**Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit organischen
Liganden II¹**

**Magnetische Eigenschaften und Struktur einiger
Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit Liganden aus
der Chinolin- und Isochinolingruppe**

JIRÍ KOHOUT, MÁRIA QUASTLEROVÁ und
MÁRIA KOHUTOVÁ

Lehrstuhl für anorganische Chemie, Fakultät für chemische
Technologie der Slowakischen technischen Hochschule,
Bratislava, ČSSR

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften, Bratislava, ČSSR

(Z. Naturforsch. **24 b**, 134—135 [1969]; eingegangen am 4. Oktober 1968)

Mittels der Reaktion von Kupfer(II)-Nitrat mit Kaliumcyanat und einer entsprechenden organischen Base in wäßriger Methanolumgebung wurden zweierlei Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe bereitet¹ und zwar von der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ (1 : 2) und $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ (1 : 1), wo L einen Liganden der Chinolin- bzw. der Isochinolingruppe bedeutet. Die magnetische Suszeptibilität der isolierten Komplexe wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen¹. Die Ergebnisse der magnetischen Messungen, repräsentiert durch Werte der effektiven magnetischen Momente μ_{eff} (B.M.) sind mit ihrer analytischen Charakteristik in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Suszeptibilität der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ folgt praktisch dem Curie-Gesetz und ihre magnetischen Momente haben Werte im üblichen Bereich² für deformierte oktaedrische Komplexe des zweiwertigen Kupfers. Im Hinblick auf die Stöchiometrie dieser Komplexe und auf die Tendenz der Cu^{2+} -Ionen tetragonale Strukturen mit der Koordinationszahl sechs zu bilden, ist die Voraussetzung gegeben, daß das Kupfer durch

vier Stickstoffatome aus den zwei NCO-Gruppen und zwei Moleküle L planar und außerdem durch zwei Sauerstoffatome aus den NCO-Gruppen axial koordiniert wird. Diese Gruppen treten als Brücken auf, die mit schwächeren Bindungen über das Sauerstoffatom die tetragonal-bipyramidale Konfiguration der Kupfer-Ionen vervollständigen. Die Diffusions-Reflektionsspektren der $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ -Komplexe weisen im Bereich von 590 bis 670 nm sehr breite asymmetrische d-d-Banden aus, die der angenommenen Struktur mit starker tetragonaler Zerstörung entsprechen.

Die Suszeptibilität der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ richtet sich bei negativen Werten der Konstante Θ , im Intervall von -12 bis -24 °K, nach dem Curie-Weiss-Gesetz ($\chi_M = C/(T + \Theta)$). Ihre magnetischen Momente erreichen ungewöhnlich hohe Werte (> 2 B.M.), die mit fallender Temperatur allmählich ansteigen (Tab. 1). Wenn man ein regelmäßiges Ligandenfeld einer trigonalen Bipyramide (D_{3h}) betrachtet, so spaltet sich³ der Term 2D der Cu^{2+} -Ionen auf den nichtentarteten Grundzustand ${}^2A_1'$ und auf die angeregten, orbital zweifach entarteten Zustände ${}^2E'$ und ${}^2E''$. Ist jedoch das Feld durch Verlängerung in Richtung der Achse z deformiert, kann man erwarten, daß zum Grundzustand das Orbital-Dublett ${}^2E'$ zugeführt wird⁴, das durch die Spin-Orbit-Kopplung in zwei Komponenten gespalten wird, ein Umstand der notwendig zum Erscheinen eines beträchtlichen Orbitalbeitrages zum magnetischen Moment führt. Auf Grund der magnetischen Eigenschaften kann man nämlich bei den $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ -Komplexen, im Hinblick auf ihre Stöchiometrie, polymere Strukturen annehmen, in denen die Kupferatome auf die Art verlängerter trigonaler Bipyramiden koordiniert sind. Die Stickstoffatome von den NCO-Gruppen und den L-Molekülen nehmen wahrscheinlich die Gipfel der Grundfläche ein, während die Sauerstoffatome der NCO-Gruppen mit Rücksicht auf das schwächere Feld, in grö-

Komplex	Cu [%]		N [%]		293	273 [°K]	μ_{eff}	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.			201	
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{CH})_2$	15,65	15,66	13,79	13,49	1,82	1,83	1,80	1,81 ^c
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{CH})$	22,96	22,96	15,18	14,90	2,00	2,01	2,03	2,14 ^a
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-MCH})_2$	14,64	14,52	12,91	12,78	1,78	1,78	1,77	1,76 ^b
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-MCH})^*$	21,85	21,97	14,45	14,16	2,03	2,04	2,07	2,12 ^a
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-MCH})_2$	14,64	14,61	12,91	12,77	1,81	1,82	1,83	1,79 ^a
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-MCH})$	21,85	21,94	14,45	14,39	2,07	2,09	2,11	2,35 ^a
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{ICH})_2$	15,65	15,62	13,79	13,76	1,85	1,85	1,81	1,82 ^c
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-MICH})_2$	14,64	14,53	12,91	12,84	1,85	1,87	1,84	1,83 ^a
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-MICH})$	21,85	21,87	14,45	14,47	2,06	2,07	2,09	2,24 ^a

Tab. 1. Analysendaten und magnetische Momente μ_{eff} (B.M.) der dargestellten Komplexe.

CH = Chinolin, ICH = Isochinolin, M = Methyl. * Dieser Komplex wurde nur aus dem Komplex 1 : 2 durch Einwirkung von Chloroform bereitet. ^a Wert für 82 °K; ^b Wert für 85 °K; ^c Wert für 87 °K.

¹ J. KOHOUT u. M. QUASTLEROVÁ, Chem. zvesti, im Druck.

² B. N. FIGGIS u. J. LEWIS, Progr. in Inorg. Chem., **B. 6**, S. 211, Interscience, London 1964.

³ R. C. SLADE, A. A. G. TOMLINSON, B. J. HATHAWAY u. D. A. BELLING, J. chem. Soc. [London], Ser. A, **1968**, 61.

⁴ H. ELLIOT, B. J. HATHAWAY u. R. C. SLADE, J. chem. Soc. [London], Ser. A, **1966**, 1443.

⁵ K. ITO u. T. ITO, Austral. J. Chem. **11**, 406 [1958].

⁶ P. DAY, Proc. chem. Soc. **1964**, 18.

⁷ W. E. HATFIELD u. T. S. PIPER, Inorg. Chem. **3**, 841 [1964].

Beren Entfernungen in der Hauptachse der Bipyramide (Abb. 1) placiert sind. Für den Fall einer solchen Sym-

Abb. 1. Voraugesetzte Koordination des Kupfers in Komplexen $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$.

metrie ist ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes zu erwarten, und zwar solcher Art⁵, daß die Abhängigkeit $\mu_{\text{eff}} - kT/\lambda$ mit sinkendem kT/λ eine monoton ansteigende Tendenz aufweist. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit μ_{eff} der $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ -Komplexe entspricht im wesentlichen dieser Annahme. Die Diffusions-Reflektions-Spektren dieser Komplexe weisen Absorptionsbanden des Typs d-d aus, verschoben größtenteils in den IR-nahen Bereich, welcher Umstand zusammen mit höheren Intensitäten dieser Banden mit der untersuchten trigonal-bipyramidalen Struktur übereinstimmt^{6, 7}.

Polarographic Study of the β -Mercapto-propionic Acid Complexes of Cadmium

R. S. SAXENA and K. C. GUPTA

Department of Chemistry, Malaviya Regional Engineering College, Jaipur (India)

(Z. Naturforsch. **24 b**, 135—137 [1969]; eingegangen am 26. August 1968)

β -Mercapto-propionic acid (H_2A), which figures prominently in the discussion of sulphur containing ligands and provides two possible coordination sites viz. $-\text{COOH}$ and $-\text{SH}$ groups, has been reported to form complexes with $\text{Co}(\text{III})$ ¹, La^{2+} , Ce^{2+} etc. Recently, it has also been used as an analytical reagent for the detection and determination of Pd^{2+} ³, Co^{2+} ⁴ etc. As a part of our investigations of a series of the complexes of β -mercapto propionic acid with various metals such as Zn^{2+} ⁵, Ni^{2+} ⁶, $\text{Tl}(\text{I})$ ⁷ etc., the Cd-mercapto propionate system has been studied polarographically to determine the stability constants of the complex ions formed. There is, however, no reference in the literature regarding the polarographic study of Cadmium-mercapto-propionate system.

Experimental

β -Mercapto propionic acid (99.1% Evan's Chemetics, Inc. N.Y.) as its sodium salt was used as a complexing agent. All other chemicals were reagent grade and used without purification. Stock solutions were prepared in doubly distilled air free conductivity water. Triton X-100 (0.002%) was used as maximum suppressor. Cadmium contents in Cadmium sulphate solutions were checked by estimating it as cadmium oxinate.

Polarographic curves were recorded manually by a Cambridge (General purpose) Polarograph using a thermostated H-Cell. An external saturated calomel

electrode connected to the cell by means of an agar bridge served as a reference electrode. The capillary characteristics measured in 1.0 M KNO_3 at $E_{\text{d.e.}} = -1.0$ volt and at a mercury height of 65.0 cm. were $m^{2/3} t^{1/6} = 1.801 \text{ mg}^{2/3} \text{ sec}^{-1/2}$.

Dissolved air was removed from the solution by bubbling oxygen free nitrogen through the cell and passing it over the solution during the measurements. Necessary corrections for iR drop and residual current were applied in determining half-wave potentials and diffusion current data respectively.

For complexation studies, a series of 1.0 mM CdSO_4 solutions containing varying concentrations ($2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ to $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$) of sodium mercapto-propionate and 0.002% Triton X-100 were prepared. Requisite amounts of KCl were added to maintain the ionic strength at 1.0 M. Thoroughly mixed solutions were transferred to cell and polarograms recorded. Half-wave potentials were obtained from the plots of $E_{\text{d.e.}}$ Vs $\log i/i_d - i$.

Results and Discussions

All the plots of $\log i/i_d - i$ Vs $E_{\text{d.e.}}$, (corresponding to the c-v curves of Cd^{2+} in different concentration of sodium-mercapto propionate) yielded straight lines with slopes which agreed with theoretical value, the mean slope for the series was 0.0325, showing the reversibility of the reduction. The half-wave potentials evaluated from the log plots for the current voltage curves of Cd^{2+} in varying ligand concentrations and corresponding diffusion current values have been recorded in Table I. The appreciable difference in the diffusion currents of the Cd^{2+} ion alone and in the presence of ligand indicates that the aqueous cadmium ion and Cd-mercapto propionate complex differ in size. The half wave potentials were found to shift towards more negative values with increasing ligand concentration showing the complex formation.

¹ B. J. McCORMICK and G. GORIN, Inorg. Chem. **2**, 928 [1963].

² M. CEFOLA and A. S. TOMPA, Inorg. Chem. **1**, 290 [1962].

³ R. W. BURK and JOHN H. YOE, Talanta [London] **10**, 1267 [1963].

⁴ EDWARD LYONS, Analyt. Chem. **27**, 1813 [1955].

⁵ R. S. SAXENA and K. C. GUPTA, J. inorg. nuclear Chem. [1968], in press.

⁶ R. S. SAXENA and K. C. GUPTA, Z. physik. Chem. [1968], in press.

⁷ R. S. SAXENA, K. C. GUPTA, and M. L. MITTAL, Mh. Chem. **99**, 1179 [1968].