

Nikelnaté komplexy s tiosemikarbazidom (I)

Niektoré nové štvorcovoplanárne a oktaedrické komplexy typu $\text{NiX}_2(\text{thio})_2$

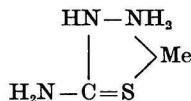
A. SIROTA, T. ŠRAMKO, J. KOHOUT

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

*Venované prof. RNDr. PhMr. Stanislavovi Škramovskému, DrSc.,
k 65. narodeninám*

Cieľom našej práce bolo overiť platnosť niektorých všeobecných záverov, ktoré sa týkajú zlúčenín typu $\text{NiX}_2(\text{thio})_2$. Preto sa pripravili niektoré nové zlúčeniny tohto typu s rozličnými aniónmi a študovali sa ich fyzikálnochemické vlastnosti.

Tiosemikarbazid (skrátene thio) tvorí komplexné zlúčeniny s viacerými kovmi, ktoré vznikajú spravidla priamou reakciou solí príslušného kovu s tiosemikarbazidom v roztoku. Tiosemikarbazid v nich vystupuje ako dvojfunkčný ligand. Nepriamymi metódami K. A. Jensen [1] dokázal a neskôr R. Grønbaek a S. E. Rasmussen [2], ako aj M. Nardelli a P. Boldrini [3] röntgenovou štruktúrnou analýzou potvrdili, že tiosemikarbazid, resp. anión tiosemikarbazidu sa viaže na kov cez síru a koncový dusík hydrazínovej skupiny:



Prvé údaje o tiosemikarbazide ako ligande v nikelnatých komplexných zlúčeninách publikovali K. A. Jensen a E. Rancke-Madsen [4], ktorí zistili, že vzniká niekoľko typov farebne sa líšiacich zlúčenín (tab. 1).

Uvedení autori ďalej skúmali, či zlúčeniny typu I (tab. 1) s predpokladaným koordinačným číslom 4 majú planárnu alebo tetraedrickú konfiguráciu. Keďže sa im nepodarilo zlúčeniny s kationom $[\text{Ni}(\text{thio})_2]^{2+}$ rozštiepiť na optické antipódy, usúdili, že ide o štvorcovoplanárne usporiadanie ligandov. Keď K. A. Jensen [1, 5] pripravil $\text{NiSO}_4(\text{thio})_2$ v dvoch formách, ktoré označil α a β a ktoré sa líšili sfarbením (šedozelené, resp. červené), pokladal ich za *cis*-izomér a *trans*-izomér.

Magnetickými vlastnosťami týchto zlúčenín sa systematicky zaoberal R. W. Asmussen [6]. Zistil, že všetky zlúčeniny typu I a IV (tab. 1) sú diamagnetické, zlúčeniny typu II a III sú paramagnetické. Asmussen predpokladá, že tento záver možno rozšíriť aj na ďalšie červené a hnedé komplexné zlúčeniny Ni^{II} s tiosemikarbazidom, a očakáva, že budú diamagnetické.

Tabuľka 1

Prehľad v literatúre opísaných komplexných zlúčenín Ni^{II} s tiosemikarbazidom

Typ	Sfarbenie	Vzorec
I	červené, resp. šedo zelené	NiX ₂ (thio) ₂ , kde X = SO ₄ ²⁻ /2, Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
II	modré	[Ni(H ₂ O) ₂ (thio) ₂]X ₂ , kde X = NO ₃ ⁻ [Ni(NH ₃) ₂ (thio) ₂]X ₂ , kde X = SO ₄ ²⁻ /2, Cl ⁻ , NO ₃ ⁻
III	modré	NiX ₂ (thio) ₃ , kde X = Cl ⁻
IV	hnedá, resp. šedo zelená vnútorne komplexná zlúčenina	[Ni(CH ₄ N ₂ S) ₂]

Aby sa mohli overiť niektoré všeobecné závery, prípadne skúmať ďalšie analógie, rozšírili sme počet dosiaľ známych komplexných zlúčenín typu NiX₂(thio)₂. Skúmali sme predovšetkým, či je možné pripraviť ďalšie dvojice látok analogicky, ako je to pri NiSO₄(thio)₂, a či je možné pripraviť oktaedrické komplexy typu NiX₂(thio)₂. Ďalej sme sa zaoberali otázkou, do akej miery možno použiť kritérium farebnosti pre stereochemické závery pri komplexných zlúčeninách tohto typu.

Experimentálna časť

Chemikálie

Všetky východiskové chemikálie boli čistoty p. a. NiI₂ · 6H₂O a Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O sa pripravili zo zásaditého uhličitanu nikelnatého a z príslušnej kyseliny. Bezvodý NiBr₂ sa pripravil podobne, avšak hydrát sa nechal vysušiť pri 110 °C do konštantnej váhy.

Analytické metódy

Nikel sa stanovil priamo komplexometricky na murexid, keďže tiosemikarbazid stanovenie neruší. Síra sa stanovila ako síran po predchádzajúcej oxidácii vzorky zmesou lúčavky kráľovskej a KI [7].

Prístroje

Magnetická susceptibilita skúmaných komplexov sa merala na aparátúre domácej konštrukcie bežného typu. Infračervené spektrá tuhých vzoriek, pripravených lisovaním s KBr, zmerali sa na dvojlúčovom spektrálnom fotometri UR-10 v oblasti 400–2200 cm⁻¹.

Roztieracie skúšky

V preparatívnej oblasti zaujímavým prínosom je práca M. K. Achmedliho a L. F. Žirovovej [8], ktorí sa pokúsili o prípravu zlúčenín $NiX_2(\text{thio})_n$, kde $n = 2$, resp. 3, za sucha roztieraním príslušných solí Ni^{II} s tiosemikarbazidom. Takto pripravili sírany, dusičnany a chloridy, t. j. dovtedy už známe zlúčeniny. Zopakovaním pokusov sme potvrdili výsledky autorov, čo nás viedlo k tomu, aby sme roztieracie skúšky použili ako predbežné skúšky pred preparáciou z roztoku. Výsledky roztieracích skúšok sú uvedené v tab. 2.

Látky sa navzájom miešali a roztierali v molárnych pomeroch v tom poradí, v akom sú uvedené v tab. 2, pričom ak sa vychádzalo z $Ni(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tiosemikarbazid sa pridal až po úplnom rozotrení predchádzajúcich zložiek. Sfarbenie roztieranej zmesi sa objavilo okamžite, s výnimkou rodanidov, pri ktorých sa sfarbenie objavilo až po chvíli a postupne sa prehlbovalo. Mimoriadnu opatrnosť si vyžaduje roztieranie chloristanov

Tabuľka 2

Výsledky roztieracích skúšok

Anión	Roztierané zložky	Molárny pomer	Sfarbenie produktu
Br^-	NiBr_2 , tiosemikarbazid	1 : 2	šedozelené
	NiBr_3 , tiosemikarbazid	1 : 3	modré
I^-	$\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tiosemikarbazid	1	olivovozelené
	$\text{NiI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tiosemikarbazid	1 : 3	tmavomodré
NCS^-	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNCS , tiosemikarbazid	1 : 4 : 2	svetlé fialovomodré
	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNCS , tiosemikarbazid	1 : 4 : 3	svetlé fialovomodré
NO_2^-	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_2 , tiosemikarbazid	1 : 4 :	hnedočervené
	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_2 , tiosemikarbazid	1 : 4 : 3	šedomodré
ClO_4^-	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tiosemikarbazid	1 : 2	modré
	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, tiosemikarbazid	1 : 3	modré
ClO_3^-	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaClO_3 , tiosemikarbazid	1 : 4 :	červené
	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaClO_3 , tiosemikarbazid	1 : 4 : 3	modré
BrO_3^-	$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaBrO_3 , tiosemikarbazid	1 : 4 : 2	(Nebolo možné zistiť, lebo látka reaguje za výbuchu)

a najmä chlorečnanov (nebezpečenstvo výbuchu). Bromičnany reagovali tak prudko, že zmes sa po pridaní tiosemikarbazidu okamžite za mierneho výbuchu vznietila.

Príprava zlúčenín

NiBr₂(thio)₂ (I)

V 50 ml horúcej vody sa za stáleho miešania rozpustilo 0,02 mólu (4,37 g) bezvodého NiBr₂. Do roztoku sa pridalo 0,04 mólu (4,12 g) NaBr a po jeho rozpustení 0,04 mólu (3,65 g) tiosemikarbazidu. Po chvíli sa zo zelenomodrého roztoku začala vylučovať šedozelená kryštalická zrazenina. Asi po 10 minútovom miešaní sa suspenzia za horúca filtrovala, produkt sa niekoľkokrát premyl ľadovou vodou a vysušil sa prúdom teplého vzduchu. Získal sa šedozelený kryštalický prášok. Výťažok je 3,30 g, t. j. ~ 40 %.

Pre NiBr₂(thio)₂ (M = 400,79)

vypočítané: 14,64 % Ni, 16,00 % S;
zistené: 14,72 % Ni, 16,52 % S.

NiI₂(thio)₂ (II)

Prípravil sa analogicky ako I, pričom sa vychádzalo z NiI₂ · 6H₂O, NaI a tiosemikarbazidu. Molárny pomer bol Ni^{II} : thio : I⁻ = 1 : 2 : 4. Produkt sa získal v podobe olivovozeleného prášku. Výťažok je 5,0 g, t. j. ~ 50 %.

Pre NiI₂(thio)₂ (M = 494,79)

vypočítané: 11,87 % Ni, 12,96 % S;
zistené: 11,84 % Ni, 13,20 % S.

Ni(NCS)₂(thio)₂ (III)

V 40 ml horúcej vody sa rozpustilo 0,02 mólu (7,31 g) Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O. Do roztoku sa pridalo 0,04 mólu (3,05 g) NH₄NCS a po jeho rozpustení 0,04 mólu (3,65 g) tiosemikarbazidu. Z tmavomodrého roztoku sa po chvíli začala vylučovať bledomodrá kryštalická zrazenina, ktorá sa za horúca odfiltrovala a niekoľkokrát premyla ľadovou vodou. Po vysušení prúdom teplého vzduchu sa získal bledomodrý jemne kryštalický prášok. Výťažok je 4,65 g, t. j. ~ 65 %.

Pre Ni(NCS)₂(thio)₂ (M = 357,13)

vypočítané: 16,44 % Ni, 35,92 % S;
zistené: 16,43 % Ni, 36,03 % S.

Štruktúra tejto zlúčeniny sa v súčasnosti rieši [9].

Ni(NO₂)₂(thio)₂ (IV)

7,31 g Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O (0,02 mólu) sa rozpustilo v 25 ml ľadovej vody. Potom sa za stáleho miešania a chladenia súčasne pridalo 4,14 g (0,06 mólu) NaNO₂ a 3,65 g (0,04 mólu) tiosemikarbazidu. V miešaní sa pokračovalo ešte asi hodinu, pričom sa z tmavomodrého roztoku vylúčila červená jemne kryštalická zrazenina, ktorá sa niekoľkokrát premyla ľadovou vodou, potom ochladeným etylalkoholom a nakoniec éterom. Červený kryštalický prášok sa vysušil prúdom vzduchu. Výťažok je 4,05 g, t. j. ~ 45 %.

Pre $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{thio})_2$ ($M = 332,99$)

vypočítané: 17,62 % Ni, 19,26 % S;
zistené: 17,38 % Ni, 19,10 % S.

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (V)

0,02 mólu $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sa za studena rozpustilo v 40 ml 96 % etylalkoholu a pridalo sa 0,04 mólu tiosemikarbazidu. Vznikol tmavomodrý roztok, ktorý sa nechal voľne odparovať. Po dvoch dňoch sa vylúčila bledomodrá kryštalická zrazenina, ktorá sa po odfiltrovaní a premytí studeným alkoholom sušila voľne na vzduchu. Výťažok je 5,20 g, t. j. ~ 50 %.

Pre $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($M = 493,93$)

vypočítané: 11,89 % Ni, 12,98 % S;
zistené: 11,94 % Ni, 13,32 % S.

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2$ — šedozelená modifikácia (VIa)

Kryštalický V sa opatrne rozotrel a asi 1/2 hodiny sušil pri 110 °C. Vznikol šedozelený prášok. Práca vyžaduje mimoriadnu opatrnosť, pretože zlúčenina je explozívna. S ohľadom na túto možnosť sa v získanom produkte stanovil len nikel.

Pre $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2$ ($M = 439,88$)

vypočítané: 13,34 % Ni;
zistené: 13,47 % Ni.

Aby sa zaručila bezpečnosť pri manipulácii so vzorkou, pre magnetické merania sa vzorka úplne nedehydratovala, takže podľa analýzy obsahovala ešte 0,78 $\text{H}_2\text{O}/\text{mol}$.

$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2$ — červená modifikácia (VIb)

Ak sa VIa rozpustil v 100 % etylalkohole a roztok sa nechal odparovať vo vákuu, na stenách nádoby sa začala vylučovať červená kryštalická látka pravdepodobného zloženia $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2$, analogicky ako je to pri $\text{NiSO}_4(\text{thio})_2$. Zlúčeninu sa, žiaľ, nepodarilo izolovať v čistom stave, pretože prudko exploduje už pri slabých podnetoch a práca s ňou je nebezpečná.

$\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2(\text{thio})_2$ (VII)

Na základe roztieračej skúšky, ktorá sa zhodovala s roztieračou skúškou dusičnanov, sa očakávalo, že z vodného roztoku, v ktorom bol pomer $\text{Ni}^{II} : \text{thio} : \text{ClO}_3^- = 1 : 2 : 4$, získa sa červený produkt o zložení $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2(\text{thio})_2$. V 25 ml ľadovej vody sa rozpustilo 0,02 mólu $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, za stáleho miešania a chladenia sa súčasne pridalo 0,08 mólu NaClO_3 a 0,04 mólu tiosemikarbazidu. Asi po jednoodhodinovom miešaní sa vylúčila modrá zrazenina. Po jej izolácii sa ukázalo, že ide o produkt, v ktorom pomer $\text{Ni}^{II} : \text{thio} = 1 : 3$. Túto zlúčeninu opíšeme v ďalšej práci.

Ak sa pracovalo so zriedenými roztokmi, pričom sa vychádzalo z tých istých látok, pri zachovaní vyššie uvedeného pomeru a odparovaní roztoku za chladu začal sa z modrého roztoku po troch dňoch vylučovať červený produkt, ktorý sa však nepodarilo izolovať v čistom stave, pretože látka je prudko explozívna. Možno jej s najväčšou pravdepodobnosťou pripísať vzorec $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2(\text{thio})_2$ analogicky s $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{thio})_2$.

Magnetické merania

Magnetická susceptibilita skúmaných komplexov sa stanovila Gouyovou metódou. Merali sa tuhé vzorky v práškovitej forme, a to každá pri troch rôznych intenzitách magne-

tického poľa v rozmedzí ca 3500—8200 Oe. Pri každej vzorke, s výnimkou $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2$ (látka je explozívna), celé meranie sa robilo dvakrát, vždy s novou náplňou meracej trubice. Meralo sa pri 20 °C. Teplota sa regulovala pomocou termostatu. Hustoty vzorky sa neurčovali priamo, ale položili sa rovné pomeru m/V (m — hmotnosť meranej vzorky, V — objem meracej trubice), čo možno na výpočet korekcie na susceptibilitu vzduchu považovať za postačujúce. Ako porovnávacia látka sa použil roztok chloridu nikelnatého, ktorého susceptibilita sa počítala z jeho váhovej koncentrácie podľa H. R. Nettletona a S. Sugdena [10]. Váhová koncentrácia roztoku chloridu nikelnatého sa stanovila elektroanalyticky. Stredná chyba pri stanovení špecifických susceptibilit skúmaných vzoriek sa pri paramagnetických látkach pohybovala do $\pm 1,4$ %, pri diamagnetických látkach do $\pm 2,8$ %.

Z nameranej špecifickej susceptibility χ sa pri paramagnetických vzorkách vypočítala mólová susceptibilita χ_M a tá sa korigovala na diamagnetizmus jednotlivých zložiek použitím príslušných Pascalových konštánt [11]. Zo získanej korigovanej susceptibility χ'_M sa potom vypočítal efektívny magnetický moment podľa vzťahu

$$\mu_{\text{ef}} = 2,84 \sqrt{\chi'_M \cdot T}$$

Výsledky magnetických meraní sú zhrnuté v tab. 3.

Tabuľka 3

Sfarbenie a magnetické vlastnosti nikelnatých komplexov typu $\text{NiX}_2(\text{thio})_2$

Komplex	Sfarbenie	Teplota °C	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi'_M \cdot 10^6$	$\frac{\mu_{\text{ef}}}{B. M.}$
$\text{NiBr}_2(\text{thio})_2$	šedozelené	20,0	—0,21	—	—	0
$\text{NiI}_2(\text{thio})_2$	olivovozelené	20,0	—0,25	—	—	0
$\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{thio})_2$	fialovomodré	20,0	11,31	4039	4203	3,15
$\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{thio})_2$	červené	20,0	10,98	3656	3770	2,99
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	šedomodré	20,0	8,09	3996	4194	3,15
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2^*$	zelené	20,4	0,98**	445	616	1,21

* Meraná vzorka obsahovala podľa analýzy 0,78 H_2O /mol.

** Vzorka prejavovala slabú závislosť magnetickej susceptibility od intenzity poľa, a preto sa urobila grafická extrapolácia susceptibility na nekonečne veľké pole, čím sa získala udávaná hodnota.

Poznámka: Všetky magnetické údaje sú uvedené v jednotkách sústavy CGS.

Diskusia

Zatiaľ čo K. A. Jensen a E. Rancke-Madsen [4] pripravovali zlúčeniny $\text{NiX}_2(\text{thio})_2$ a $\text{NiX}_2(\text{thio})_3$ tak, že nechali zreagovať roztoky tiosemikarbazidu a príslušnej soli Ni^{II} , M. K. Achmedli a L. F. Žirovová [8] sa pokúsili o prípravu týchto zlúčenín aj za sucha roztieraním príslušnej soli Ni^{II} s tiosemikarbazidom.

Ako sme zistili, touto metódou sa vonkoncom nedajú pripraviť soli v čistom stave, ale možno ju veľmi výhodne použiť ako predbežnú skúšku pred vlastnou preparáciou z roztoku. Sfarbenie zlúčenín, ktoré sa pripravili za sucha roztieraním a potom preparáciou z roztoku, líšilo sa len veľmi málo. Preto sa na základe roztieracích skúšok dal spravidla predvídať počet i sfarbenie produktov, syntetizovaných z roztoku.

K. A. Jensen a E. Rancke-Madsen [4] urýchlivali vylučovanie $\text{NiCl}_2(\text{thio})_2$ okyslením roztoku kyselinou chlorovodíkovou. Pri preparáciách z roztoku sme nadviazali na túto prácu a touto metódou sme pripravili $\text{NiBr}_2(\text{thio})_2$ a $\text{NiI}_2(\text{thio})_2$, pričom sme roztoky okyslili vždy príslušnou kyselinou. Takto získané produkty tvorili zhľuky tesne na seba nakopených hnedočierno sfarbených kryštálov, z ktorých po rozotrení vznikli šedozelené prášky. Analýza získaných produktov nebola uspokojivá, pretože tu bola veľká možnosť oklúzie východiskových látok. Lepšie výsledky sme dosiahli použitím nadbytku soli s príslušným aniónom, ako uvádzame v experimentálnej časti. Pracovali sme aj s koncentrovanejšími roztokmi. Touto metódou možno dosiahnuť rýchle vylučovanie produktov v podobe jemne kryštalických práškov, ktoré možno získať po dôkladnom premytí vo veľmi čistom stave. Pri premytí sa však rozpúšťa aj časť produktu, takže výťažky sú celkove nižšie.

Zlúčeniny $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{thio})_2$ a $\text{Ni}(\text{ClO}_3)_2(\text{thio})_2$ nebolo možné pripraviť za horúca, ani pri laboratórnej teplote, lebo za týchto podmienok prebiehajú v roztoku veľmi intenzívne bližšie neskúmané redoxné procesy. Tomuto možno zabrániť, ak sa preparácia robí asi pri 0°C .

Ďalej treba poznamenať, že $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2$ je potrebné pripravovať z alkoholického roztoku, lebo pri príprave z vodného roztoku vzniká zlúčenina s molárnym pomerom $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{thio} = 1 : 3$.

Čo sa týka $\alpha\text{-Ni}(\text{thio})_2\text{SO}_4$ a $\beta\text{-NiSO}_4(\text{thio})_2$, nie je ešte dodnes vyriešená štruktúra β formy, a teda nie je ani vyriešená otázka, či ide o *cis-trans*-izomériu alebo o izomériu iného druhu, prípadne o polymorfiu. Dve formy, šedá, resp. červenohnedá sa zistili aj pri vnútorne komplexnej zlúčenine $[\text{Ni}(\text{CH}_4\text{N}_3\text{S})_2]$. M. Nardelli a P. Boldrini [3] zistili röntgenovou štruktúrnou analýzou, že červenohnedá forma má plošnú *trans*-konfiguráciu podobne ako zelená forma síranu. Autori na základe meraní predpokladajú, že obidve formy vnútorne komplexnej zlúčeniny sa líšia len spôsobom uloženia molekúl.

V našej práci sa skúmal v tejto súvislosti chloristanový anión pre určité analogické vlastnosti so síranovým aniónom. Keďže sme predpokladali, že aj $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2$ môže existovať v dvoch formách, pokúsili sme sa o ich prípravu, napriek tomu, že Ch. K. Jørgensen [12] túto zlúčeninu neizoloval, pretože ako sám uvádza, očakával explozívny charakter tejto látky.

I keď sa ukázali analógie v príprave síranov a chloristanov, magnetickými meraniami sa zistilo, že $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ je paramagnetický, a teda nie je analogický so síranom toho istého zloženia, ktorý je diamagnetický [2]. Paramagnetizmus $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{thio})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ poukazuje na to, že voda je čiastočne koordinovaná, a ide teda o oktaedrickú konfiguráciu.

Dehydratáciou trihydrátu sa látka stáva diamagnetickou a oktaedrická konfigurácia sa zrejme mení na štvorcovoplanárnu, aká je pri $\text{NiSO}_4(\text{thio})_2$. Meraním čiastočne dehydratovaného produktu sa síce zistil magnetický moment 1,21 B. M., avšak tento je spôsobený prítomnosťou paramagnetickej hydratovanej formy. Zistená hodnota μ_{ef} je v dobrom súhlase s obsahom paramagnetickej formy, počítaným na základe obsahu vody.

Ďalej sa ukázalo, že $\text{NiBr}_2(\text{thio})_2$ a $\text{NiI}_2(\text{thio})_2$ majú analogické vlastnosti (sfarbenie, rozpustnosť, tvar kryštálov) ako $\text{NiCl}_2(\text{thio})_2$. Sú takisto diamagnetické a teda predpokladá sa pri nich štvorcovoplanárna konfigurácia.

R. W. Asmussen ukázal [6], že doplnením diamagnetického štvorcovoplanárneho útvaru $[\text{Ni}(\text{thio})_2]^{2+}$ molekulami (napríklad H_2O , NH_3) sa látka stáva paramagnetickou a predpokladá sa pri nej oktaedrická konfigurácia. Avšak oktaedrickú konfiguráciu majú aj komplexy $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{thio})_2$ a $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{thio})_2$, ako to vyplýva zo zistených magnetických momentov ($\mu_{\text{ef}} = 3,15$, resp. 2,99 B. M.).

V ďalšom bolo treba určiť spôsob koordinácie aniónov NCS^- a NO_2^- . S ohľadom na to, že zlúčenina $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{thio})_2$ je modrá a paramagnetická a že skupina $-\text{NCS}$ leží v spektrochemickom rade [13] medzi H_2O a NH_3 , pričom komplexy $[\text{Ni}(\text{thio})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, resp. $[\text{Ni}(\text{thio})_2(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ sú paramagnetické a modré, sa usúdilo, že skupina $-\text{NCS}$ je koordinovaná cez dusík. Skutočnosť, že skupina $-\text{SCN}$ leží v spektrochemickom rade medzi Br^- a Cl^- a že $\text{NiBr}_2(\text{thio})_2$, resp. $\text{NiCl}_2(\text{thio})_2$, ako aj $\text{NiI}_2(\text{thio})_2$ sú diamagnetické a zelené, vylučuje možnosť koordinácie cez síru.

Spôsob koordinácie skupiny NCS sa overil aj meraním infračervených absorpčných spektier. Pre koordinovanú skupinu NCS uvádza K. Nakamoto [14] hodnoty pre valenčné vibrácie $\text{C}\equiv\text{N}$, resp. $\text{C}-\text{S}$ v intervale 2150 až 2080 cm^{-1} , 810—690 cm^{-1} a pre deformačnú vibráciu hodnotu v intervale 500—460 cm^{-1} . V komplexe $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{thio})_2$ zodpovedajú uvedeným vibráciám hodnoty 2110, 784 a 469 cm^{-1} . J. Chatt a L. A. Duncanson [15] uvádzajú pre koncovú skupinu NCS valenčné vibrácie $\text{C}\equiv\text{N}$ v rozmedzí 2120—2100 cm^{-1} , zatiaľ čo pre skupinu NCS, vystupujúcu v úlohe mostíka, uvádzajú rozmedzie

2182—2150 cm^{-1} . Keďže v komplexe $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{thio})_2$ ide zrejme o koncovú skupinu NCS, bolo treba potvrdiť spôsob koordinácie $\text{M}-\text{NCS}$. J. Lewis a spolupracovníci [16] zistili, že hodnota valenčnej vibrácie $\text{C}-\text{S}$ v $\text{M}-\text{NCS}$ je omnoho vyššia (820 cm^{-1}) než v $\text{M}-\text{SCN}$ (700 cm^{-1}). Hodnota, zistená pre $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{thio})_2$ (784 cm^{-1}), potvrdzuje predchádzajúce závery o koordinácii $\text{M}-\text{NCS}$.

Spôsob koordinácie skupiny NO_2 sme si overili porovnaním infračervených absorpčných spektier $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ a $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{thio})_2$. K. Nakamoto a spolupracovníci [17] uvádzajú pre $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ hodnoty $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$, $\nu_{\text{s}}(\text{NO}_2)$, $\delta_{\text{s}}(\text{ONO})$ a $\rho_w(\text{NO}_2)$ rovné 1355, 1325, 833, resp. 462 cm^{-1} , ktoré sú v súhlase s hodnotami 1340, 1310, 834, resp. 462 cm^{-1} , nameranými pre vibrácie komplexu $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{thio})_2$. V súhlase s röntgenovou štruktúrnou analýzou $\text{K}_2\text{Ca}[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ [18] a s ohľadom na namerané vibrácie možno v tejto komplexnej zlúčenine usudzovať na koordináciu $\text{Ni}-\text{NO}_2$.

Pri $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{thio})_2$ vzhľadom na jej paramagnetizmus prekvapuje červené sfarbenie tejto látky. R. W. Asmussen [6] totiž usudzuje, že existuje pravdepodobne všeobecné pravidlo, podľa ktorého sú všetky červené komplexy Ni^{II} s dvoma molekulami tiosemikarbazidu diamagnetické a zvýšenie koordinačného čísla je vždy sprevádzané výraznou zmenou sfarbenia a magnetického momentu z 0 na ~ 3 . R. S. Nyholm [19] však upozornil, že kritérium sfarbenia je pre stereochemické vývody nevhodné, pretože existujú mnohé červené oktaedrické komplexy Ni^{II} , a to diamagnetické, aj paramagnetické. F. H. Burstall a R. S. Nyholm [20] uvádzajú napríklad červený diamagnetický komplex $[\text{Ni}(\text{diarzin})_3]^{2+}$ a červený paramagnetický komplex $[\text{Ni}(\text{dipyridyl})_3]^{2+}$. Zlúčenina $\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{thio})_2$, ktorú sme pripravili, je ďalším červeným paramagnetickým oktaedrickým nikelnatým komplexom. Z uvedeného vyplýva, že podľa sfarbenia nemožno jednoznačne usudzovať na stereochemiu ani v prípade tiosemikarbazidových nikelnatých komplexov.

КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ (I) НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ КВАДРАТНО-ПЛОСКОСТНЫЕ И ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ ТИПА $\text{NiX}_2(\text{thio})_2$

А. Сирота, Т. Шрамко, Й. Когоут

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Получились некоторые новые комплексные соединения типа $\text{NiX}_2(\text{thio})_2$ (thio—тио-семикарбазид) и измерились их магнитные моменты. Для $\text{X} = \text{Br}$ (I) — серозеленая, $\mu_{\text{ef}} = 0$; I (II) — оливковозеленая, 0; NCS (III) — фиолетовосиняя, 3,15; NO_2 (IV) — красная, 2,99; $\text{ClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ (V) — серосиняя, 3,15; ClO_4 (VI) — зеленая, 1,21 (неполная дегидратация из-за возможности взрыва), или красная, неизмеренно; ClO_3 (VII) — красная, неизмеренно.

При соединениях *I*, *II* и *VI* ожидается квадратно-плоскостная конфигурация, соединения *III*, *IV* и *V* имеют октаэдрические строения. Для соединений *III* и *IV* показалось с помощью инфракрасных абсорбционных спектров, что NCS или NO₂ группы координационно присоединены к Ni^{II} через азот.

Соединения *I* и *II* аналогичны с NiCl₂(thio)₂. Определенная подобность существует также между *VI* и NiSO₄(thio)₂·3H₂O, тогда как *V*, в отличие от NiSO₄(thio)₂·3H₂O, является парамагнитным.

Preložil M. Fedoroňko

NICKEL(II)-KOMPLEXE MIT THIOSEMIKARBAZID (I)
EINIGE NEUE TETRAGONAL-PLANARE UND OKTAEDRISCHE KOMPLEXE
DES TYPUS NiX₂(thio)₂

A. Sirota, T. Šramko, J. Kohout

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurden einige neue Komplexverbindungen des Typs NiX₂(thio)₂ (thio — Thiosemikarbazid) hergestellt und derer magnetische Momente gemessen. Für X = Br (*I*) — graugrün, $\mu_{\text{eff}} = 0$; I (*II*) — olivengrün, 0; NCS (*III*) — violettblau, 3,15; NO₂ (*IV*) — rot, 2,99; ClO₄ + 3H₂O (*V*) — graublau, 3,15; ClO₄ (*VI*) — grün, 1,21 (unvollständige Dehydratation wegen der Möglichkeit einer Explosion), bzw. rot, nicht gemessen; ClO₃ (*VII*) — rot, nicht gemessen.

Bei den Verbindungen *I*, *II* und *VI* wird eine tetragonal-planare Konfiguration vorausgesetzt, Verbindungen *III*, *IV* und *V* sind oktaedrisch. Bei den Verbindungen *III* und *IV* konnte auf Grund von IR-Absorptionsspektren festgestellt werden, daß die NCS- bzw. NO₂-Gruppen dem Ni^{II} über Stickstoffatome koordiniert sind.

Verbindungen *I* und *II* sind dem NiCl₂(thio)₂ analog. Eine gewisse Analogie besteht auch zwischen *VI* und NiSO₄(thio)₂, während *V*, im Gegensatz zu NiSO₄(thio)₂·3H₂O, paramagnetisch ist.

Preložil M. Liška

LITERATŮRA

1. Jensen K. A., *Z. anorg. allg. Chem.* **221**, 11 (1934).
2. Grønbaek R., Rasmussen S. E., *Acta Chem. Scand.* **16**, 2325 (1962).
3. Nardelli M., Boldrini P., *Gazz. chim. ital.* **91**, 280 (1961).
4. Jensen K. A., Rancke-Madsen E., *Z. anorg. allg. Chem.* **219**, 243 (1934).
5. Jensen K. A., *Z. anorg. allg. Chem.* **229**, 277 (1936).
6. Asmussen R. W., *Magnetokemiske Undersøgelser Over Uorganiske Kompleksforbindelser*. Dizertačná práca. Jul. Gjellerups Forlag, København 1944.
7. Pristavka D., *Chem. zvesti* **12**, 682 (1958).
8. Achmedli M. K., Žirova L. F., *Ž. neorg. chim.* **12**, 2742 (1960).
9. Garaj J., Neuvěřejné výsledky.
10. Nettleton H. R., Sugden S., *Proc. Roy. Soc. (London) A* **173**, 313 (1939).
11. Selwood P., *Magnetochemistry; Magnetochemija*, Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskva 1958.

12. Jørgensen Ch. K., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **24**, 1571 (1962).
13. Lewis J., Wilkins R. G., *Modern Coordination Chemistry, Principles and Methods; Sovremennaja chimija koordinacionnyh sojedinenij*. Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskva 1963.
14. Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 173. J. Wiley, New York 1963.
15. Chatt J., Duncanson L. A., *Nature* **178**, 997 (1956).
16. Lewis J., Nyholm R. S., Smith P. W., *J. Chem. Soc.* **1961**, 4590.
17. Nakamoto K., Fujita J., Murata H., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4817 (1958).
18. Driell M., Verweel H. J., *Z. Krist.* **95**, 308 (1936).
19. Klyne W., de la Mare P. B. D., *Progress in Stereochemistry* 1—2; *Uspechi stereochemii*, 265. Goschimizdat, Moskva 1961.
20. Burstall F. H., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* **1952**, 3570.

Do redakcie došlo 13. 5. 1966
V revidovanej podobe 30. 6. 1966

Adresa autorov:

Prom. chem. Anton Sirota, inž. Tibor Šramko, CSc., prom. chem. Jiří Kohout, Katedra anorganické chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.