

## Zmiešané kyanidové komplexy nikelnaté (I) Príprava a vlastnosti $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$

T. ŠRAMKO, J. KOHOUT

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

Pripravili sa heterogénne nikelnaté komplexy s tiosemikarbazidom a kyanidovou skupinou zloženia  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio}$ .

Študovali sa ich magnetické vlastnosti, absorpčné a odrazové spektrum, infračervené absorpčné spektrá a niektoré termické vlastnosti. Výsledky meraní ukazujú, že ide o diamagnetický štvorcovo-planárny komplex, stály aj vo vodnom roztoku.

V súčasnosti poznáme kyanidové komplexy väčšiny prechodných kovov. Súbornú prácu o kyanidových komplexoch prechodných kovov publikoval W. P. Griffith [1].

Nevelký počet kyanidových komplexov niklu poznáme v oxidačnom stupni 0, I a II. V oxidačnom stupni II sú známe viaceré kyanidové aniónové komplexy s koordinačným číslom 4 až 6. Opisujú sa aj niektoré zmiešané kyanidové komplexy nikelnaté v roztoku, ako je  $[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]^{3-}$  [2],  $[\text{Ni}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{4-}$  [3],  $[\text{Ni}(\text{CN})_4\text{X}]^{3-}$  [4], kde X = SCN, I, Br,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{CN})_2]^{2-}$  [5], a kryštalický  $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{S}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , resp. amorfné látky obsahujúce ión  $[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{S}]^{3-}$  s kationmi  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Pb}^{2+}$  [6].

V uvedených zmiešaných kyanidových komplexoch ide vždy o komplexný anión. Okrem aniónov  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{CN})_2]^{2-}$  a  $[\text{Ni}(\text{CN})_3\text{S}]^{3-}$  je koordinačné číslo  $\text{Ni}^{\text{II}}$  väčšie než 4.

Doteraz známe koordinačné zlúčeniny nikelnaté typu neelektrolytov všeobecného vzorca  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{A}$ , kde A =  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$ ,  $1/3\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $1/2\text{H}_2\text{O}$ ,  $0\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{py}$ , majú anomálny magnetický moment [7, 8]. Ako sa zistilo röntgenovou štruktúrnou analýzou  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  [9] a  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [10, 11], resp. štúdiom infračervených absorpčných spektier [12], zlúčeniny uvedeného typu majú klatrátovú štruktúru. V ich štruktúre sa pravidelne striedajú diamagnetické „uzly“  $\text{Ni}(\text{CN})_4$  s paramagnetickými „uzlami“  $\text{Ni}(\text{CN})_4\text{A}_2$ , kde A =  $\text{NH}_3$ . Klatrátové zlúčeniny všeobecného vzorca  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{A} \cdot \text{Ar}$ , kde A = alifatický alebo aromatický amín, Ar = aromatický uhľovodík, študovali G. Gawalek a spolupracovníci [13].

Anomálny magnetický moment majú aj zlúčeniny  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot (\text{phen})_{1,5} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I),  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (II) a  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{phen} \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  (III) [14]. Na základe štúdia infračervených absorpčných spektier sa (I) pripisuje štruktúra  $[\text{Ni}(\text{phen})_3][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , kým (II) obsahuje kyanidové skupiny rôzneho

typu snáď ako v  $\text{Ni}_2(\text{CN})_6^{2-}$  [15]. Pre (III) sa uvažuje analogická štruktúra ako v (I) alebo nesymetrická stavba komplexu s tetragonálnou symetriou.

V predkladanej práci sa štúdiom systému  $\text{Ni}^{\text{II}}-\text{thio}-\text{CN}^--\text{H}_2\text{O}$  prešetrujú podmienky vzniku zmiešaných kyanidových komplexov nikelnatých s tiosemikarbazidom, pričom nás zaujímalo, či môže vzniknúť zmiešaný nikelnatý komplex obsahujúci kyanidové skupiny a tiosemikarbazid a aké bude zloženie, najmä však štruktúra tohto komplexu v roztoku i v tuhom stave.

## Experimentálna časť

### Chemikálie a analytické metódy

$\text{Ni}(\text{CN})_2$  sa pripravil z  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (p. a.) zrážaním s  $\text{KCN}$  (p. a.). Vylúčený hydrát sa sušil pri  $105^\circ\text{C}$ ;  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sa pripravil z  $\text{Ni}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (pss.) a  $\text{HClO}_4$  (p. a.);  $\text{CS}(\text{NH}_2)$  ( $\text{NHNH}_2$ ) (p. a.). Všetky použité chemikálie boli čs. výroby.

Obsah niklu sa po predchádzajúcej deštrukcii látky koncentrovanou kyselinou dusičnou stanovil komplexometrickou titráciou na murexid.

Síra sa stanovila vážkovo ako  $\text{BaSO}_4$  [24].

Obsah vody sa stanovil metódou GTA.

Celkový dusík, uhlík a vódik sa stanovili bežnými metódami organickej elementárnej analýzy.

Kyanidy v roztoku  $\text{KCN}$  sa stanovili titračne na argenton [25].

### Prístroje

Magnetická susceptibilita látky sa zmerala na prístroji bežnej konštrukcie.

Infračervené absorpčné spektrum sa zmeralo na dvojhúčovom spektrálnom fotometri UR-10 za použitia tuhých vzoriek pripravených technikou lisovaných tabletiiek z  $\text{KBr}$ .

Záznam DTA a TGA sa urobil na derivatografe typu OD 102.

Difraktogram sa zhotovil na röntgenovom goniometri 41 Y 312.

Absorpčné i odrazové spektrum v ultrafialovej oblasti sa zmeralo na registračnom spektrálnom fotometri CF-4, vo viditeľnej časti spektra na registračnom spektrálnom fotometri SF-10.

### Príprava zlúčenín

#### Predbežné štúdium

Do suspenzie  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  vo vode sa pridával tiosemikarbazid, až sa  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  rozpustil. Vznikol svetložltý roztok, z ktorého sa po 24 hodinách vylúčili oranžovožlté kryštáliky. Aby sa zistili vhodné podmienky prípravy, zhotovili sa štyri roztoky, v ktorých bol pomer  $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{CN}^- : \text{thio} = 1 : 2 : 1$  až  $1 : 2 : 4$ . Roztoky sa pripravili použitím  $0,029 \text{ M-Ni}(\text{NO}_3)_2$ , v ktorom sa rozpustilo vypočítané množstvo tiosemikarbazidu. Do tohto roztoku sa pridalo ekvivalentné množstvo  $0,1 \text{ M-KCN}$ . V roztokoch s pomerom  $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{thio} = 1 : 1$  (I) a  $1 : 2$  (II) sa vyzrážal  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ktorý sa počas 24 hodinového státia vo vzorke (I) čiastočne, vo vzorke (II) úplne rozpustil. Z každej vzorky sa vylúčili ihličkovité oranžovočervené kryštáliky, v najväčšom množstve zo vzorky (II).

#### Postup

V  $100 \text{ ml H}_2\text{O}$  sa rozpustilo  $8,73 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a pridalo sa  $5,47 \text{ g}$  tiosemikarbazidu.

Vznikol tmavomodrý roztok, z ktorého sa  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  vyzrážal za ustavičného intenzívneho miešania takmer nasýteným roztokom KCN (molárny pomer  $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{CN}^- : \text{thio} = 1 : 2 : 2$ ). Po  $\sim 10$  minútovom miešaní sa jemná žltá zrazenina odsala a na frite sa trikrát premyla studenou vodou. Látka sa po častiach prekrýštalizovala z reakčného roztoku tak, že sa pri  $\sim 80$  °C pripravil nasýtený roztok, ktorý sa za horúca filtroval a nechal sa pozvoľna chladnúť. Vylúčené ihličkovité oranžovožlté kryštáliky sa odsali, premyli trikrát studenou vodou a sušili sa nad bezvodým chloridom vápenatým.

Pre  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = 219,88$ )

vypočítané: 26,69 % Ni, 14,58 % S, 31,86 % N, 8,19 %  $\text{H}_2\text{O}$ ;  
zistené: 26,68 % Ni, 14,65 % S, 32,18 % N, 8,1 %  $\text{H}_2\text{O}$ .

Bezvodý  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{thio}$  sa pripravil sušením v sušiarňi pri 135 °C. Úbytok na váhe sa kontroloval vážením.

Bezvodý preparát je silne hygroskopický, hydratovaný je na vzduchu stály.

### *Magnetické meranie*

Magnetické vlastnosti sa merali s tuhými práškovými vzorkami Gouyovou metódou na aparátúre bežnej konštrukcie. Meralo sa pri teplote miestnosti, ktorá sa udržiavala pomocou termostatu. Každá látka sa merala dvakrát vždy s novou náplňou odmernej trubice, a to pri niekoľkých intenzitách magnetického poľa v rozmedzí 3500–8200 Oe, aby sa vylúčil vplyv prípadných feromagnetických znečistení. Ako porovnávacia látka sa použila redestilovaná voda [31], ktorej susceptibilita  $\chi = -0,720 \cdot 10^{-6}$  absolútnych jednotiek pri 20 °C.

### **Výsledky a diskusia**

Predkladaná práca myšlienkovite nadväzuje na práce S. Kida o otázkach stálosti zmiešaných kyanidových komplexov nikelnatých.

Otázkou stálosti zmiešaných komplexov sa až podnes zaoberalo len málo autorov [16–18, 23, 26].

S. Kida obrátil pozornosť na také dvojice východiskových komplexov, z ktorých zmiešané komplexy nevznikajú. Túto otázku podrobnejšie študoval pri viacerých centrálnych atómoch, včítane Ni(II). Spektrálnofotometrickým štúdiom zistil, že v sústave  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+} - [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  [19] sa nijaké zmiešané komplexy netvorí, kým v sústave  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)_2]^{2-} - [\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  vzniká zmiešaný komplex  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{CN})_2]^{2-}$  [20]. Z týchto, ako aj niektorých ďalších príkladov vyvodil záver, že zmiešané komplexy sa netvorí, ak reagujúce východiskové komplexy majú rôznu geometrickú konfiguráciu. S. Kida ďalej zistil [21, 22], že zmiešaním komplexných iónov  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $[\text{PtBr}_4]^{2-}$  a  $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$  s kyanidovými iónmi sa tvoria len ióny  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ , hoci v každom z nich je platina koordinovaná štvorcovo-planárne, kým iné zmiešané kyanokomplexy, ako je  $[\text{Pd}(\text{CN})_2\text{en}]$ ,  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{O}_2\text{S}_2)(\text{CN})_2]^{2-}$  a  $[\text{Cd}(\text{CN})_2\text{en}]$ , tvoria sa ľahko [22, 20]. Z týchto i niektorých iných príkladov vyvodil ďalší

záver, že ligand, ktorý je schopný tvoriť s centrálnym atómom datívnu  $\pi$  väzbu, má snahu vylúčiť ligand, ktorý takúto väzbu tvoriť nemôže.

Z tohto aspektu je teda nevyhnutné poznať väzbové vlastnosti ligandov, ktoré by s príslušným centrálnym atómom tvorili zmiešaný komplex. Zatiaľ poznáme len niekoľko zmiešaných nikelnatých komplexov s tiosemikarbazidom typu  $\text{NiX}_2(\text{thio})_2$ , kde  $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  [28],  $\text{NCS}$ ,  $\text{NO}_2$  [27], kým zmiešaný komplex obsahujúci kyanidovú skupinu i tiosemikarbazid nepoznáme. V zlúčenine  $\text{NiSO}_4(\text{thio})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  sa röntgenovou štruktúrnou analýzou dokázala štvorcovo-planárna koordinácia  $[\text{Ni}(\text{thio})_2]^{2+}$  [29], ktorá sa predpokladá aj v zlúčeninách s  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{ClO}_4$ ,  $\text{ClO}_3$  [27]. Tiosemikarbazid sa koordinuje k  $\text{Ni}(\text{II})$  cez S a N hydrazínovej skupiny. O spôsoboch koordinácie kyanidovej skupiny sme sa zmienili v úvode. Hoci je známa aj nikelnatá zlúčenina obsahujúca tiosemikarbazid v pomere 1 : 3 [30], nie je zatiaľ vyriešená jej štruktúra.

Vychádzajúc z údajov o koordinácii  $\text{Ni}(\text{II})$  tiosemikarbazidom, ako aj zo záverov S. Kidu, tvorba zmiešaného komplexu sa dala očakávať, keďže  $\text{Ni}(\text{thio})_2^{2+}$  a  $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$  sú štvorcovo-planárne. Pravda, existencia paramagnetického  $\text{Ni}(\text{thio})_3\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [28] poukazuje na oktaedrickú koordináciu  $[\text{Ni}(\text{thio})_3]^{2+}$ . Keďže tiosemikarbazid môže tvoriť s  $\text{Ni}(\text{II})$  diamagnetické štvorcovo-planárne i paramagnetické oktaedrické komplexy, možno očakávať aj tvorbu zmiešaných oktaedrických komplexov. Príklady  $[\text{Ni}(\text{thio})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{X}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{thio})_2(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$ ,  $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{thio})_2]$  a  $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_2(\text{thio})_2]$  [28, 27] sú toho dôkazom.

$\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  je prvá zlúčenina obsahujúca  $\text{Ni}(\text{II})$  a tiosemikarbazid v molárnom pomere 1 : 1. Zatiaľ poznáme len jedinú zlúčeninu nikelnatú analogického stechiometrického zloženia  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [14] (thio i phen sú dvojfunkčné ligandy).

Aby sme poznali spôsob koordinácie a geometriu komplexu, bližšie sme študovali optické i magnetické vlastnosti  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  v tuhom stave i v roztoku. Získané výsledky sú uvedené v tab. 1 a na obr. 1.

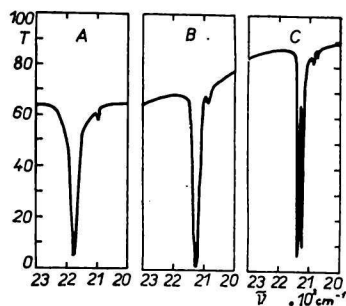
Tabuľka 1

## Magnetické vlastnosti

Látka	$\chi \cdot 10^{-6}$ (abs. jedn.)
$\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$	-0,382
$\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio}$	-0,211

Diamagnetizmus, zistený pre nami študovanú látku, je vzhľadom na anómálny magnetický moment ostatných kyanidových komplexov nikelnatých s pomerom  $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{CN}^{-\text{I}} = 1 : 2$  trochu prekvapujúci. Z štruktúrneho aspektu je

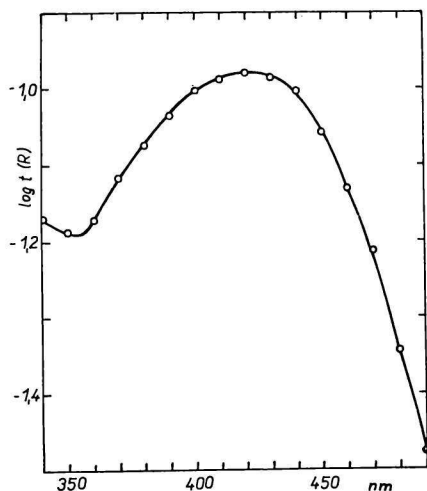
Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum  $\text{Ni}(\text{CN})_2$  (krivka A),  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (krivka B) a  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (krivka C) v oblasti  $2000-2300 \text{ cm}^{-1}$  (4 mg látky / g KBr).



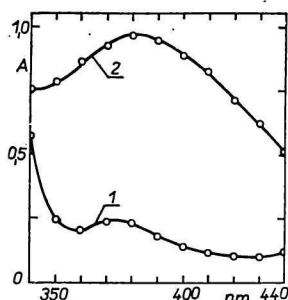
však veľmi dôležitý, pretože vylučuje stavbu z oktaedrických „uzlov“  $[\text{Ni}(\text{thio})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  (ktoré sú paramagnetické) a zo štvorcovo-planárnych „uzlov“  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  (ktoré sú diamagnetické). Vylúčená je aj možnosť klatrátovej štruktúry (takisto stavaná z paramagnetických a diamagnetických „uzlov“ s kyanidmi v úlohe mostíka), ktorá by si navyše vyžadovala prítomnosť tiosemikarbazidu ako jednofunkčného liganda.

Tieto závery potvrdzujú aj údaje infračervených absorpčných spektier, z ktorých vyplýva, že kyanidová skupina je koordinovaná koncovo. Rozštiepenie absorpčného pásu o  $\pm 7 \text{ cm}^{-1}$  pre valenčnú vibráciu koncovo koordinovanej kyanidovej skupiny vzhľadom na vibráciu v  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  poukazuje zrejme na zníženie symetrie komplexu. Takúto by mal napríklad štvorcovo-planárny komplex  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio}$  s *cis*-usporiadaním kyanidových skupín.

Aby sme si overili túto možnosť koordinácie, zmerali sme odrazové spektrum

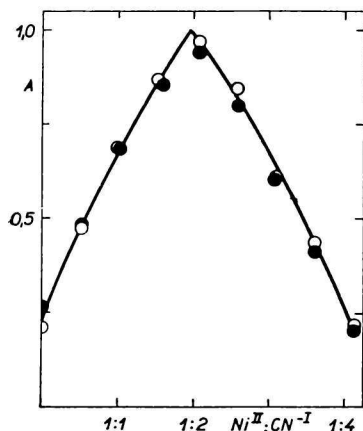


Obr. 2. Difúzne reflexné spektrum  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Porovnávacía látka  $\text{MgCO}_3$ . Pomer miešania 1 : 10.



Obr. 3. Absorpčné spektrum vodného roztoku  $\text{Ni}(\text{thio})_3(\text{NO}_3)_2$  (krivka 1),  $\text{Ni}(\text{thio})_3(\text{NO}_3)_2$  a KCN v molárnom pomere 1 : 2,12 (krivka 2). Koncentrácia  $\text{Ni}^{II}$   $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Merané v kvete o hrúbke 1 cm.

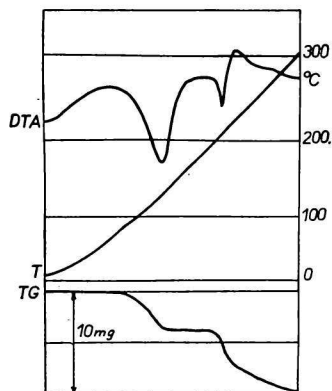
$\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  a porovnali s absorpčným spektrom vodného roztoku. Získané výsledky uvádzame na obr. 2 a 3.



Obr. 4. Závislosť absorpcie ( $A$ ) vodného roztoku dusičnanu nikelnatého a tiosemi-karbazidu ( $[\text{Ni}^{\text{II}}] : [\text{thio}] = 1 : 3$  (O) a  $1 : 4$  (●)) od koncentrácie  $\text{CN}^{-1}$  (vyjadrená pomerom  $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{CN}^{-1}$ ) pri 380 nm.

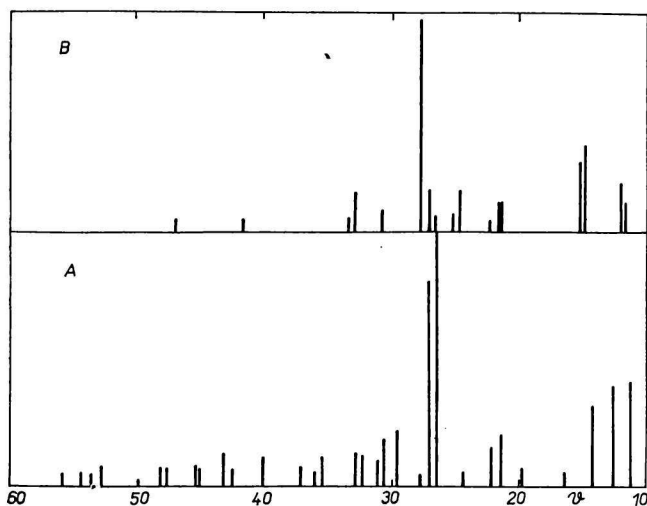
Koncentrácia  $\text{Ni}^{\text{II}}$   $7,2 \cdot 10^{-3}$  M.

Merané v kyvete o hrúbke 1 cm.



Obr. 5. DTA a TG krivka  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Návažok 100 mg, citlivosť DTA galvanometra  $1/5$ , rýchlosť vzrastu teploty  $6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .



Obr. 6. Difraktografický záznam  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (A) a  $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{thio}$  (B). Žiarenie  $\text{CuK}\alpha$ , posun ramena  $1^\circ/\text{min}$ ., napätie 36 kV, intenzita 12 mA, časová konštanta 8, niklový filter.

Analogické reflexné spektrum tuhého preparátu s absorpciou komplexu vo vodnom roztoku svedčí o ich analogickej stavbe. Posun maxima absorpcie o 40 nm v tuhom preparáte je zrejme spôsobený rozdielnym obklopením komplexu v roztoku a v kryštalickej stavbe.

Keďže absorpčné spektrum  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio}$  vo vodnom roztoku sa nám nepodarilo zmerať pre malú rozpustnosť a rozklad tejto látky (vzniká hydratovaný  $\text{Ni}(\text{CN})_2$ ), zmeralo sa absorpčné spektrum vodného roztoku, ktorý obsahoval nadbytok tiosemikarbazidu ( $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{thio} = 1 : 3$  a  $1 : 4$ ) v závislosti od rastúceho obsahu kyanidových iónov. Maximálna tvorba komplexu je pri pomere  $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{CN}^{-\text{I}} = 1 : 2$  (obr. 4). Keďže výsledky sú v rámci experimentálnych chýb zhodné pre obidva pomery, mólová absorptivita pri 380 nm je  $\sim 140$  a absorpčný pás pri 580 nm prislúchajúci tiosemikarbazidovému nikelnatému komplexu vymizne už pri pomere  $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{CN}^{-\text{I}} = 1 : 2$ , svedčí to o vzniku štvorcovo-planárneho komplexu  $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio}]$ .

Úloha molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  v  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  zo získaných údajov nie je známa. Možno však tvrdiť, že je viazaná relatívne pevne a že jej odstránenie má za následok značné zmeny v štruktúre, ako to vyplýva z obr. 5 a 6.

*Ďakujeme pracovníkom Ústavu anorganickej chémie SAV za zmeranie difúzných reflexných spektier a pracovníkom Katedry fyzikálnej chémie SVŠT za umožnenie magnetochemických meraní.*

### СМЕШАННЫЕ ЦИАНОКОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ (I) ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Т. Шрамко, Й. Кохут

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Были получены гетерогенные комплексы двухвалентного никеля с тиосемикарбазидом и цианогруппой состава  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio}$ .

Изучались их магнитные свойства, спектры поглощения и отражения, инфракрасные спектры поглощения и некоторые термические свойства. Результаты измерений показывают, что имеем дело с диамагнитным квадратно-планарным комплексом, устойчивым даже в водном растворе.

*Preložila T. Dillingerová*

### MIXED CYANONICKEL(II) COMPLEXES (I) PREPARATION AND PROPERTIES OF $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$

T. Šramko, J. Kohout

Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University,  
Bratislava

Heterogeneous nickel complexes with thiosemicarbazide and cyanide group of molecular formulae  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio} \cdot \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{thio}$  were prepared.

The magnetic properties, absorption and diffuse reflectance spectra, infra-red absorption spectra and some thermic properties were studied. The results of measurements are characteristic for a diamagnetic square-planar complex, stable even in aqueous solution.

Preložil Z. Votický

#### LITERATÚRA

1. Griffith W. P., *Quart. Revs. London Chem. Soc.* **1962**, 188.
2. McCulloch R. L., Jones L. H., Penneman R. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **13**, 286 (1960).
3. Penneman R. A., Bain R., Gilbert G., Jones L. H., Nyholm R. S., Reddy G. K. N., *J. Chem. Soc.* **1963**, 2266.
4. Beck M. T., Bjerrum J., *Acta Chem. Scand.* **16**, 2050 (1962).
5. Kida S., *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 1204 (1960).
6. Sergejeva A. N., Michalevič K. N., *Ž. neorg. chim.* **7**, 686 (1962).
7. Belova V. I., Syrkin J. K., Avdejeva A. I., *Ž. neorg. chim.* **2**, 1488 (1957).
8. Kondo M., Kubo M., *J. Phys. Chem.* **61**, 1648 (1957).
9. Rayner J. H., Powell H. M., *J. Chem. Soc.* **1952**, 319.
10. Rayner J. H., Powell H. M., *J. Chem. Soc.* **1958**, 3412.
11. Poraj-Košic M. A., *Ž. strukt. chim.* **1**, 125 (1960).
12. Drago R. S., Kwon J. T., Archer R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2667 (1958).
13. Gawalek G., Trautmann H., Könnecke H. G., *Chem. Techn.* **16**, 409 (1964).
14. Schilt A. A., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 2966 (1959).
15. Nast R., Pfab W., *Naturwiss.* **39**, 300 (1952).
16. Bjerrum J., *Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions*. Haase and Son, Copenhagen 1941.
17. Fridman J. D., *Ž. neorg. chim.* **6**, 1501 (1961).
18. Kida S., *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 962 (1961).
19. Kida S., *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 1365 (1960).
20. Kida S., *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 1204 (1960).
21. Kida S., *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 587 (1960).
22. Kida S., *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 2269 (1960).
23. Kato M., *Z. phys. Chem., Neue Folge* **23**, 391 (1960).
24. Pristavka D., *Chem. zvesti* **12**, 682 (1958).
25. Ryan J. A., Culshaw G. W., *Analyst* **69**, 370 (1944).
26. Marcus Y., Elieser I., Zangen M., *Proceedings of the Symposium on Coordination Chemistry*, 409. Tihany, Hungary 1964. Akadémiai kiadó, Budapest 1965.
27. Sirota A., Šramko T., Kohout J., *Chem. zvesti* **20**, 752 (1966).
28. Asmussen R. W., *Magnetokemiske Undersøgelser Over Uorganiske Kompleksforbindelser*. Dizertačná práca, Jul. Gjellerups Forlag, København 1944.
29. Grønbaek R., Rasmussen S. E., *Acta Chem. Scand.* **16**, 2325 (1962).
30. Jensen K. A., Rancke-Madsen E., *Z. anorg. allgem. Chem.* **219**, 243 (1934).
31. Selwood P., *Magnetochemistry*, rus. prekl. *Magnetochemija*, 30. Izdatel'stvo inostrannoj literatury, Moskva 1958.

Do redakcie došlo 18. 12. 1966

Adresa autorov:

Doc. Ing. Tibor Šramko, CSc., prom. chem. Jiří Kohout, Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.