

UNTERSUCHUNG VON SELENOCYANAT-PYRIDIN-MISCHKOMPLEXEN

Von

I. PORUBSZKY, Á. NÉMETH und G. LIPTAY

Lehrstuhl für Angewandte Chemie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 26. Januar 1973

Als Ergänzung unserer früheren Versuche [1,2,3] wurden Selenocyanat-Pyridin-Mischkomplexe untersucht, um zu sehen, wie die sich ändernde Elektronegativität des Donoratoms des anionischen Liganden die thermischen Eigenschaften der Pseudohalogenid-Mischkomplexe beeinflusst. Selenocyanate wurden unseres Wissens noch keiner thermischen Prüfung durch dynamische Verfahren unterworfen.

Versuchsverhältnisse

Die Selenocyanat-Mischkomplexe wurden nach der Methode von Nelson [4] hergestellt. In den Selenocyanaten der Ionen der Übergangsmetalle Ni(II), Co(II) und Mn(II) weiterhin von Fe(II) befinden sich 4, in jenen von Zn(II) und Cd(II) 2 koordinierte Pyridine. Kupfer-pyridin-selenocyanat läßt sich in wäßriger Lösung nicht erzeugen.

Die thermische Untersuchung erfolgte mit einem Derivatographen Orion-Gyem 676 [5]; die während der Zersetzung zustande kommenden Intermediäre wurden durch schnelles »Einfrieren« der Reaktion (Abheben des Ofens) präpariert. Die Einwaage betrug 200 mg, die Aufheizgeschwindigkeit 3°/Min. Die Messungen wurden in Luft in dem speziellen Derivatographentiegel und im sog. »Turmtellertiegel«-Probebehälter [6] ausgeführt.

Die Untersuchung der Eigenschaften der Ausgangskomplexe und der Zersetzungsprodukte wurde gelegentlich durch Infrarotspektroskopie und magnetische Suszeptibilitätsmessung ergänzt. Hierzu diente ein IKSZ-22 Gerät, die Komplexe waren in Nujol bzw. Hexachlorbutadien suspendiert bzw. wurde die magnetische Suszeptibilität nach der Faradayschen Methode unter Anwendung vom 8000 Oersted Feldstärke untersucht.

Versuchsergebnisse

Abb. 1 enthält die im Turmtellertiegel aufgenommenen derivatographischen Kurven von Nickeltetra-pyridin-selenocyanat. Man sieht, daß im ersten Schritt, wie beim analogen Rhodanidkomplex [1,7], 2 Pyridine entweichen.

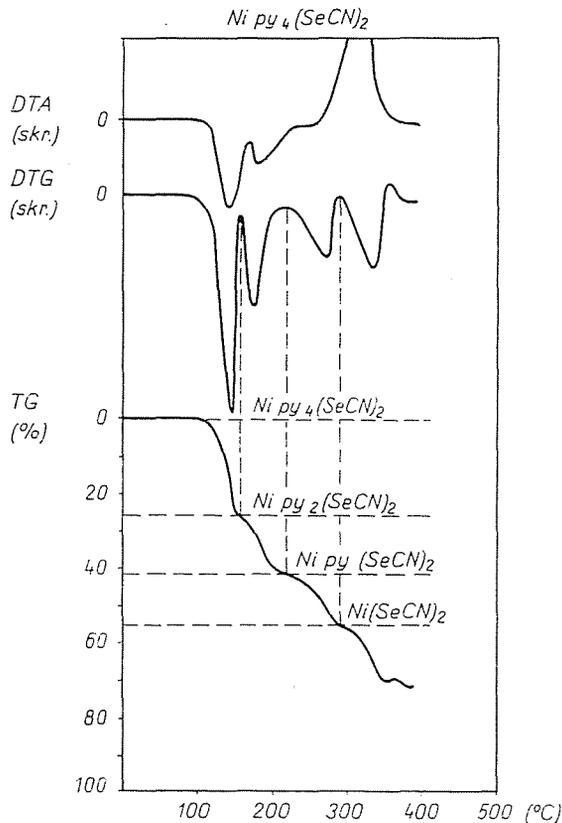


Abb. 1

Im Laufe der weiteren Zersetzung wird je 1 Mol Pyridin freigesetzt. Dies steht in Gegensatz sowohl zu dem Pyridin-cyanat Komplex, wo die Zersetzung über ein polynukleares Produkt erfolgt, als auch zu dem Rhodanid-pyridin-Komplex, wo die 2 Pyridine in einem Schritt entweichen.

Der thermische Zerfall von $Ni(SeCN)_2$ erscheint in der differentialthermoanalytischen Kurve als ein exothermischer Vorgang. Das entweichende SeO_2 kann sich im Ofen oder im Apparat absetzen, weshalb bei höheren Temperaturen keine Versuche ausgeführt wurden. Diese wären für die Koordinationschemie sowieso ohne Bedeutung. Nur in einem Falle wurde in einem Korundtiegel [8] unter Absaugen der Versuch bis zu höheren Temperaturen fortge-

führt, wobei gefunden wurde, daß als Endprodukt des exothermischen Vorgangs stöchiometrisches Oxid zurückbleibt.

Die Zersetzung von Kobalt-tetrapyridin-selenocyanat ist in Abb. 2 dargestellt. Die Pyridine entweichen auch hier in 2 Stufen zu je 2 Molekülen. Der erste Vorgang verläuft ähnlich wie bei dem analogen Kobalt-pyridinrho-

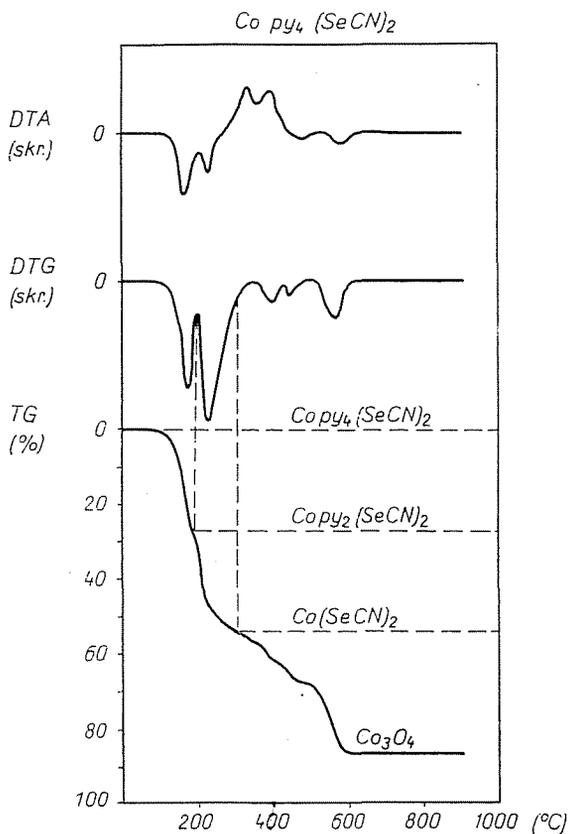
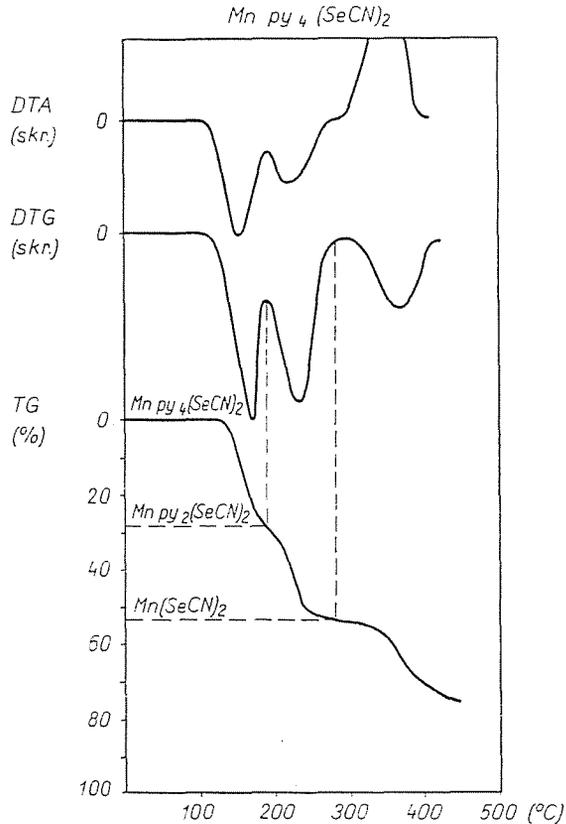


Abb. 2

danid, weicht jedoch vom Zersetzungsvorgang des Cyanat-Pyridin Komplexes ab, wo der Vorgang in mehreren Schritten unter Bildung von mehrkernigen Produkten vor sich geht.

Abb. 3 zeigt die Zersetzungskurven von Mangantetrapyridin-selenocyanat. Die Pyridine entweichen ebenfalls zu je 2 Molekülen, analog dem entsprechenden Rhodanid-pyridin Komplex und abweichend vom Pyridin-cyanat Komplex.

Beim Zink-dipyridin-selenocyanat entfernen sich die beiden Liganden auf einmal, beim Kadmiumdipyridin-selenocyanat läßt sich hingegen mit Hilfe der derivierten Kurve das Zustandekommen eines mehrkernigen Produktes der Zusammensetzung $\text{Cd}(\text{Py})_{2/3}(\text{SeCN})_2$ feststellen (Abb. 4).



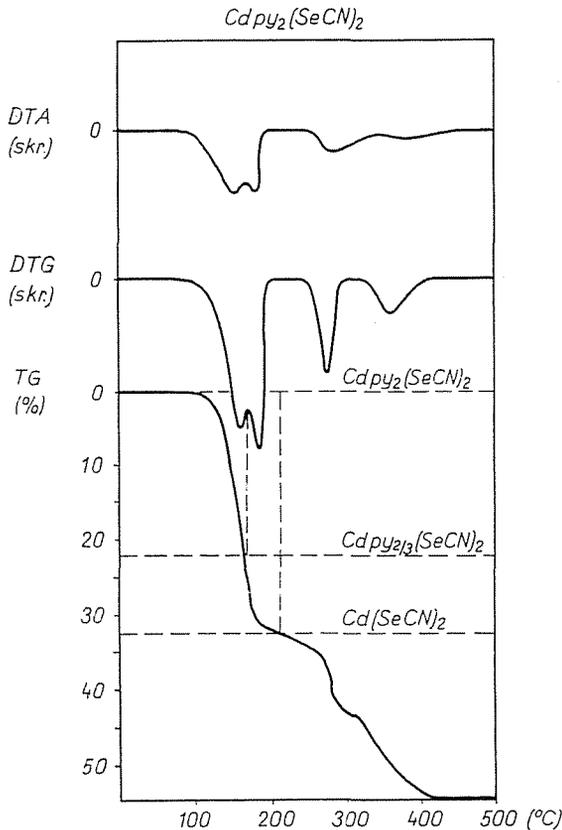
Alle Versuche wurden auch im üblichen Derivatographentiegel durchgeführt, die Resultate ließen sich jedoch bei den im «Turmteller» in dünner Schicht ausgebreiteten Selenocyanaten eindeutiger auswerten.

Schlußfolgerungen

Die thermische Stabilität der Pyridin-selenocyanate der Übergangsmetalle nimmt bei jedem Komplex eindeutig mit abnehmender Zahl der Pyridin-Liganden zu. Dies erklärt sich durch den Umstand, daß die effektive Ladung des zentralen Metallions mit abnehmender Koordinationszahl wächst, weshalb weniger Liganden stärker gebunden werden können. Ein gleicher

Effekt tritt bei den Gleichgewichtsstabilitätskonstanten auf, wie wir darüber bei Cyanaten schon früher berichtet haben [3].

Bei Komplexen von gleichem Pyridingehalt und mit einem zentralen Metallion der Konfiguration d^5-d^8 nehmen die das Entweichen des Pyridins darstellenden DTA-Spitzentemperaturen mit der Änderung der Anionen in



der Reihenfolgen $OCN^- < SCN^- < SeCN^-$ zu. Diese Reihenfolge stimmt mit der von *Nelson* beobachteten spektrochemischen Reihe der gleichen Komplexe überein, ist jedoch im Gegensatz zu der Reihenfolge der Protonierungskonstanten in flüssiger Phase, die für die Basizität des Liganden kennzeichnend ist. Auf Grund der Basizität der Liganden darf man annehmen, daß in den untersuchten Mischkomplexen durch die stärkere Bindung der anionischen Liganden die Bindungsstärke der Pyridine abgeschwächt wird.

Bei den Pyridinseleno-cyanaten entstehen im allgemeinen keine mehrkernigen Produkte: abgesehen vom Kadmium entweichen die Pyridine unter stöchiometrischen Verhältnissen. Der Zersetzungsvorgang der Pyridin-seleno-cyanate stimmt im allgemeinen mit dem Zersetzungsvorgang der Pyridin-rhodanide überein, weicht hingegen von der Zersetzung der Pyridin-cyanate ab.

Für die thermische Stabilität von cyanathaltigen Komplexen ist es ziemlich gleichgültig was für ein Metallatom das zentrale Atom ist [3].

Die Stabilität der Pyridinrhodanid-Komplexe nimmt in der Reihenfolge $Mn < Co < Ni$ zu. Bei den Selenocyanat-Mischkomplexen ist die überraschend große Stabilität des Mangankomplexes auffallend. Dies läßt sich durch die schwächere Koordination des Selenocyanats erklären, da in den Mischkomplexen die Zunahme der Stärke der einen koordinativen Bindung eine Abnahme der Bindungsstärke der anderen verursacht.

Die Stärke der Pyridinbindung hängt folglich nicht nur vom zentralen Atom sondern auch vom Pseudohalogenidion ab.

Die Infrarotspektren zeigten, daß die Banden des als Ligand in den Komplexen gebundenen Pyridins im Vergleich zu den Banden des reinen Pyridins nur in geringem Maße verschoben sind, die Komplexbildung hat folglich keinen wesentlichen Einfluß auf die Struktur des Pyridins [3,9]. Wie beim Rhodanid konnte auch unter den Ligandenbanden des Selenocyanats eine sich auf Wirkung der Komplexbildung empfindlicher ändernde Bande gefunden werden, die bei den Cyanaten fehlte (Tab. 1). In den Selenocyanaten ist nämlich die im Kalium-selenocyanat bei 2051 cm^{-1} auftretende $C \equiv N$ Bande enthalten, die in den verschiedenen Komplexen etwas verschoben ist und auf die Änderung der Zahl der Liganden reagiert.

Tabelle 1

KSeCN	CN Bande
KSeCN	2050
$MnPy_4(SeCN)_2$	2070
$CoPy_4(SeCN)_2$	2070
$NiPy_4(SeCN)_2$	2090
$MnPy_2(SeCN)_2$	2100
$CoPy_2(SeCN)_2$	2120
$NiPy_2(SeCN)_2$	2120
$ZnPy_2(SeCN)_2$	2090
$CdPy_2(SeCN)_2$	2120

In den untersuchten Tetrapyridin-selenocyanat-Komplexen sichert der zweizählige Anionligand ähnlich den Cyanat- und Rhodanidkomplexen eine oktaedrische Symmetrie. Der Brückenligand stabilisiert bis zu 2 Pyridinen diese Symmetrie in den Seleno- und Rhodanidkomplexen. Dies wird durch die

Werte der magnetischen Momente bewiesen, diese betragen z. B. beim $\text{CoPy}_4(\text{SeCN})_2$ 5,15, beim $\text{CoPy}_2(\text{SeCN})_2$ 5,21 μ_{eff} BM.

Mit abnehmendem Pyridingehalt zeigte sich bei den thermisch präparierten Produkten der Selenocyanate eine Farbvertiefung, die der Energiezunahme der $d-d$ Übergänge entspricht. Eine Farbvertiefung kennzeichnete auch die Ordnungszahlerhöhung des Metallions:

$\text{MnPy}_4(\text{SeCN})_2$ weiß; $\text{FePy}_4(\text{SeCN})_2$ zitronengelb; $\text{CoPy}_4(\text{SeCN})_2$ rosa; $\text{NiPy}_4(\text{SeCN})_2$ hellblau; $\text{ZnPy}_2(\text{SeCN})_2$ weiß.

Zusammenfassung

Es wurden die thermischen Eigenschaften der Pyridin-selenocyanate der Übergangsmetalle untersucht und die Ergebnisse mit den ähnlichen früheren Befunden der analogen Pyridinecyanid und -rhodanidkomplexe verglichen.

Literatur

- LIPTAY, G.—BURGER, K.—PAPP MOLNÁR, E.—SZEKENI, SZ.—RUFF, F.: J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 2359 (1969)
- LIPTAY, G.—BURGER, K.—MOCSÁRI-FÜLÖP, F.—PORUBSZKY, I.: J. Thermal Anal. **2**, 25 (1970)
- PORUBSZKY, I.—NÉMETH, Á.—HORVÁTH, P.—LIPTAY, G.: Per. Polytechn. Chem. Eng. **16**, 381 (1972)
- NELSON, S. M.—SHEPARD, T. M.: Inorg. Chem. **4**, 813 (1965).
- PAULIK, F.—PAULIK, J.—ERDEY, L.: Z. anal. Chem. **160**, 241 (1958)
- PAULIK, F.—PAULIK, J.—ERDEY, L.: Anal. Chim. Acta **34**, 419 (1966)
- ERDEY, L.—LIPTAY, G.: Per. Polytechn. Chem. Eng. **7**, 223 (1963)
- LIPTAY, G.—SÁRKÁNY, E.: Talanta **15**, 1493 (1968)
- GILL, N. S.—NUTHAL, R. H.—SCAITE, S.—SHARP, D. W. A.: J. Inorg. Nucl. Chem. **18**, 79 (1961).

DR Iván PORUBSZKY	} 1502 Budapest, Postfach 91. Ungarn
DR Ágnes NÉMETH	
DR György LIPTAY	