

Über komplexe Trithiocarbonate des Nickels

Complex Trithiocarbonates of Nickel

GERHARD DE BOER und HINRICH SEIDEL

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. 27 b, 1105 [1972]; eingegangen am 13. Juli 1972)

Complex Nickel, Trithiocarbonates, metal coordination

Die Verbindung $[\text{Ni en}_3]\text{CS}_3$ (en = Äthylendiamin) läßt sich erhalten, wenn man eine wäßrige $[\text{Ni en}_3]\text{Cl}_2$ -Lösung mit einer Lösung von H_2CS_3 in Toluol überschichtet. An der Grenzfläche scheiden sich gelbe Kristallnadeln ab. Der Vergleich des IR-Spektrums (4000 cm^{-1} bis 200 cm^{-1}) dieser Substanz mit dem des $[\text{Ni en}_3][\text{PtCl}_4]$ ¹ zeigt, daß auch hier $[\text{Ni en}_3]^{2+}$ -Baugruppen vorliegen. Auf analoge Weise bildet sich der Komplex $[\text{Ni pn}_3]\text{CS}_3$ (pn = 1.2-Diaminopropan) in Form gelber Kristallnadeln.

Eintägiges Behandeln von $[\text{Ni en}_3]\text{CS}_3$ mit kaltem Wasser führt zu einer Abnahme des en-Gehaltes. Dabei entstehen braunrote Kristalle der Zusammensetzung $\text{Ni}_2\text{en}_3\text{C}_2\text{S}_6$. Diese enthalten nach eingehender IR-spektroskopischer Untersuchung und nach Vergleich mit $(\text{As Ph}_4)_2[\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ (Ph = Phenyl)² nebeneinander die $[\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$ -Baugruppe mit der Koordinationszahl 4 und die $[\text{Ni en}_3]^{2+}$ -Baugruppe mit der Koordinationszahl 6 am Metall. Daher nehmen wir unter Berücksichtigung der analytischen Zusammensetzung an, daß ein Zweikernkomplex der Form $[\text{Ni en}_3][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ vorliegt, worin en und CS_3^{2-} jeweils als zweizählige Liganden auftreten. Die Identifizierung wurde durch entsprechende Untersuchungen ausgehend vom $[\text{Ni pn}_3]\text{CS}_3$ erleichtert, die zu ebenfalls braunrotem $[\text{Ni pn}_3][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$ führten. Wir haben diese Verbindungen u. a. deshalb dargestellt, weil sie das Spektrum der CS_3 -Gruppe besser erkennen lassen als die en-haltigen Substanzen, da sich hier Kation- und Anion-Spektrum im Bereich um 500 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} weniger überlagern.

Damit war es schließlich auch möglich, den Aufbau der altbekannten Verbindungen $\text{Ni}(\text{NH}_3)_3\text{CS}_3$ ³ näher zu beschreiben, die wir durch Diffusion von CS_2 über

die Gasphase in eine wäßrige $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ -Lösung darstellten. Eine ältere spektroskopische Untersuchung⁴ hatte die Koordinationsverhältnisse am Nickel nicht klären können. Wir hatten schon früher⁵ auf Grund magnetischer Messungen vermutet, daß es sich hier um einen Zweikernkomplex handeln würde. Der eingehende Vergleich mit dem Spektrum von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ zeigte, daß auch hier ein Teil des Nickels in oktaedrischer Umgebung auftritt. Weiterhin zeigte ein Vergleich mit $[\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$ ², daß diese Baueinheiten ebenfalls vorliegen. Somit handelt es sich hier um den Zweikernkomplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$. Das Anion ist diamagnetisch², so daß der paramagnetische Anteil der Verbindung nur dem Kation zuzuordnen ist. Damit ist unser früheres Meßergebnis⁵ jetzt einfach zu erklären. Man erhält für das Kation $\mu_{\text{eff}} = 3,10$ Bohrsche Magnetonen, d. h. zwei ungepaarte Elektronen pro Nickel mit der für oktaedrische Ni-Komplexe typischen niedrigen Beteiligung des Bahnmomentes. Die große Ähnlichkeit im Aufbau der drei genannten Zweikernkomplexe drückt sich in ihren IR-Spektren u. a. durch eine starke Absorptionsbande bei 388 cm^{-1} aus, die wahrscheinlich der Ni-S-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Entsprechende Banden finden sich in den Spektren der Xanthogenat- und Dithiocarbaminat-Komplexe des Nickels.

Die Darstellung von $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{CS}_3$ auf analogem Wege wie die der entsprechenden en- oder pn-haltigen Verbindungen gelang bisher noch nicht. Eine Erklärung dafür bietet die Betrachtung der jeweiligen Stabilitätskonstante. Diese liegt sowohl für $[\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]^{2-}$ ⁷ als auch für $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ bei 10^8 ⁸, so daß die Bildung des Anionenkomplexes gegenüber der des Kationenkomplexes stets gleich begünstigt ist. Das primäre Auftreten der Einkernkomplexe mit en bzw. pn als Liganden führen wir darauf zurück, daß für beide Liganden die Kationenkomplexe eine Stabilitätskonstante von etwa 10^{18} besitzen⁹, die also etwa um den Faktor 10^{10} größer als die des Anionenkomplexes ist.

Über die Ergebnisse röntgenographischer und magnetochemischer Untersuchungen der angeführten Verbindungen soll später berichtet werden.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk für die Förderung unserer Untersuchungen durch Sachmittel.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. SEIDEL, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Hannover, D-3000 Hannover 1, Callinstr. 46, Eingang 5.

¹ D. B. POWELL u. N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta **17**, 68 [1961].

² J. P. FACKLER u. D. COUCOUVANIS, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3913 [1966].

³ O. F. WIEDE u. K. A. HOFMANN, Z. anorg. Chem. **11**, 379 [1896].

⁴ B. KREBS u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **20 a**, 1664 [1965].

⁵ H. SEIDEL u. D. PETZOLDT, Naturwissenschaften **56**, 283 [1969].

⁶ I. NAKAGAWA u. T. SHIMANOCHI, Spectrochim. Acta **22**, 759 [1966].

⁷ W. A. DESKIN, J. Amer. chem. Soc. **80**, 5680 [1958].

⁸ J. BJERRUM, Metal Ammine Formation in Aqueous Solution, Verlag Haase and Son, Copenhagen 1957.

⁹ G. A. CARLSON, J. P. McREYNOLDS u. F. H. VERHOEK, J. chem. Soc. [London] 1945, S. 1334.