

Doppelkomplexsalze von Co(II), Ni(II) und Cu(II) mit Thioharnstoffliganden im Kationkomplex und Thiocyanatliganden im Anionkomplex

Von

Wassil St. Krystew

Hochschule für Landwirtschaft „W. Kolarow“ — Plovdiv, Bulgarien

(Eingegangen am 22. Mai 1975)

*Double Complex Salts of Co(II), Ni(II) and Cu(II) with Thio-
carbamide Ligands in the Cation Complex and Thiocyanate
Ligands in the Anion Complex*

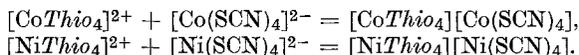
Three new double complex compounds of the following type were obtained: $[\text{CoThio}_4][\text{Co}(\text{SCN})_4]$, $[\text{NiThio}_4][\text{Ni}(\text{SCN})_4]$ and $(\text{CuThio}_4)(\text{CuCo}(\text{SCN})_4)$. The melting points of the compounds were determined, and the molecular weight of the first. The IR-spectra were studied and the metal-ligand bond interpreted. It was shown that the metal—thiourea bond in all compounds is formed via the sulphur atom. In the complex anion of the first and second compounds Co(II) and Ni(II) are coordinated with SCN^- through the nitrogen atom. In the third, more complicated compound, Cu(II) is coordinated to SCN^- through the sulphur atom, and Co(II) through the nitrogen atom, a bridging bond being formed.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung unserer Untersuchungen^{1, 8} über die Darstellung von Doppelkomplexsalzen einiger Übergangsmetalle mit organischen Liganden im Kation und mit anorganischen Liganden im Anion dar. Neuerdings zeigt sich ein steigendes Interesse an der Untersuchung von komplizierteren Komplexverbindungen, an deren Zusammensetzung mehr als ein Komplexbildner sowie verschiedene Liganden^{2, 9} beteiligt sind. Um unsere bisherigen Untersuchungen der Doppelkomplexsalze einiger Übergangsmetalle mit Thioharnstoff im Kationkomplex und mit Thiocyanat im Anionkomplex zu erweitern, untersuchten wir die Synthese derartiger Verbindungen des Typs $[\text{MThio}_4][\text{M}(\text{SCN})_4]$ und $[\text{MThio}_4][\text{MM}'(\text{SCN})_6]$, wobei mit M und M' verschiedene zweiwertige Metalle, und mit Thio der Thioharnstoff bezeichnet wird. Als Komplexbildner dienten Übergangsmetalle in der Reihenfolge Co, Ni und Cu, und als Liganden Thioharnstoff

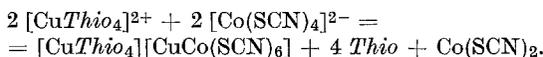
und Thiocyanat, die vom Gesichtspunkt der Koordinierung aus von Interesse sind, da sie zwei verschiedene Atome mit Donoreigenschaften, N und S, enthalten. Die Interpretation der Metall—Ligand-Bindung (M — $Thio$ und M — SCN) wird zur Klärung einiger Strukturmerkmale derartiger Verbindungen beitragen.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Doppelkomplexsalze wurden nach einer von uns bereits beschriebenen Methodik^{1, 8} gewonnen. Als Reagens benutzte man: $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$, $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$, $(NH_2)_2CS$, $KSCN$ — alle in p. a.-Qualität: Zunächst wurden die einzelnen Komplexe aus den entsprechenden Metallsalzen mit Thioharnstoff bzw. mit $KSCN$ in Wasser—Alkohol-Lösungen gewonnen, dann miteinander umgesetzt:



Bei Verwendung von zwei verschiedenen Übergangsmetallen wurde festgestellt, daß der Vorgang nach einem anderen Schema verläuft und daß sich eine in Hinsicht auf die Zusammensetzung und die Struktur kompliziertere Verbindung bildet:



So wurden drei neue Komplexverbindungen gewonnen:

1. $[CoThio_4][Co(SCN)_4]$, 2. $[NiThio_4][Ni(SCN)_4]$, 3. $[CuThio_4][CuCo(SCN)_6]$.

Zur Klärung einiger Strukturmerkmale wurden die Infrarotspektren im Bereich 400 — 4000 cm^{-1} mit dem Spektroskop Perkin-Elmer in einer KBr -Tablette aufgenommen (Tab. 2). Es wurde die relative elektrische Leitfähigkeit κ gemessen und der Schmelzpunkt der Stoffe bestimmt, auch wurde die Löslichkeit im Wasser und in organ. Lösungsmitteln untersucht. Von der Verbindung $[CoThio_4][Co(SCN)_4]$ wurde das Molekulargewicht nach der Methode von *Rast* bestimmt; die übrigen Verbindungen werden von *Kampfer* nicht gelöst. Außerdem wurde eine quant. Elementaranalyse der neuen Verbindungen durchgeführt (Tab. 3).

Ergebnisse und Auswertung

Die neuen Verbindungen erscheinen kristallin in deutlich ausgeprägten Nadeln. Einige ihrer physikalischen Eigenschaften werden in Tab. 1 angeführt. Von Benzol, Toluol und ähnlichen Lösungsmitteln werden sie praktisch nicht gelöst. Das ermittelte Molekulargewicht der Verbindung $[CoThio_4][Co(SCN)_4]$ beträgt 637 (ber. 655).

Zur Interpretation der Metall-Thioharnstoffbindung im Kationkomplex der Verbindungen benutzten wir den Vergleich ihrer IR-Spektren mit dem IR-Spektrum des Thioharnstoffs. Tab. 2 zeigt, daß das charak-

teristische Maximum $\nu(\text{C}=\text{S})$ des freien Thioharnstoffs bei 1080 cm^{-1} in den Komplexen fast verschwindet. Verschiebung oder Verschwinden dieser Frequenz ist aber nach Untersuchungen von Imagushi³, aber auch von anderen Autoren^{5, 10, 11} als Beweis für die Koordinierung durch das Schwefelatom des Thioharnstoffs anzusehen; dagegen würde Verschiebung der $\nu(\text{NH})$ bei $3160, 3260$ und 3360 cm^{-1} sowie von $\delta(\text{NH})$

Tabelle 1

Nr.	Verbindung	Farbe	Schmp. °C	κ bei 25 °C	Löslichkeit		
					Wasser	Äthanol	Äther
1	[CoThio ₄][Co(SCN) ₄]	rotbraun	150	$1,7 \cdot 10^{-3}$	lös.	lös.	lös.
2	[NiThio ₄][Ni(SCN) ₄]	gelbgrün	200	$1,6 \cdot 10^{-3}$	schwer lös.	schwer lös.	schwer lös.
3	[CuThio ₄][CuCo(SCN) ₆]	dunkelgr.	147	$3,5 \cdot 10^{-3}$	schwer lös.	lös.	praktisch unlös.

Tabelle 2. IR-Frequenzen (cm^{-1})

	$\delta(\text{NCS})$	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{C}=\text{S})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{NH})$			
[CoThio ₄][Co(SCN) ₄]	490	525	815	—	1620	2070	3190	3280	3370
[NiThio ₄][Ni(SCN) ₄]	480	510	810	—	1620	2080	3190	3280	3370
[CuThio ₄][CuCo(SCN) ₆]	460	510	780, 820 705—715	—	1610	2110	3180	3270—3340	
CS(NH ₂) ₂	—	—	1080	1620	—	3160	3260	3360	
KSCN	485	750	—	—	2050	—	—	—	

bei 1620 cm^{-1} für Koordinierung über die Stickstoffatome der Aminogruppen sprechen. In den neuen Verbindungen sind aber die $\nu(\text{NH})$ -Frequenzen nur um $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$ zu höheren Frequenzen verschoben, was ebenso wie die unveränderte $\delta(\text{NH})$ -Frequenz die Nichtbeteiligung der Aminogruppen an der Koordinierungsbindung bestätigt.

Die in den Spektren der Verbindungen in den behandelten Bereichen trotzdem eingetretenen Veränderungen (besonders die bei der Verbindung 3), wie zum Beispiel die Verschmelzung der Maxima bei 3270 bis 3340 cm^{-1} , sind nach unserer Auffassung auf die bestehenden Wasserstoffbindungen zurückzuführen, die für die Gruppe NH_4^+ charakteristisch sind. Die Koordinierung des Thioharnstoffs mit Übergangsmetallen durch das Schwefelatom wurde auch bei unseren früheren Untersuchungen von Komplexverbindungen des Quecksilbers(II) mit dem Thioharnstoff^{1, 8} nachgewiesen.

Die Interpretation der Metall—Thiocyanat-Bindung im Komplexanion der Verbindungen beruht auf drei Hauptschwingungen^{5, 7}: ν (CN), bei 2050 cm^{-1} , ν (CS) bei 750 cm^{-1} und δ (NCS) bei 450 cm^{-1} . Wenn SCN^- an der Koordinierung mit dem Stickstoffatom teilnimmt, erhöhen sich ν (CN), ν (CS), δ (NCS) und ihre charakteristischen Maxima treten dementsprechend bei $2070\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$, $780\text{--}850\text{ cm}^{-1}$ und 470 bis 500 cm^{-1} auf. Bei der Koordinierung von SCN^- durch das Schwefelatom werden ν (CS) und δ (NCS) bei $690\text{--}720\text{ cm}^{-1}$ und $410\text{--}460\text{ cm}^{-1}$ gesenkt. Aus Tab. 2 wird ersichtlich, daß die Bande von ν (CN) bei den Verbindungen 1 und 2 zu den höheren Frequenzen 2070 und 2080 cm^{-1} , die von ν (CS) auf $810\text{--}815\text{ cm}^{-1}$ sowie die von δ (NCS) auf 480 bis 530 cm^{-1} verschoben wird. Das beweist eindeutig, daß eine Koordinierung von Co(II) und Ni(II) mit SCN^- durch das Stickstoffatom erfolgt. Eine analoge Koordinierung wurde auch von anderen Autoren bei Komplexverbindungen vom einfacheren Typ nachgewiesen¹²⁻¹⁶.

Das Komplexanion der Verbindung 3, $[\text{CuCo}(\text{SCN})_6]$, hat offensichtlich eine kompliziertere Zusammensetzung und Struktur. Das zeigt sich auch im Spektrum der Verbindung. Die Frequenzen von ν (CN) liegen höher, etwa bei 2100 cm^{-1} . Gleichzeitig werden ν (CS) in einige Komponenten bei $705\text{--}715\text{ cm}^{-1}$ und $780\text{--}820\text{ cm}^{-1}$ als auch δ (NCS) bei 460 und 510 cm^{-1} aufgespalten. Die Analyse dieser Angaben ergibt, daß eine Koordinierung sowohl mit dem Schwefel- als auch mit dem Stickstoffatom von SCN^- vor sich geht. In diesem Fall nehmen wir an, daß die Koordinierung von Co(II) mit SCN^- durch das Stickstoffatom, und die mit Cu(II) durch das Schwefelatom erfolgt, indem zwi-

Tabelle 3

	$[\text{CoThio}_4][\text{Co}(\text{SCN})_4]$		$[\text{NiThio}_4][\text{Ni}(\text{SCN})_4]$		$[\text{CuThio}_4][\text{CuCo}(\text{SCN})_6]$	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Co	18,45	17,23	—	—	7,03	7,89
Ni	—	—	17,95	17,39	—	—
Cu	—	—	—	—	15,14	16,07
S	38,74	37,70	38,77	38,46	38,21	37,48
N	25,67	25,84	25,68	25,64	23,36	22,57
C	14,68	14,77	14,69	14,80	14,32	13,60
H	2,46	2,77	2,48	3,07	1,92	2,35

sehen einigen SCN^- eine Brückenbindung zustandekommt. Es ist bekannt^{5, 13}, daß die Brückenbindung von einer Erhöhung der Frequenzen von ν (CN) bis $2120\text{--}2140\text{ cm}^{-1}$ begleitet wird, die in unserem Fall fehlt. Das ist wahrscheinlich auf die Kompliziertheit der Verbindung, auf den Einfluß beider Komplexe und der unterschiedlichen Metallionen

im Komplexanion zurückzuführen. Für das letztere schlagen wir eine zweikernige Struktur vor:



Wir meinen aber, daß diese Struktur weiterer Beweise bedarf, so daß sie Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen sein wird.

Die Gewinnungsart der Verbindungen, die Analyse der Infrarotspektren, das Molekulargewicht der Verbindung **1** und die analytischen Angaben (Tab. 3) zeigen, daß die Struktur der Verbindungen Doppelkomplexsalze der von uns vorgeschlagenen Art darstellt.

Literatur

- ¹ *Мл. Генчев* und *В. Ст. Чростев*, *Natura* [Plovdiv Bulg.] **1**, 49 (1972).
- ² *M. T. Beck*, *Chemistry of Complex equilibria*. Budapest: 1970.
- ³ *A. Imagushi*, *R. B. Penland*, *S. Mirushima*, *T. Y. Lane*, *C. Curran* und *J. V. Guagliana*, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 527 (1958).
- ⁴ *W. Satherband*, *Disc. Faraday Soc.* **9**, 274 (1950).
- ⁵ *A. J. Tramer*, *Chim. phys. Biol.* **59**, 232 (1962).
- ⁶ *J. Chatt* und *L. A. Duncanson*, *Nature* **178**, 997 (1956).
- ⁷ *J. Lewis*, *R. S. Nyholm* und *P. W. Smith*, *J. chem. Soc.* **1961**, 4590.
- ⁸ *В. Ст. Кръстев*, *Н. Т.* на ПУ-Пловдив [Bulg.] 1974, im Druck.
- ⁹ *Яцимирски К. Б.*, *Ж. неорг. хим.* **16**, 585 (1971); *Chem. Abstr.* 10827 n (1971).
- ¹⁰ *Мл. Генчев*, *Н. Т.* на ВПИ, Пловдив [Bulg.] **2**, 57 (1964); *Chem. Abstr.* **63**, 10980 f (1965).
- ¹¹ *П. Станчева*, *Н. Т.* на ВПИ-Пловдив **8**, 1, 103 (1970).
- ¹² *Ю. Я. Харитонов*, *Г. В. Цинцадзе*, *Ж. неорг. хим.* **10**, 35 (1965).
- ¹³ *М. А. Порай-Кошиц*, *Г. В. Цинцадзе*, *Кристаллохимия, Итоги науки, [М]* 168 (1967); *Chem. Abstr.* 100323 a (1968).
- ¹⁴ *А. Ю. Цивадзе*, *Ю. Я. Харитонов*, *Г. В. Цинцадзе*, *Ж. Физич. хим.* **1971**, 1434.
- ¹⁵ *Ю. Я. Харитонов*, *Г. В. Цинцадзе*, *А. Ю. Цивадзе*, *Ж. неорг. хим.* **15**, 1563 (1970); *Chem. Abstr.* 60804 g (1970).
- ¹⁶ *П. Станчева*, *Л. Станчев*, *Почвознание и агрохимия* **1**, 37 (1971); *Chem. Abstr.* 91446 n (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Ass. W. St. Krystew
Lehrstuhl für allgemeine Chemie
D. Mendeleev-Str. 12
Plovdiv
Bulgarien