

169. Darstellung und Charakterisierung einiger Thiocyanat- und Selenocyanat-Komplexe von Übergangsmetallen

von Hans-Herbert Schmidtke und Dieter Garthoff

(26. VI. 67)

Einleitung

Kürzlich haben wir in einer Notiz [1] von der Darstellung einiger Edelmetallthiocyanat- und Selenocyanat-Komplexe berichtet. Inzwischen sind die dort beschriebenen Selenocyanatverbindungen auch von anderen Autoren [2] [3] synthetisiert worden. In dieser Arbeit wollen wir das Studium dieser Verbindungen fortsetzen, denn das Thiocyanat-(Rhodanid-) und das Selenocyanat-Ion sind als Liganden in mehrerer Hinsicht von Interesse. Einmal können die beiden Ionen als eine Art «Sonde» dienen zur Bestimmung des AHLAND-CHATT-DAVIES-Charakters [4] des Zentralatoms, da sie entweder über Stickstoff, Typ (a) oder hart in PEARSONS [5] Klassifizierung, oder über Schwefel bzw. Selen, Typ (b) oder weich, koordinieren können [6]. Von weiterem Interesse sind die starken Absorptionsbanden der Spektren im sichtbaren und ultravioletten Bereich, deren Ursprung noch weitgehend ungeklärt ist. Es erscheint unwahrscheinlich, die bei der Koordination beobachtete starke bathochrome Verschiebung der Thiocyanatabsorptionen allein einer Störung des Elektronensystems des Liganden zuzuschreiben [7]. Wir wollen jedoch die Frage, ob es sich hierbei um interne Ligandenbanden oder um Ladungsübergänge handelt, einstweilen ausklammern und zunächst nur über die Darstellung verschiedener Thiocyanat- und Selenocyanat-Verbindungen berichten, die entweder neu sind oder noch nicht genügend beschrieben wurden. Diese Verbindungen werden durch das Infrarotspektrum und die elektrische Leitfähigkeit in Lösung charakterisiert. Die Aufnahme der Absorptions- und Reflexionsspektren im sichtbaren und im ultravioletten Bereich ist in einigen Fällen wegen der leichten Zersetzbarkeit der Substanzen schwierig. Der Bericht über die letzteren Spektren und die Diskussion der Bandenzuordnung bleibt einer späteren Veröffentlichung überlassen.

Experimentelles

a) *Darstellung der Verbindungen.* – 1. *Tetra-n-butylammonium-hexathiocyanato-ruthenat (III)*, $[(n-C_4H_9)_4N]_3[Ru(NCS)_6]$. Eine Lösung von 1 g $K_2[Ru^{IV}Cl_6]$ in 20 ml Wasser wird mit 3,0 g KSCN (ca. die doppelte stöchiometrische Menge) versetzt und ca. 3 Tage bei Zimmertemperatur belassen. Dabei wird das Ru^{IV} zu Ru^{III} reduziert [8]. Die Lösung färbt sich zunächst violett dann tiefblau. Bei höherer Temperatur ist der Farbwechsel rascher, das Gemisch enthält dann aber schwarze Zersetzungsprodukte. Nach Beendigung der Reaktion wird im Vakuumverdampfer bei maximal 30° abgedampft und der Rückstand mit absolutem Äthanol extrahiert. Nach dem Entfernen des ungelöst zurückbleibenden KCl wird das Filtrat im Vakuum abgedampft. Die tiefblauen Kristalle werden in Wasser aufgenommen und mit einer Lösung von 2,4 g $[(n-C_4H_9)_4N]Br$ in 10 ml Wasser versetzt. Es fällt ein blauer bis violettstichiger kristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Silicagel getrocknet wird: 2,4 g (80% d. Th.), unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Äthanol und Chloroform, leicht löslich in Methylenchlorid, Nitromethan, Aceton und Dimethylformamid. Elementaranalysen: s. Tabelle 1. Molekulargewicht: ber. 1177; gef. 1042 (durch Dampfdruckosmometrie in Äthanol), 1186 (kryoskopisch in Campher).

2. *Tetra-n-butylammonium-hexathiocyanato-osmat (III)*, $[(n-C_4H_9)_4N]_3[Os(NCS)_6]$. Eine Lösung von 1 g $K_2[Os^{IV}Cl_6]$ und 12 g KSCN (ca. zehnfacher Überschuss der stöchiometrischen Menge) wird in 60 ml Wasser 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Os^{IV} -Verbindung wird, ebenso wie beim Ru, durch SCN^- zur dreiwertigen Oxydationsstufe reduziert. Es resultiert eine orangefarbene Lösung, die von einigen schwarzen Zersetzungsprodukten abfiltriert wird. Das Filtrat wird auf dem Dampfbad abgedampft, der Rückstand mit absolutem Äthanol extrahiert und die Lösung von unlöslichem KCl abfiltriert. Dieses Filtrat versetzt man mit einer Lösung von 2 g $[(n-C_4H_9)_4N]Br$ in 10 ml Wasser und gibt dann solange Wasser zu, bis sich Kristalle bilden. Nach dem Absaugen über eine Glasritze wird mit Alkohol-Wasser-(1:4) gewaschen und im Exsikkator über Silicagel getrocknet: 0,78 g (30%). Aus dem Filtrat lassen sich durch Zugabe von Wasser weitere, wenn auch weniger reine Kristalle gewinnen. Orangefarbene Kristalle, leicht löslich in Äthanol, Aceton und Methylenchlorid. Die Lösung, speziell in Aceton, färbt sich langsam blau. Die gleiche Farbe resultiert sofort bei Zugabe von Oxydationsmitteln wie Ce^{IV} -Verbindungen.

3. *Tetra-n-butylammonium-hexathiocyanato-iridat (III)*, $[(n-C_4H_9)_4N]_3[Ir(SCN)_6]$. Versuche, die Verbindung durch Versetzen des $IrCl_6^{3-}$ -Komplexes mit überschüssigem KSCN herzustellen, schlugen fehl, da der Austausch der Chlorliganden nicht vollständig gelang. Die Analyse der aus dem Gemisch isolierten Verbindungen deutet auf Tetrathiocyanato-Komplexe hin: $[IrCl_2(SCN)_4]^{3-}$. Es ist demnach notwendig, den Chlorokomplex vorher zu zerstören. Dies gelingt wie folgt: 2 g $Na_3[IrCl_6]$, 12 H_2O werden zweimal mit je 5 ml HNO_3 (1:1 verdünnt) auf dem Wasserbad abgedampft. Der Rückstand wird mit absolutem Äthanol extrahiert, das rotbraune Filtrat abermals eingedampft und die Kristallmasse noch 1 Std. auf dem Dampfbad erhitzt. Der Rückstand besteht aus gelbgrünen Kriställchen, die ca. 65% Ir und 22,5% Cl aber kein NO_3^- mehr enthalten. Eine Lösung von 0,15 g dieser Substanz und 13,5 g KSCN in 40 ml Wasser wird 5–6 Std. unter Rückfluss gekocht, wobei sich eine klare, orangegelbe Lösung bildet, die heiss filtriert wird. In das erkaltete Filtrat wird unter Rühren eine Lösung von 0,4 g $[(n-C_4H_9)_4N]Br$ in 5 ml Wasser gegossen. Dabei bilden sich orangegelbe Kristalle, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in möglichst wenig absolutem Äthanol bei 30–35° gelöst werden. Die Lösung wird über Aktivkohle filtriert und bei -10° stehengelassen. Es bilden sich gutgeformte Kristalle, die abgesaugt und mit Äthanol-Petroläther (1:1) gewaschen werden. Die Substanz ist löslich in Äthanol, Aceton, Methylenchlorid usw., unlöslich in Wasser und Äther.

4. *Tetramethylammonium-hexathiocyanato-ferrat (III)*, $[(CH_3)_4N]_3[Fe(NCS)_6]$. Diese Verbindung wurde schon von FORSTER & GOODGAME [9] beschrieben. Eine Darstellung, die vom Eisenperchlorat ausgeht, erscheint jedoch vorteilhafter: Eine Lösung von 1 g $Fe(ClO_4)_3 \cdot 9 H_2O$ in möglichst wenig absolutem Äthanol wird mit einer Lösung von 0,564 g KSCN in Alkohol vermischt. Das ausgefallene $KClO_4$ wird abfiltriert und das Filtrat mit einer alkoholischen Lösung von 0,77 g $[(CH_3)_4N]SCN$ versetzt. Die Kristalle werden abgesaugt und mit Alkohol gewaschen; sie sind wenig löslich in Alkohol und Methylenchlorid, leicht löslich unter Zersetzung in Wasser, Aceton und Dimethylformamid.

5. *Tetramethylammonium-hexaselenocyanato-molybdat (III)*, $[(CH_3)_4N]_3[Mo(NCSe)_6]$. Ausgangsprodukt für die Darstellung ist $K_3[MoCl_6]$, das nach HARTMANN & SCHMIDT [10] gewonnen wurde. Es werden 1,1 g $KSeCN$ in 10 ml Wasser gelöst und mit 0,5 g $K_3[MoCl_6]$ versetzt. Man lässt etwa 20 Min. bei gelegentlichem Umschwenken stehen. Ein Erwärmen über Zimmertemperatur zersetzt die Lösung schnell unter Schwarzfärbung. Es resultiert eine orangegelbe Lösung, die im Vakuumverdampfer abgedampft wird. Der kristalline Rückstand wird mit absolutem Alkohol extrahiert, die gelbe Lösung wird von KCl befreit und mit einer alkoholischen Lösung von $[(CH_3)_4N]SeCN$ versetzt. Es fallen schmutzig gelbgrüne Kristalle aus; die überstehende Lösung färbt sich blauviolett. Es wird abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Rohprodukt löst sich in Aceton mit kirschroter Farbe und wird durch Zusatz von Äther wieder ausgefällt. Diese Umfällung wird bis zu fünfmal wiederholt, bis die Substanz rein gelb ist und in Aceton, Äthanol und Wasser gelbe Lösungen liefert. Die Ausbeute ist gering. Die Kristalle sind nur für relativ kurze Zeit haltbar.

6. *Tetra-n-butylammonium-hexaselenocyanato-ferrat (III)*, $[(n-C_4H_9)_4N]_3[Fe(NCSe)_6]$. Zu einer Lösung von 0,2 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ in 10 ml absolutem Äthanol wird eine Lösung von 0,214 g $KSeCN$ in 10 ml Äthanol gegeben (Molverhältnis $Fe:SeCN^- = 1:3$). Es fällt sofort KNO_3 aus und die Lösung färbt sich kurzfristig blauviolett, dann tiefbraun. Eine Zugabe von einigen Kristallen

KSeCN (ca. 20 mg) lässt die blaviolette Farbe nicht wieder erscheinen. Es wird von KNO_3 abfiltriert und das Filtrat in eine alkoholische Lösung von 0,53 g $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{SeCN}$ eingegossen. Nach dem Einengen auf ca. 10 ml im Vakuum und Abfiltrieren eventueller Verunreinigungen, lässt man die Lösung 4 Tage bei -10° stehen. Die reichlich gebildeten dunklen Kristalle werden abfiltriert und mit Alkohol-Äther-(1:10) gewaschen: schwarzblaue Kristalle vom Smp. 58° , in fein zerriebener Form violettblau; rotbraun löslich in allen untersuchten Lösungsmitteln. Auch in wasserfreiem Methylchlorid bei -10° können keine blauen Lösungen erhalten werden. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit berichteten [2] Eigenschaften anderer Selenocyanat-Komplexe, die in Lösung ebenfalls leicht zerfallen.

Wird bei diesem Ansatz kein Überschuss von KSeCN verwandt, bilden sich rotbraune Kristalle vom Smp. 78° , die anscheinend mit der von BURMEISTER & WILLIAMS [3] beschriebenen Substanz identisch sind. Letztere ist also wohl nicht das Hexaselenocyanat von Fe^{III} , sondern wahrscheinlich das Tetraselenocyanat von Fe^{II} , $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{NCS})_4]$, das für C, H, N, Se nahezu den gleichen Prozentgehalt hat. Nur der Eisengehalt, den BURMEISTER & WILLIAMS [3] nicht bestimmt haben, ist für beide Verbindungen merklich verschieden. Die von uns dargestellte Verbindung hat dagegen im Reflexionsspektrum eine Bande bei 17200 cm^{-1} , die auch von DAY [11] in seiner Untersuchung der Ultraviolettpektren von Pseudohalogenkomplexen erwähnt wird.

7. *Tetra-n-butylammonium-hexaselenocyanato-rhodat (III)*, $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Rh}(\text{SeCN})_6]$. Das Natriumsalz $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, 12 H_2O wird zunächst durch Fällen mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Cl}$ in heisser wässriger Lösung in das Tetrabutylammoniumsalz übergeführt. Dann werden 0,25 g dieser Substanz mit 0,5 g $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{SeCN}$ in 25 ml Wasser aufgelöst und auf dem Wasserbad erwärmt. Es bildet sich ein rotbraunes Öl, von dem man nach 20 Min. abdekantiert. (Das Öl erstarrt in der Kälte zu einer kristallinen Masse; es besteht aus unsauberem, chlorhaltigem Produkt.) Aus der abdekantierten Lösung scheidet sich bei Zimmertemperatur nach etwa einer Stunde die gesuchte Verbindung als feinkristallines, leuchtend rotbraunes Produkt ab. Die Kristalle sind löslich in Äthanol, Aceton und Methylchlorid. Aus dem Öl können durch Behandlung mit SeCN^- weitere Fraktionen gewonnen werden. Die Vorschrift von BURMEISTER & WILLIAMS [3] ist ähnlich; sie arbeiten jedoch in alkoholischer Lösung.

8. *Tetraäthylammonium-tetraselenocyanato-palladat(II) und -platinat(II)*, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{M}(\text{SeCN})_4]$ mit $\text{M} = \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}$. Der Komplex $\text{K}_2[\text{MCl}_4]$, $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{Cl}$ und KSeCN werden in stöchiometrischem Verhältnis in Wasser gelöst. Der rote Niederschlag wird aus Äthanol umkristallisiert. Feine rotbraune Kristalle. Die so gewonnenen Substanzen sind sicher reiner als die von BURMEISTER & WILLIAMS [3], da die Banden des Ultraviolettpektrums besser ausgeprägt sind. Die Platinverbindung zersetzt sich an der Luft schon innerhalb weniger Stunden.

9. *Tetraphenylarsonium-tetraselenocyanato-aurat (III)*, $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}][\text{Au}(\text{SeCN})_4]$. 0,3 g $\text{K}[\text{AuCl}_4]$ und 0,8 g KSeCN (ca. doppelte stöchiometrische Menge) werden in einem Mörser fein zerrieben und in einem ERLLENMEYER-Kolben mit 25 ml CH_2Cl_2 überschichtet. Nach Zugabe von 0,29 g $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{Cl}$ (80% der stöchiometrischen Menge) bildet sich eine kirschrote Lösung. Es wird 3 Min. lang intensiv geschüttelt, über Faltenfilter abfiltriert und das Filtrat mit Petroläther (40–60° Siedebereich) bis zur bleibenden Trübung versetzt. Dann lässt man bei -10° 15 Std. stehen, wobei sich schöne, purpurglänzende Nadeln und Täfelchen ausbilden, die abfiltriert und mit Alkohol und Petroläther gewaschen werden.

Die Vorschrift richtet sich nach einem Verfahren, das BECK *et al.* [12] für die Darstellung komplexer Bleiazide angeben.

Ausser den oben beschriebenen Verbindungen haben wir noch eine Reihe von Salzen der Thiocyanato- und Selenocyanato-Komplexe anderer Metalle mit grossen organischen Ammonium-Ionen durch Umfällen der betreffenden Kaliumsalze mit geeigneten Salzen dieser Ammonium-Ionen hergestellt. Dieser Austausch ist für die Messung der Leitfähigkeiten und der Absorptionsspektren in nichtwässrigen Lösungsmitteln nötig. So wurden die Thiocyanatkomplexe des Cr^{III} , Rh^{III} , Pt^{IV} und die Selenocyanatkomplexe des Hg^{II} und Pt^{IV} durch Fällen mit $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$ bzw. mit $[(n\text{-C}_{10}\text{H}_{23})(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{Br}$ in wässriger Lösung erhalten. Der Thiocyanatkomplex des Mo^{III} [13] wurde in alkoholischer Lösung mit $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]\text{SCN}$ umgesetzt. Die Analysenergebnisse aller dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. *Analysenergebnisse und Schmelzpunkte*

Verbindung	Smp. °C	Berechnete Werte in %				Gefundene Werte in %					
		Metall	S bzw. Se	C	H	N	Metall	S bzw. Se	C	H	N
$[(C_{16}H_{38})(CH_3)_3N]_3[Cr(NCS)_6]$	160-162	4,15	15,33	60,35	10,12	10,05	4,43	15,10	60,23	10,13	10,09
$[(CH_3)_4N]_3[Fe(NCS)_6]$	-	8,90	30,65	34,52	5,79	20,12	9,05	30,54	34,68	5,87	20,32
$[(CH_3)_4N]_3[Mo(NCS)_6]$	~265 ^{a)}	14,39	28,86	32,42	5,44	18,90	14,44	28,74	32,56	5,68	18,74
$[(C_4H_9)_4N]_3[Ru(NCS)_6]$	202	8,60	16,33	55,10	9,25	10,71	8,28	16,04	55,0	9,26	10,55
$[(C_4H_9)_4N]_3[Rh(SCN)_6]$	233	8,73	16,33	55,00	9,23	10,70	9,04	16,02	54,7	9,31	10,51
$[(C_4H_9)_4N]_3[Os(NCS)_6]$	221	15,03	15,21	51,20	8,60	9,96	15,15	15,11	nicht bestimmbar	nicht bestimmbar	10,09
$[(C_4H_9)_4N]_3[Ir(SCN)_6]$	248	15,17	15,19	51,10	8,58	9,95	15,26	15,19	51,28	8,65	10,12
$[(C_4H_9)_4N]_3[Fe(NCSe)_6]$	58	3,96	33,50	45,9	7,70	8,91	3,89	33,28	45,65	7,60	8,99
$[(CH_3)_4N]_3[Mo(NCSe)_6]$	~240 ^{a)}	10,11	49,95	22,8	3,83	13,30	10,17	49,62	22,80	3,79	13,24
$[(C_4H_9)_4N]_3[Rh(SeCN)_6]$	-	7,05	32,40	44,4	7,45	8,64	7,10	32,18	44,29	7,56	8,48
$[(C_2H_5)_4N]_2[Pd(SeCN)_4]$	102-103	13,52	40,07	30,6	5,12	10,69	13,81	40,06	30,76	5,30	10,58
$[(C_2H_5)_4N]_2[Pt(SeCN)_4]$	88	22,27	36,06	27,43	4,60	9,61	22,05	35,82	27,59	4,75	9,60
$[(C_{16}H_{38})(CH_3)_3N]_2[Hg(SeCN)_4]$	84,5	16,86	26,55	42,40	7,12	7,07	16,65	26,40	42,60	7,16	7,00
$[(C_4H_9)_4As][Au(SeCN)_4]$	102	19,70	31,58	33,63	2,01	5,60	20,30	31,10	33,99	2,27	5,54
						As: 7,49				As: 7,05	

a) Zersetzungspunkt

b) Die *Infrarotspektren* wurden in einem PERKIN-ELMER-Gitterspektrophotometer Modell 521 an den festen Substanzen in KBr- oder KJ-Pillen aufgenommen.

c) *Leitfähigkeitsmessungen* (s. Tab. 2). Die elektrischen Leitfähigkeiten wurden mit Hilfe einer Widerstandsbrücke, PHILIPS Modell GH 4249, bei 1000 Hz an $2 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen in Dimethylformamid bestimmt, die innerhalb von 30 s bereitet und gemessen wurden. Die gefundenen Werte sind für homologe Verbindungen innerhalb der üblichen Grenzen identisch. Sie liegen auch in den Wertebereichen, die für zwei-, drei- und vierionige Elektrolyten üblich sind.

Tabelle 2. *Molare elektrische Leitfähigkeiten λ_m verschiedener Komplexe in $2 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen in Dimethylformamid bei $24^\circ \pm 0,5^\circ$*

Komplex	c g/l	λ_m $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$
$[(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N]_3[Cr(NCS)_6]$	2,508	132,4
$[(CH_3)_4N]_3[Mo(NCS)_6]$	1,334	144,9
$[(C_4H_9)_4N]_3[Ru(NCS)_6]$	2,354	148,3
$[(C_4H_9)_4N]_3[Rh(SCN)_6]$	2,358	150,2
$[(C_2H_5)_4N]_2[Pd(SCN)_4]$	1,198	144,4
$[(C_4H_9)_4N]_3[Os(NCS)_6]$	2,532	152,5
$[(C_4H_9)_4N]_3[Ir(SCN)_6]$	2,536	156,3
$[(C_4H_9)_4]_2[Pt(SCN)_6]$	2,057	138
$[(C_2H_5)_4N]_2[Pd(SeCN)_4]$	1,574	138,2
$[(C_4H_9)_4N]_2[Pt(SeCN)_6]$	2,62	116,3
$[(C_6H_5)_4As][Au(SeCN)_4]$	2,00	76,3
$[(C_{16}H_{33})(CH_3)_3N]_2[Hg(SeCN)_4]$	2,379	118,7

d) Die *Elementaranalysen* wurden im Mikrolabor der Ecole de Chimie, Universität Genf, von Dr. K. EDER, durchgeführt.

Infrarotspektren – Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3 sind die IR.-Absorptionsbanden der hier untersuchten Verbindungen zusammengefasst, welche den Schwingungen der Thiocyanat- bzw. Selenocyanat-Liganden zugeordnet werden [14]. Bekanntlich sind im Infrarotbereich die C-N- und C-S- bzw. C-Se-Valenzschwingungen charakteristisch für die Art der Bindung in den Bindungsisomeren [15] [16] [17]. Darüber hinaus geben in Thiocyanaten die Deformationsschwingungen im Bereich von 430 bis 480 cm^{-1} Aufschlüsse über die Bindungsweise der Liganden [18].

Alle IR.-Spektren von Tabelle 3 sind in KBr oder KJ aufgenommen; die in der letzten Spalte angegebenen Referenzen beziehen sich auf bisher bekannte Spektren, deren Frequenzen sich zum Teil von den hier angegebenen minimal unterscheiden, da dort meist Kaliumsalze in Nujol untersucht wurden.

Für Komplexe von Ionen der ersten Übergangsperiode sind die Bindungsverhältnisse eindeutig bestimmbar. In allen Fällen ist der Ligand über das Stickstoffatom an das Zentral-Ion gebunden; es handelt sich also stets um die Isothiocyanate bzw. die Isoselenocyanate. Dies ergibt sich einmal aus der Lage der C-S-Valenzschwingung, die bei 780–860 cm^{-1} zu finden ist [15] [20], bzw. der C-Se-Valenzschwingung, die gegenüber KSeCN [23] in gleicher Weise nach höheren Frequenzen verschoben ist [16] [17]. Ausserdem liegt die C-N-Valenzschwingung für Isothiocyanate in der Regel niedriger als die der Thiocyanate [24]. Auch ist die Form dieser Bande verschieden: man beobachtet bei Isothiocyanaten im Vergleich zu den Thiocyanaten eine verbreiterte Bande, was sich bei Lösungsspektren durch eine grössere integrale Intensität bemerk-

Tabelle 3. Wellenzahlen (in cm^{-1}) der Infrarotspektren von Thiocyanat- und Selenocyanat-Komplexen

Verbindung	$\nu(\text{C-N})^a)$	$\nu(\text{C-S})$ bzw. $\nu(\text{C-Se})^a)$	$\delta(\text{SCN})$ bzw. $\delta(\text{SeCN})^b)$	Medium	Referenz
$[(\text{C}_{16}\text{H}_{39})_3(\text{CH}_3)_3\text{N}]_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$	2073 <i>s</i> ^{c)}	800 <i>w</i>	485 <i>m</i> , <i>sf</i>	KBr	[18] [19] [20] [21]
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{NCS})_6]$	2060, 2050 <i>s</i> , 2012 <i>m</i>	826 <i>w</i>	479 <i>m</i> , <i>sf</i> , 450 <i>w</i>	KBr	[9]
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Mo}(\text{NCS})_6]$	2054 <i>s</i>	819 <i>w</i>	482 <i>m</i> , <i>sf</i> , 452 <i>w</i>	KBr	[19] [21]
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Ru}(\text{NCS})_6]$	2095 <i>s</i>	812 <i>m</i> , 692 <i>w</i>	472 <i>w</i> , 453 <i>w</i> , 428 <i>w</i>	KBr	
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Rh}(\text{NCS})_6]$	(2115 <i>m</i>) ^{d)} , 2093 <i>s</i> , <i>sf</i>	816 <i>m</i> , 699 <i>m</i> , <i>w</i>	463 <i>w</i> , 433 <i>m</i> , <i>b</i>	KBr	[19] [22]
$\text{K}_2[\text{Rh}(\text{SCN})_6]$	2095 <i>s</i>	710 <i>m</i> , <i>w</i>	465 <i>m</i> , <i>sf</i> , 450, 440, 420	KBr	
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Os}(\text{NCS})_6]$	2090 <i>s</i>	822 <i>m</i> , <i>sf</i> , 689 <i>w</i>	478 <i>w</i> , 463 <i>w</i> , 427 <i>m</i> , <i>w</i>	KBr	
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{SCN})_6]$	2127 <i>m</i> , 2098 <i>s</i> , <i>sf</i> 2129 <i>m</i> , 2108 <i>s</i>	822 <i>m</i> , 693 <i>w</i>	430 <i>w</i>	KBr	
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$	2118 <i>s</i> , <i>sf</i> , 2100 <i>s</i> , <i>sf</i>	693 <i>w</i>	460 <i>w</i> , 428 <i>w</i> , 413 <i>w</i>	CH_2Cl_2 (Lösung)	
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SCN})_6]$		700 <i>m</i> , <i>sf</i>	468 <i>w</i> , 432 <i>w</i> , 422 <i>m</i> , <i>sf</i>	KBr	[15] [18] [19] [20]
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Fe}(\text{NCSe})_4]^e)$	2047 <i>s</i>	665 <i>w</i>	434 <i>m</i>	KBr	[3]
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{NCSe})_6]$	(2100 <i>m</i>), 2049 <i>s</i>	658 <i>w</i>	429 <i>w</i>	KBr	
$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3[\text{Mo}(\text{NCSe})_6]$	2050 <i>s</i>	653 <i>m</i>	443 <i>m</i> , <i>sf</i>	KBr	
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_3[\text{Rh}(\text{SeCN})_6]$	2100 <i>s</i> , <i>sf</i>	523 <i>w</i>	435 <i>w</i> , <i>b</i> , (400 <i>w</i>), 392 <i>w</i>	KBr	[3]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{SeCN})_4]$	2116 <i>s</i> , <i>sf</i> , 2068 <i>w</i>	526 <i>m</i> , <i>sf</i>	418 <i>w</i> , 408 <i>w</i> , 381 <i>w</i> , <i>sf</i>	KBr	[2] [3]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{SeCN})_4]$	2117 <i>s</i> , <i>sf</i> , 2067 <i>w</i>	519 <i>m</i> , <i>sf</i>	418 <i>w</i> , 400 <i>w</i> , 375 <i>w</i>	KJ	[3]
$[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{SeCN})_6]$	2116 <i>s</i> , <i>sf</i>	526 <i>m</i>	422 <i>w</i> , 398 <i>w</i> , 370 <i>w</i>	KBr	
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{SeCN})_6]$	2126 <i>s</i> , 2085 <i>w</i> , <i>sf</i>	526 <i>m</i>	419 <i>w</i> , 394 <i>w</i> , 383 <i>w</i> , <i>sf</i> , 372 <i>w</i> , <i>sf</i>	KJ	[18]
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}][\text{Au}(\text{SeCN})_4]$	2118 <i>s</i> , <i>sf</i>	516 <i>m</i> , <i>sf</i>	von Kation überdeckt	KBr	
$[(\text{C}_{10}\text{H}_{21})_3(\text{CH}_3)_3\text{N}]_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_4]$	2110 <i>s</i> , <i>sf</i> , 2060 <i>m</i>	527 <i>m</i>	392 <i>w</i> , <i>sf</i> , 380 <i>w</i> , <i>sf</i> , 348 <i>w</i>	KBr	
$\text{K}_2[\text{Hg}(\text{SeCN})_4]$		545 <i>m</i> , <i>sf</i>	410 <i>w</i> , <i>sf</i> , (400 <i>w</i>), 394 <i>w</i> , <i>sf</i> , 355 <i>w</i>	KJ	[17]

a) Valenzschwingung

b) Deformationsschwingung

c) Intensitäten: *s*, stark; *m*, mittel; *w*, schwach; *sf*, scharf; *b*, breit

d) Klammern bedeuten Bandenschultern

e) *s*, Text (Experimentelles)

bar macht [25]. Das gleiche gilt auch für die Selenocyanate [3]. Die SCN-Deformationsschwingung liegt bei Isothiocyanaten in der Nähe von 475 cm^{-1} ; die Thiocyanate haben meist mehrere Banden bei niedrigeren Wellenzahlen [18]. Wie aus Tabelle 3 zu ersehen ist, gilt dies auch für die Selenocyanate. Während die Isoselenocyanate (Fe^{II} , Fe^{III} , Mo^{III}) eine Bande bei $430\text{--}440\text{ cm}^{-1}$ haben, finden sich bei allen Selenocyanaten mehrere Absorptionen niederer Frequenz. Diese Merkmale sind jedoch besser bei den Kaliumsalzen zu beobachten. So ist etwa die Bandenstruktur der SCN-Deformationsschwingungen beim $\text{K}_9[\text{Rh}(\text{SCN})_6]$ deutlicher ausgeprägt als bei dem entsprechenden Tetrabutylammonium-Salz. Der analoge Ir^{III} -Komplex hat sogar nur eine Deformationsschwingung.

Überhaupt machen sich allgemein die starken Absorptionen der organischen Kationen störend bemerkbar. Das behindert vor allem die Diskussion der Bindungsverhältnisse in den Thiocyanatkomplexen des Ru^{III} und Os^{III} , deren Kaliumsalze von uns nicht sauber kristallisiert werden konnten. Für alle anderen Ionen der zweiten und dritten Übergangsperiode ist die Zuordnung der Bindungsisomeren auf Grund des Infrarotspektrums eindeutig. Sie stimmt überein mit der AHLAND-CHATT-DAVIES-PEARSON-Klassifizierung der komplexen Ionen [4] [5] [26]. Danach sollten das «harte» Mo^{III} N-gebunden und die «weichen» Ionen Rh^{III} , Pd^{II} , Ir^{III} , Pt^{II} , Pt^{IV} , Au^{III} , Hg^{II} S- bzw. Se-gebunden sein. Alle Spektralbereiche im Infraroten bestätigen diese Bindungsverhältnisse. Bei Ru^{III} und Os^{III} ist die entsprechende Zuordnung dagegen nicht so eindeutig. Nach der oben genannten Klassifizierung liegen beide Ionen entweder im Grenzbereich [4] oder werden sogar als «weich» (Typ b) klassifiziert [26]; sie sollten also mit Thiocyanatliganden über Schwefel koordinieren. Das Infrarotspektrum liefert darüber jedoch keine klaren Aussagen. Vielmehr finden sich in allen Bereichen Banden, die auf beide Bindungsformen hindeuten. Die C-S-Valenzschwingungen liegen bei 690 und 820 cm^{-1} ; die letztere entspricht keiner Oberfrequenz einer Deformationsschwingung. Dagegen ist jedoch zu beachten, dass auch im Tetrabutylammoniumsalz der mit Sicherheit S-gebundenen Rh^{III} - und Ir^{III} -Verbindungen eine ähnliche Bande auftritt. Die C-N-Valenzschwingung liegt für Ru^{III} und Os^{III} bei relativ niedrigen Wellenzahlen. Diese Verschiebung reicht aber nicht aus, um zweifelsfrei auf N-gebundene Liganden zu schliessen. Die Deformationsschwingungen finden sich bei Frequenzen um 475 cm^{-1} , ebenso wie bei niederen Wellenzahlen, was gleichfalls auf N- und S-gebundene Liganden hindeutet. Bisher sind aber noch keine Verbindungen bekannt, die in einem Komplex vereint Thiocyanat- und Isothiocyanat-Liganden enthalten. Die von RAYMOND & BASOLO [27] isolierte Tris(aminoäthyl)-amin-Verbindung $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{NCS})(\text{SCN})]$ erwies sich als Salz eines 5fach koordinierten Komplexes $[\text{Cu}(\text{tren})(\text{NCS})]\text{SCN}$ [28]. Auch die Diskussion eines Brückenkomplexes entfällt, da die Molekulargewichtsbestimmung, die Leitfähigkeitsmessung und die Elementaranalyse auf einkernige Komplexe hinweisen. Ausserdem sollte bei einem SCN-Brückenkomplex die C-N-Valenzschwingung bei höheren Wellenzahlen liegen [24]. Eine Entscheidung auf Grund von Messungen der kernmagnetischen Resonanz ^{14}N [29] entfällt, da diese Verbindungen paramagnetisch sind (low spin d^5). Das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich enthält dagegen Hinweise, die eher auf N-gebundene Liganden deuten [30]. Eine solche Zuordnung wird gestützt durch einen Vergleich mit dem entsprechenden SCN-Komplex von Rhenium(IV), der kürzlich als Isothiocyanat charakterisiert wurde [31]. Obwohl die

Beweise nicht eindeutig sind, neigen wir auf Grund der gemachten Erfahrungen zu der Annahme, dass es sich bei den vorliegenden Ru^{III}- und Os^{III}-Verbindungen um N-gebundene Komplexe handelt. Aus diesem Grund haben wir in den obigen Tabellen deren Formeln als Isothiocyanate angegeben.

Wir danken Herrn Dr. C. K. JØRGENSEN für sein Interesse an der Arbeit und für wertvolle Diskussionen. Ausserdem danken wir Frl. I. HÖFLINGER und Herrn M. P. RUCH für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Infrarotspektren.

SUMMARY

Some 6:1 thiocyanate complexes of Fe^{III}, Mo^{III}, Ru^{III}, Os^{III}, Ir^{III} and some 6:1 or 4:1 selenocyanate complexes of Fe^{II}, Fe^{III}, Mo^{III}, Rh^{III}, Pd^{II}, Pt^{II}, and Au^{III} have been prepared as salts of large organic cations. The compounds are characterized by their infra-red spectra and by conductance measurements. In particular the linkage property of the thiocyanate and selenocyanate ligand is discussed together with the consequences it has on the AHRLAND-CHATT-DAVIES-PEARSON classification of the central ions.

Cyanamid European Research Institute
Cologny, Genf

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H.-H. SCHMIDTKE, *J. inorg. nucl. Chemistry* **28**, 1735 (1966).
- [2] D. FORSTER & D. M. L. GOODGAME, *Inorg. Chemistry* **4**, 1712 (1965).
- [3] J. L. BURMEISTER & L. E. WILLIAMS, *Inorg. Chemistry* **5**, 1113 (1966).
- [4] S. AHRLAND, J. CHATT & N. R. DAVIES, *Quart. Reviews* **12**, 265 (1958).
- [5] R. G. PEARSON, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- [6] H.-H. SCHMIDTKE, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2522 (1965).
- [7] C. K. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford 1962, S. 196.
- [8] P. POWERS YAFFE & A. F. VOIGT, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2500 (1952).
- [9] D. FORSTER & D. M. L. GOODGAME, *J. chem. Soc.* **1965**, 268.
- [10] H. HARTMANN & H.-J. SCHMIDT, *Z. physikal. Chem., N.F.* **11**, 234 (1957).
- [11] P. DAY, *Inorg. Chemistry* **5**, 1619 (1966).
- [12] W. BECK, W. P. FEHLHAMMER, P. PÖLLMANN, E. SCHUIERER & K. FELDL, *Chem. Ber.*, **100**, 2335 (1967).
- [13] J. MAAS & J. SAND, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41**, 1506 (1908).
- [14] Vgl. K. NAKAMOTO, «Infra-red spectra of inorganic and coordination compounds», J. Wiley, New York 1963.
- [15] A. TURCO & C. PECILE, *Nature* **191**, 66 (1961).
- [16] F. A. COTTON, D. M. L. GOODGAME, M. MAAS & T. E. MAAS, *Inorg. Chemistry* **1**, 565 (1962).
- [17] A. TURCO, C. PECILE & M. NICOLINI, *J. chem. Soc.* **1962**, 3008.
- [18] A. SABATINI & I. BERTINI, *Inorg. Chemistry* **4**, 959 (1965).
- [19] J. LEWIS, R. S. NYHOLM & P. W. SMITH, *J. chem. Soc.* **1967**, 4590.
- [20] A. TRAMER, *J. Chim. physique* **59**, 232 (1962).
- [21] D. FORSTER & D. M. L. GOODGAME, *Inorg. Chemistry* **4**, 715 (1965).
- [22] H.-H. SCHMIDTKE, *Inorg. Chemistry* **5**, 1682 (1966).
- [23] H. W. MORGAN, *J. inorg. nucl. Chemistry* **16**, 367 (1960).
- [24] P. C. H. MITCHELL & R. J. P. WILLIAMS, *J. chem. Soc.* **1960**, 1912.
- [25] C. PECILE, *Inorg. Chemistry* **5**, 210 (1966).
- [26] S. AHRLAND, *Structure and Bonding* **1**, 207 (1966).
- [27] K. N. RAYMOND & F. BASOLO, *Inorg. Chemistry* **5**, 1632 (1966).
- [28] P. C. JAIN & E. C. LINGAFELTER, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 724 (1967).
- [29] O. W. HOWARTH, R. E. RICHARDS & L. M. VENANZI, *J. chem. Soc.* **1964**, 3335.
- [30] H.-H. SCHMIDTKE, wird demnächst veröffentlicht.
- [31] F. A. COTTON, W. R. ROBINSON, R. A. WALTON & R. WHYMAN, *Inorg. Chemistry* **6**, 929 (1967).