O ab, P. RĀY (*Chem. Rev.* **61** [1961] 313/59, 333). Zeigt keinerlei elektr. Leitfähigkeit. Unlös. in H_2O . Leicht lös. in Alkalilaugen unter Bldg. entsprechender Alkalisalze, wobei die SO_3^- -Gruppe abgesättigt wird und die NH_3^+ -Gruppe deprotoniert wird, N. R. SENGUPTA (*l. c.*).