

Doppelkomplexsalze des Thioharnstoffs und der Thiocyanat-Ionen mit den Übergangsmetallen Cd(II), Cu(II) und Co(II)

Von

Wassil St. Krystew

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

(Eingegangen am 20. Dezember 1976)

Double Complex Salts of Thiourea and Thiocyanate Ions With the Transition Metals Cd(II), Cu(II), and Co(II)

Three new double complex compounds with the following compositions were obtained: $[\text{Cd}(\text{thio})_4] \cdot [\text{Cd}(\text{SCN})_4]$, $[\text{Cd}(\text{thio})_4] \cdot [\text{Co}(\text{SCN})_4]$, $[\text{Cu}(\text{thio})_4] [\text{Cd}_2(\text{SCN})_6]$.

Some of their physical properties including melting points and electric conductivity have been determined. The study of their IR-spectra shows that the metal—thiourea bond in the complex cation is formed via the sulphur atom. The Co—SCN bond in the complex anion $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ is formed through the nitrogen atom, and in $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ the cadmium—thiocyanate bond is probably formed with some groups through the sulphur atom, and with others through the nitrogen.

In the complex anion $[\text{Cd}_2(\text{SCN})_6]^{2-}$ the IR spectral data show that a bridging bond is also formed.

Die vorliegende Arbeit stellt eine Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Synthese von neuen Übergangsmetallsalzen, deren Kation ein Thioharnstoff- und deren Anion ein Thiocyanatkomplex ist^{1, 2, 11}, teils mit gleichen, teils mit verschiedenen Metallen im Kation- und Anionkomplex. Unsere Wahl fiel auf die Verbindungen des Typs $[M(\text{thio})_4][M(\text{SCN})_n]$, wobei M das Übergangsmetall, *thio* den Thioharnstoff bezeichnet. Als Komplexbildner im Kationkomplex haben wir Cd(II) oder Cu(II), im Anionkomplex Co(II) oder Cd(II) als Metalle mit starken Akzeptoreigenschaften gewählt. Es liegen fast keine Literaturangaben über die Natur derartiger Komplexverbindungen vor. Deshalb hat die vorliegende Untersuchung sowohl vom theoretischen als auch vom praktischen Gesichtspunkt Interesse.

Experimenteller Teil

Die untersuchten Doppelkomplexsalze wurden nach einer von uns bereits verwendeten Methodik gewonnen^{1, 2, 11}. Es wurden drei neue Komplexverbindungen gewonnen: $[\text{Cd}(\text{thio})_4][\text{Cd}(\text{SCN})_4]$, $[\text{Cd}(\text{thio})_4][\text{Co}(\text{SCN})_4]$ und $[\text{Cu}(\text{thio})_4][\text{Cd}_2(\text{SCN})_6]$.

Es wurden einige ihrer physikalischen Eigenschaften (Löslichkeit, Schmp. und elektrische Leitfähigkeit σ) untersucht. Der Schmp. wurde mit dem *Thiele*-Gerät, die Leitfähigkeit mit dem Konduktoskop vom Typ 024 (CSSR) bei 25 °C ermittelt. Die IR-Spektren wurden im Bereich 400—4000 cm^{-1} mit dem Spektroskop UR-20 in Nujol-Suspension, im Bereich 650—850 cm^{-1} in Hexachlorbutadien aufgenommen.

$[\text{Cd}(\text{thio})_4][\text{Cd}(\text{SCN})_4]$ ist weiß, Schmp. 183 °C, σ bei 25 °C = $2,28 \cdot 10^{-3}$

Ber. C 12,62, H 2,12, Cd 29,51, N 22,06, S 33,70, CSN 30,51

Gef. C 12,32, H 2,99, Cd 28,91, N 22,30, S 33,70, SCN 30,36

$[\text{Cd}(\text{thio})_4][\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ist blau, Schmp. 194 °C, σ bei 25 °C = $3,5 \cdot 10^{-3}$

Ber. C 13,56, H 2,29, Cd 15,87, Co 8,32, N 23,73, S 36,19

Gef. C 12,85, H 2,05, Cd 15,38, Co 7,79, N 23,29, S 35,60

$[\text{Cu}(\text{thio})_4][\text{Cd}_2(\text{SCN})_6]$ ist weiß, Schmp. 177 °C, σ bei 25 °C = $2,2 \cdot 10^{-4}$

Ber. C 12,76, H 1,71, Cd 23,88, Cu 6,75, N 20,83, S 34,06

Gef. C 12,55, H 2,22, Cd 23,94, Cu 7,21, N 20,38, S 33,78

Ergebnisse und Auswertung

Die neuen Doppelkomplexsalze sind feste kristalline Stoffe. Im allgemeinen sind sie in Wasser und in organischen Lösungsmitteln wenig löslich.

Zur Klärung der Metall—Ligand-Bindung wurden die IR-Spektren der Verbindungen mit denen des Thioharnstoffes und des Kaliumthiocyanates verglichen, und zwar die Veränderungen der IR-Absorption der C=S-Gruppe im Bereich 1100 cm^{-1} , die $\nu(\text{NH})$ bei 3100 bis 3500 cm^{-1} und die $\delta(\text{NH})$ bei 1620 cm^{-1} .

Die Bande $\nu(\text{C}=\text{S})$ bei 1080 cm^{-1} des nichtkoordinierten Thioharnstoffes ist in den Spektren der drei Verbindungen (Tab. 1) bis zum Verschwinden stark deformiert und bei der Verbindung $[\text{Cd}(\text{thio})_4][\text{Cd}(\text{SCN})_4]$ tritt ein neues Maximum bei 1120 cm^{-1} auf. Diese Veränderungen zeigen auf, daß eine Koordinierung durch das Schwefelatom zustandekommt. Die Veränderungen der Schwingungen der NH-Gruppe im Bereich 3100—3500 bzw. 1620 cm^{-1} sind gering, d. h., daß die Aminogruppen an der Koordinierung mit den Metallatomen nicht beteiligt sind. Die Koordinierung des Thioharnstoffes mit anderen Metallionen über das Schwefelatom wurde bereits in früheren Arbeiten von uns nachgewiesen^{1, 2, 11}.

Bezüglich der Bestimmung der Metall—Thiocyanat-Bindung im Anionkomplex der Verbindungen stützen wir uns auf drei Haupt-

schwingungen: ν (CN) bei 2050 cm^{-1} , ν (CS) bei 750 cm^{-1} und δ (NCS) bei 450 cm^{-1} , die für das nichtkoordinierte Thiocyanatanion charakteristisch sind⁷⁻⁹. Wie aus Tab. 1 ersichtlich, ist ν (C—S) der Verbindung $[\text{Cd}(\text{thio})_4][\text{Cd}(\text{SCN})_4]$ nach niedrigeren Frequenzen zu 715 cm^{-1} verschoben, was eine Koordinierung des Cadmiums mit SCN^- über das Schwefelatom anzeigt. Gleichzeitig beobachtet man eine Absorptionslinie von ν (C—S) bei 805 cm^{-1} und eine intensive Bande von ν (CN) bei 2090 cm^{-1} , die zusammen beweisen, daß auch eine Koordinierung mit dem Stickstoffatom vorliegt. Die Koordinierung des Cadmiums

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

	δ (NCS)	ν (C—S)	ν (=C=S)	δ (NH)	ν (CN)	ν (NH)		
$[\text{Cd}(\text{thio})_4][\text{Cd}(\text{SCN})_4]$	420, 460 475, 485	715 805	1120	1625	2090	3200	3280	3370
$[\text{Cd}(\text{thio})_4][\text{Co}(\text{SCN})_4]$	417 460—470	710 825	—	1610 1625	2095	3190	3280	3385
$[\text{Cu}(\text{thio})_4][\text{Cd}_2(\text{SCN})_6]$	425, 457 480	712 800	—	1625	2105 2135	3200	3290	3390
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	—	730	1080	1620	—	3160	3260	3360
KSCN	475, 485	750	—	—	2050	—		

sowohl mit dem Schwefel- als auch mit dem Stickstoffatom (Cd—SCN, Cd—NCS) ist möglich, denn dieses Metall steht an der Grenze zwischen den Metallen der Klasse „a“ und „b“^{10, 12}.

Im Spektrum der Verbindung $[\text{Cd}(\text{thio})_4][\text{Co}(\text{SCN})_4]$ ist eine Absorptionslinie bei 815 cm^{-1} vorhanden, die auf die Koordinierung des Kobalts über das Stickstoffatom der Thiocyanatgruppe zurückzuführen ist. Bei der Verbindung $[\text{Cu}(\text{thio})_4][\text{Cd}_2(\text{SCN})_6]$ sind die Banden von ν (CS), ν (CN) und σ (NCS) in einige Komponenten aufgespalten, indem eine Verschiebung gleichzeitig auf die niedrigeren und auf die höheren Frequenzen hin erfolgt. Diese zeigen in ihrer Gesamtheit auf, daß eine Koordinierung gleichzeitig mit dem Schwefelatom und mit dem Stickstoff der SCN-Gruppe erfolgt, indem auch eine Brückenbindung zustandekommt. Besonders ausschlußreich sind in dieser Hinsicht die Bande von ν (CS) bei $2100\text{—}2135\text{ cm}^{-1}$ und die Bande von ν (CS) bei $760\text{—}800\text{ cm}^{-1}$, die als Indikator zum Abgrenzen der Brücken- von den Nicht-Brücken-Thiocyanatgruppen dienen¹²⁻¹⁵. Die Bande von δ (NCS) weist bei allen drei Verbindungen eine Verschiebung auf die niedrigeren Frequenzen hin auf, die auch in einige Komponenten zerteilt sind und eine Koordinierung der Metalle mit der Thiocyanatgruppe nachweisen.

Folglich zeigt die Untersuchung der IR-Spektren der Komplexverbindungen, daß sich Cd im Komplexanion $[\text{Cd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ über das Schwefel- und Stickstoffatom koordiniert daß Thiocyanat- und Isothiocyanatgruppen vorhanden sind, und daß sich das Kobalt in $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ mit dem Stickstoffatom der Thiocyanatgruppe koordiniert, indem sich höchstwahrscheinlich Tetraeder-Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{SCN})_4]^{2-}$ bilden.

Im Komplexanion $[\text{Cd}_2(\text{SCN})_6]^{2-}$ der Verbindung $[\text{Cu}(\text{thio})_4][\text{Cd}_2(\text{SCN})_6]$ ist das Vorhandensein einer Koordinationsbindung durch eine Brücke mit dem Schwefel- und dem Stickstoffatom von SCN^- nachgewiesen.

Unter diesen Umständen ist die Bildung eines Zweikern-Komplexes am wahrscheinlichsten:



Literatur

- ¹ *Mi. Genchev* und *V. St. Chrastev*, *Natura* [Plovdiv, Bulg.] **1**, 49 (1972).
- ² *W. St. Krystew*, *Mh. Chem.* **107**, 331 (1976).
- ³ *H. V. Barot*, *H. Kazi* und *C. Desai-Vidya*, *J. Gujarat Univ.* **2**, N 2, 73 (1958).
- ⁴ *V. Kohlschütter* und *C. Brittelbonk*, *Ann. Chem.* **349**, 236 (1906).
- ⁵ *E. Storfer*, *Mh. Chem.* **70**, 236 (1937).
- ⁶ *A. Jamagushi*, *R. B. Penland*, *S. Mizushima*, *T. Y. Lane*, *C. Curan* und *J. V. Guagliano*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 527 (1958).
- ⁷ *L. H. Jones*, *J. chem.-phys.* **25**, 1069 (1956); **28**, 1234 (1958).
- ⁸ *A. Tramer*, *J. Chim. phys. biol.* **59**, 232 (1962).
- ⁹ *J. Chatt* und *L. A. Duncanson*, *Nature* **178**, 997 (1956).
- ¹⁰ *S. Ahrland*, *J. Chatt* und *N. R. Davis*, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **12**, 265 (1958).
- ¹¹ *W. St. Krystew*, *Univ.-Plovdiv, Bulg.* **13**, 3, 69 (1975).
- ¹² *A. Ю. Цивадзе*, *Ю. Я. Харитонов*, *Г. В. Цинцадзе*, *Ж. Физ. хим.* **6**, 1434 (1971); *Chem. Abstr.* **75**, 82060 e (1971).
- ¹³ *A. Ю. Цивадзе*, *Ю. Я. Харитонов*, *Г. В. Цинцадзе*, *Ж. неорг. хим.*, **15**, 8, 2123 (1970); *Chem. Abstr.* **73**, 103 745 h (1970).
- ¹⁴ *М. А. Порай-Кошиц*, *Г. В. Цинцадзе*, *Кристаллохимия, Итоги науки, М*, 168 (1967); *Chem. Abstr.* **1968**, 100, 323.
- ¹⁵ *Ю. А. Харитонов*, *Г. В. Цинцадзе*, *А. Ю. Цивадзе*, *Ж. неорг. хим.*, **15**, 949 (1975); *Chem. Abstr.* **73**, 19949 v (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Oberass. W. St. Krystew
Lehrstuhl für Allgemeine Chemie
Hochschule für Landwirtschaft
D. Mendeleev-Str. 12
BG-4000 Plovdiv
Bulgarien