

Katedra Chemii Ogólnej i Biochemii
Akademia Rolnicza w Lublinie
Kierownik: prof. dr Maria Bubicz

Maria BUBICZ, Grażyna MAĆIK-BARAŃSKA,
Andrzej NIEWIADOMY

Budowa i spektroskopowe własności kompleksu niklu II z kwasem 2,4-dwuhydroksydwutiobenzoowym

Composition and Spectroscopic Properties 2,4-dihydroxydithiobenzoate Nickel II Complex

Строение и спектроскопические свойства никелевой соли II с 2,4-диоксидитиобензойной кислотой

Szereg wielopodstawnych kwasów hydroksydwutiobenzoowych wykazuje wiele cennych własności analitycznych [1-7].

Stosunkowo najlepiej poznane są własności fizyko-chemiczne i spektralne kwasu 2,4-dwuhydroksydwutiobenzoowego [5-12] jako czułego odczynnika do spektrofotometryczno-ekstrakcyjnych oznaczeń jonów wielu metali. Szczególnie interesujące wyniki uzyskano przy oznaczaniu jonów Ni(II), Co(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II), Mo(VI), Ag(I), Au(III), Mn(II), Pt(IV), Pd(II), Tl(I), Bi(III), V(V), przy czym najlepsze własności analityczne reprezentuje układ z jonami Ni(II). Brak jest natomiast w literaturze danych odnośnie budowy geometrycznej i form koordynacyjnych powstających kompleksów, jak również informacji o strukturze i termostabilności wyodrębnionych z roztworów soli krystalicznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

O d c z y n i k i: Rezorcyna $C_6H_4(OH)_2$ firmy Byk-Mallinckrodt Chemische Produkte GmbH, Kwas 2,4-dwuhydroksydwutiobenzoowy DDB otrzymano zmodyfikowaną metodą Lippmana [13] opartą na reakcji podstawiania wodoru pierścienia rezorcyny dwusiaczkiem

węgla w wodnoacetonowym (4 + 1) roztworze, krystalizowano dwukrotnie z C_2H_5OH , $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ cz.d.a. P.O.Ch. Gliwice, Kationit typu Dowex 50 w (x-8) mesh 10-100 firmy Merck, $(CH_3)_2CO$ cz.d.a. firmy Reactivul Bukareszt, Sześciometylodwusiloksan HMDS $\pm$ 0,05 ppm i CD_3COCD_3 spektralnie czyste, C_2H_5OH 99,6 % P.O.Ch. Gliwice, Bufory standardowe P.O.Ch. Gliwice.

A p a r a t u r a: Widma NMR wykonano na aparacie Tesla B-S 487 (0-80 Hz), Derywatograf OD-102 MOM Budapeszt, Spektrofotometri: Specord UR-20, VSU-ZG firmy Carl Zeiss, Spekol z przystawką EK-5 (wzmocniacz HOE lampą 40 W), Pehametr Redelkisa Uniwersal OD-204/1, Elektrody: szklana i kalomelowa nasycona.

Zsyntetyzowano w roztworze wodnym 2,4-dwuhydroksydwtio-benzoesan nikiel i wydzielono go w postaci hydratu $Ni(DDB)_2 \cdot 3H_2O$. Uzyskany kompleks przebadano metodami: derywatograficzną i spektroskopowymi IR, NMR, UV-VIS. Na podstawie tych badań stwierdzono, że jest to kompleks diamagnetyczny o strukturze D_{4h} z czteroczłonowym pierścieniem chelatowym wiążącym metal trans-elektrowalencyjnie i koordynacyjnie atomami siarki.

P r e p a r a t y k a s o l i

Do 50 cm³ 0,001 molowego roztworu $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ wprowadzono 100 cm³ ogrzanego do temperatury 45-60°C wodnego roztworu DDB o stężeniu 0,002 M. Odpowiednią do przebiegu reakcji kwasowość pH 4-6 dla występowania jednoprotonowej formy kwasu w postaci $C_2H_4(OH)_2CS_2^{-1}$ uzyskiwano dodając niewielkie ilości 0,001 M HNO_3 . Po wprowadzeniu całej ilości DDB mieszaninę ogrzewano na łaźni wodnej w temp. 75-80°C. Po ochłodzeniu do temp. pokojowej uzyskany bezpostaciowy ciemno-fioletowy osad sedymentowano, a po 2 h sączono na sączku Nr 5 ze szkła spiekanego. Otrzymany związek przemywano 0,001 M HNO_3 a następnie H_2O aż do zaniku odczynu kwasowego. Krystalizowano dwukrotnie z C_2H_5OH w temp. pokojowej i suszono nad P_2O_5 .

Celem ustalenia składu otrzymanego związku wykonano półmikroanalizę elementarną na zawartość C, H, S. Ilość nikiel w kompleksie oznaczono metodą dynamicznej wymiany jonowej. W tym celu próbkę kompleksu (100 mg) mineralizowano 98,2 % H_2SO_4 a po odparowaniu do suchej masy i wyprażeniu w temp. 500°C (4 h) pozostałość

Tab. 1. Stechiometryczny skład soli $Ni(DDB)_2 \cdot 3H_2O$ - rezultaty analizy elementarnej

Z w i ą z e k	% Ni		% C		% H		% S	
	oblicz.	otrzym.	oblicz.	otrzym.	oblicz.	otrzym.	oblicz.	otrzym.
$(OH)_2C_6H_3CS_2 \cdot 2Ni \cdot 3H_2O$	11,76	12,32	33,68	33,57	3,20	3,11	25,65	26,44
$m_{cz.} = 498,8$								

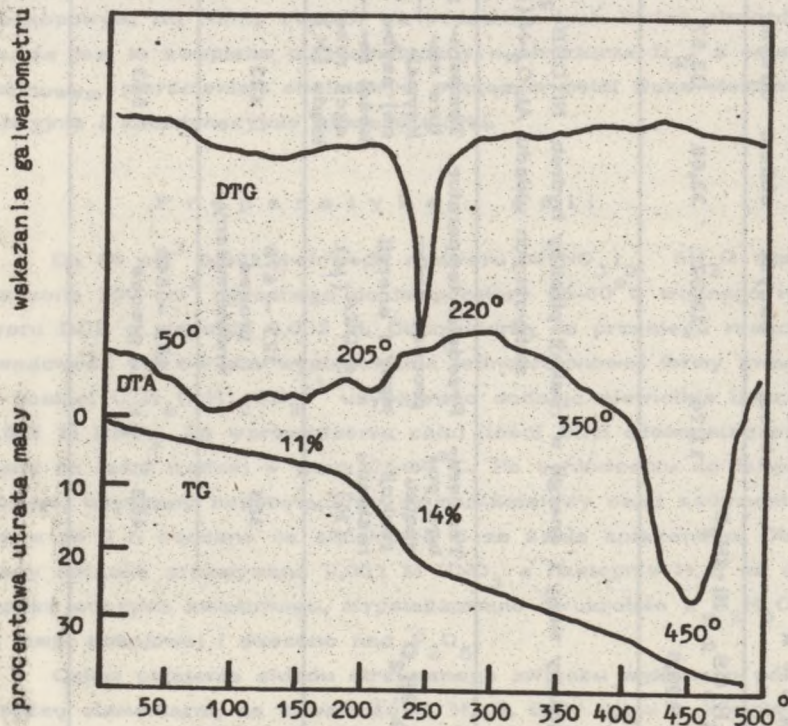
Tab. 2. Zmiany masy i energii w reakcji pirolizy hydratu $Ni(DDB)_2 \cdot 3H_2O$ na podstawie badań termogravimetrycznych układu $Al_2O_3-Ni(DDB)_2 \cdot 3H_2O$

NI (DDB) ₂ · 3H ₂ O	Temperatura początku reakcji rozkładu (K)	Przedział temperatur procesu zmian masy i energii z DTA (K)	Temperatura maksymalnej szybkości reakcji rozkładu (K)	Sumaryczna utrata masy na podstawie krzywej DTA			
				Odczytana z TG		Obliczona teoretycznie	
				mg	%	%	odpowiada utracie
323	323 - 478 proces endotermiczny		423	11	11	10,82	- 3H ₂ O
483	483 - 548 proces		543	14	14	13,63	- 2H ₂ O

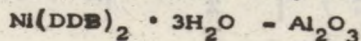
ługowano wodą. Otrzymany roztwór wprowadzano na kolumnę o $\phi=0,8$ wypełnioną kationitem Dowex 50 w przy szybkości przepływu $2 \text{ cm}^3/\text{min}$. Eluat miareczkowano NaOH wobec czerwieni metylowej. Rezultaty oznaczenia i wyniki analizy elementarnej przedstawiono w tab. 1.

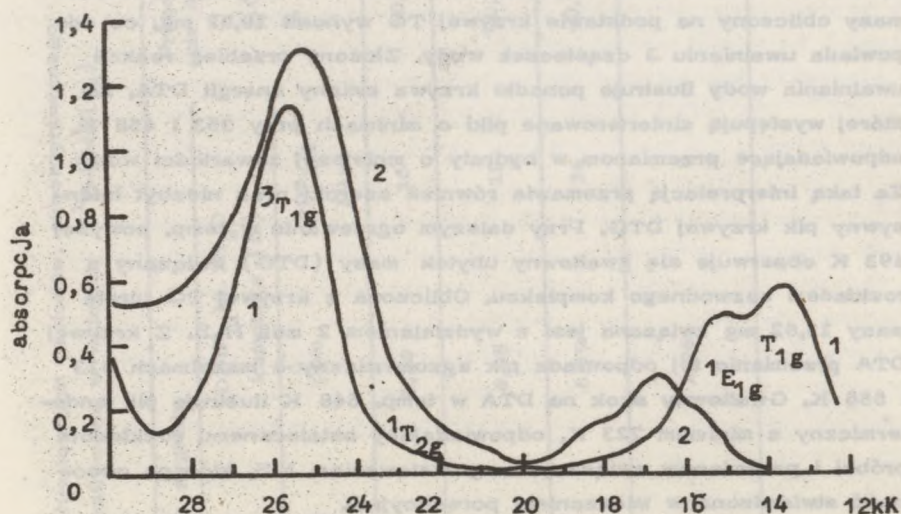
Badania derywatograficzne

W celu potwierdzenia danych analizy ilościowej wykonano badania derywatograficzne. Badano termostabilność kompleksu w zakresie temp. 295–773 K (szybkość ogrzewania $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$) w strumieniu $\text{N}_2/20\text{dm}^3 (\text{h})$ wobec wzorca Al_2O_3 . Czułość DTA i DTG wynosiła $1/5$ a TG – 100 mg. Na tej podstawie ustalono skład i formę związku w kompleksie wody. Wyniki badań przedstawiono na rys. 1 i tab. 2.



Rys. 1. Krzywe derywatograficzne analizy termicznej układu





Rys. 2. Zmiany energii przejść elektronowych w kompleksie $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ wywołane podstawieniem ligandowego jonu kwasu DDB; 1 - widmo $\text{Ni}(\text{DDB})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w acetonie, stężenie 0,04 mM; 2 - widmo $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$, 1 molowy roztwór wodny $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Z krzywych termograwimetrycznych wynika że masa kompleksu jest stała do temperatury 323 K. W tej temp. rozpoczynał się powolny proces dehydratacji. W przedziale 323–478 K procentowy ubytek masy obliczony na podstawie krzywej TG wynosił 10,82 mg, co odpowiada uwalnianiu 3 cząsteczek wody. Złożony przebieg reakcji uwalniania wody ilustruje ponadto krzywa zmiany energii DTA, na której występują zinterferowane piki o minimach przy 353 i 458 K, odpowiadające przemianom w hydraty o mniejszej zawartości wody. Za taką interpretacją przemawia również szeroki oraz niezbyt intensywny pik krzywej DTG. Przy dalszym ogrzewaniu w temp. powyżej 493 K obserwuje się gwałtowny ubytek masy (DTG) związany z rozkładem bezwodnego kompleksu. Obliczona z krzywej TG utrata masy 13,62 mg związana jest z wydzielaniem 2 moli H_2S . Z krzywej DTA przemianie tej odpowiada pik egzotermiczny o maksimach 513 i 558 K. Gwałtowny skok na DTA w temp. 648 K ilustruje pik endotermiczny z minimum 723 K, odpowiadający ostatecznemu rozkładowi próbki i przemianom związanym z powstawaniem NiS , którego obecność stwierdzono w mieszaninie poreakcyjnej.

Badania kompleksu metodą protonowego paramagnetycznego rezonansu jądrowego 1H -NMR

Metodę paramagnetycznego rezonansu jądrowego wykorzystano do badań konstytucyjnych i strukturalnych kwasu 2,4-DDB i soli kompleksowej. ilościową interpretację wyników wykonano w oparciu o krzywe całkowania. Analizując widma kompleksu w sposób przybliżony określono własności magnetyczne spinów jonu centralnego. Widma związków wykonano w roztworze $CD_3COCD_3(d_6)$ w temperaturze 300 K. Czas i szerokość przemiatania wynosiła odpowiednio 500 s i 1000 Hz. Jako standard zewnętrzny zastosowano sześciometylodwusiloksan HMDS $\pm 0,05$ ppm. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

Obserwowane w widmie NMR kompleksu hydratacyjnego nieznaczne przesunięcie sygnałów protonów $C_{5,6}$ -H w postaci dubletu 1:1 ($J = 6c/s$) (i C_3 -H) nietypowy dublet 1:2, $J = 4c/s$ (tab. 3), w kierunku pól wyższych $\Delta\delta = 0,04$ – $0,05$ ppm w porównaniu z widmem DDB wskazują, że wprowadzenie metalu wpływa w niewielkim stopniu na diamagnetyczny ekran sekstetu π pierścienia, pozostający prakty-

Tab. 3. Wpływ jonu centralnego na wartości przesunięć chemicznych protonów, skoordynowanego w kompleksie $\text{Ni}(\text{DDB})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kwasu DDB, zarejestrowane w widmach $^1\text{H-NMR}(\text{d}_6)$

Rodzaj sygnału multipletowość	Położenie sygnału				Przesunię- cie sygnału $\Delta\delta$ (ppm) L - K
	DDB H ₂ O - ligand (L)		(DDB) ₂ Ni 3H ₂ O kompleks (K)		
	δ ppm	cps 1/2 (Hz)	δ ppm	cps 1/2 (Hz)	
(C _{5,6} - H) _d	8,25	4	8,29	16	-0,04
(C ₃ - H) pseudo-dublet	6,93	2	6,98	12	-0,05
(C _{2,4} - OH) _s	6,56	10	6,69	34	-0,13
H - OH pasma singletowe	3,97	16	2,76	8	

cznie niezakłóconym przez podstawienie metalu. Natomiast silne poszerzenie i rozmycie pasm wskazuje na zmiany otoczenia magnetycznego, co pozwala uznać, że w kompleksie nie występuje koordynacja zwrotna spłnu od jonu centralnego do ligandu, jak również przyjąć, że zmiany kowalencyjnego charakteru wiązania $-C-S-Ni$ w kompleksie są wynikiem oddziaływań elektronowych w podstawniku $-C(S)S^{-1}$, bez efektu mezomerycznego spinów pierścienia w sprzężonym układzie $-C-C(S)SH$. Dla czterech protonów elektronodonorowych grup $-OH$ przy węglach $C_{2,4}$ stwierdzono zmianę położenia $\Delta\delta = 0,13$ ppm, wywołaną w tym przypadku indukcyjną zmianą rozkładu gęstości elektronowej po koordynacji jonu metalu. Położenie w obszarze pól wysokich singletowego sygnału cząsteczek wody potwierdza brak oddziaływań koordynacyjnych typu $H_2O-Ni-OH_2$. Przedstawione dane pozwalają więc przypuszczać, że brak silnych przesunięć sygnału protonów aromatycznych oraz w przybliżeniu stałe położenie protonów grupy $-OH$ skoordynowanych anionów są wynikiem zachowania diamagnetycznego charakteru DDB, przy niskim spinie $a_1^2 g, e^4 g, b_2^2 g, b_1^0 g$ jonu niklu.

B a d a n i a s p e k t r o s k o p o w e w p o d - c z e r w i e n i

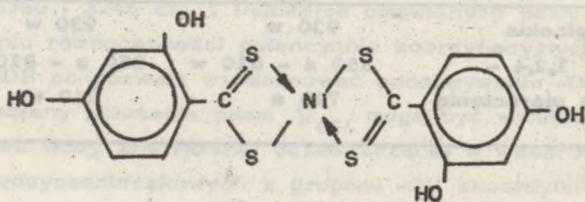
Metodę IR zastosowano do badań struktury kwasu DDB i wpływu jonu centralnego na energię drgań oscylacyjnych ligandów w kompleksie, co pozwoliło na ustalenie rodzaju koordynacji. Pomiary wykonano na spektrofotometrze UR-20 w zakresie $4000-400\text{ cm}^{-1}$. Próbkę przygotowano w postaci pastylek z KBr w stosunku 1:100. Uzyskane dane podano w tab. 4.

Na podstawie analizy widmowej stwierdzono w obszarze rozciągających drgań walencyjnych $-OH_{s,as}$ rozmyte i szerokie pasma o energii 3380 i 3245 cm^{-1} . Położenie omawianych pasm świadczy o zachowaniu równocенności potencjalnie koordynacyjnych grup $-OH$ kwasu DDB co pozwala wyeliminować oddziaływanie $-OH-Ni$. Nie-wielkie zmiany położenia pasm ν_{OH} mogą być wynikiem oddziaływań cząsteczek wody zewnętrznej uczestniczącej w wodorowych wiązaniach międzycząsteczkowych z grupami $-OH$ skoordynowanych ligandów, co może dodatkowo zaburzać drgania walencyjne i deformacyjne usztywnionych grup $-OH$ w obszarze niższych częstości. Nie stwierdzono w widmie kompleksu płaskich drgań δ_{OH} sprzężonych

Tab. 4. Zmiany energii drgań podstawowych grup funkcyjnych DDB wywołane podstawieniem protonu jonem niklu Ni(II) w kompleksie $Ni(DDB)_2 \cdot 3H_2O$ (pastylka z KBr)

Rodzaj drgań	Położenie pasm (cm^{-1})	
	$DDB \cdot H_2O$	$Ni(DDB)_2 \cdot 3H_2O$
walencyjne wodorowo zwią-	3400 w	3380 w
zanych grup -OH sym. asym.	3350 m	3245 w
	2930 w	3020 w
walencyjne $(C-H)_3$	2860 w	-
płaskie	2700 w	-
	1390 w	1390 w
	1360 s	1350-1320 m
walencyjne - SH	2530 m	
walencyjne C C	1630 vs	1620 s
pierścienia i układu wiązań	1590 s	1580 s
sprzężonych z podstawnikiem	1520 m	1520 m
- C(S)SH	1470 m	1470 s
walencyjne -C-O-	1195 w	1170 w
sym. i asym.	1250 vs	1240-1220 s
sprzężone z -C-OH	1055 m	-
walencyjne C=S	1125 m	1110 m
sym.	670 w	640 m
walencyjne C-S sym.	590 w	600-570 m
deformacyjne -OH	1440 w	-
	1025 w	-
	990 w	995 w i 970 vs dublet
deformacyjne niepłaskie	930 w	930 w
$(C-H)_3$ asym. 1,2,4 -	850 s - 810 w	850 s - 810 m
trójpodstawionego pierścienia	740 s	740 w

z układem -C=O- przy 1055 i 1025 cm^{-1} oraz -C-O- przy 1440 cm^{-1} prawdopodobnie na skutek zmian energii drgań walencyjnych we fragmencie -C-O- przoraz pasm ν_{OH} przy 990 i 650 cm^{-1} . Rozszczepienie i przesunięcie w kierunku niższych częstości pasm drgań $\nu_{\text{C=O}}$ przy 1240 i 1220 cm^{-1} świadczy o wydłużeniu tego wiązania po rozerwaniu wiązań wodorowych $\text{-OH}\cdots\text{SH-}$. Charakterystyczne pasmo drgań podstawowych grupy C=S przy 1125 cm^{-1} w widmie kompleksu zidentyfikowano w obszarze niższych częstości przy 1110 cm^{-1} , podobnie jak batochromowo przesunięte pasmo tej grupy w obszarze długofalowym przy 640 cm^{-1} , polecanym przy interpretacji przez Yoganarvashame i Rao [14] oraz Ferraro [15] i Nakamoto [16]. Nie stwierdzono w widmie kompleksu pasm drgań deformacyjnych -OH , charakterystycznych dla koordynacyjnie związanej wody przy 1685 i 1665 cm^{-1} [17], oraz drgań kołyszących i wahadłowych w obszarze $880\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ [18], co zgodnie z wynikami badań metodą NMR i derywatograficznymi kompleksu pozwala uznać obecną w związku wodę jako krystalizacyjną, mimo ograniczonych możliwości diagnostycznych w stosunku do słabego pasma drgań OH przy 720 cm^{-1} , zinterferowanego z drganiami lekkich atomów wodoru wiązań -C-H . Brak w widmie związku krystalicznego pasm struktur rezonansowych typu $\text{-C-O} \rightleftharpoons \text{C=O}$ w grupie -OH (orto) względem grupy tionowej a także zachowane w widmie pasma drgań $\nu_{\text{C=S}}$ eliminują potencjalnie koordynacyjną formę $\text{-C=O} \rightarrow \text{SH}-\text{C}(\text{SH})_2$ równocennych atomów siarki proponowaną przez Chatte'a i Duncansona [19]. Przedstawione dane wskazują zatem na czterocząonową strukturę chelatową anionu $(\text{OH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{C}(\text{S})\text{S}^{-1}$ wiążącego metal trans-elektrowalencyjnie przez atom zjonizowanej siarki i koordynacyjnie przez grupę C=S , co ilustruje schemat 1.



Schemat 1.

B a d a n i a e l e k t r o n o w y c h w i d m a b s o r p c y j n y c h w z a k r e s i e U V - V I S

Strukturę geometryczną kompleksu określono na podstawie widm elektronowych roztworów kompleksu w C_2H_5OH i acetonie w zakresie $50000-12500\text{ cm}^{-1}$. Tą metodą zbadano również wpływ jonu centralnego na energię przejść elektronowych w skoordynowanych ligandach kompleksu krystalicznego $Ni(DDB)_2 \cdot 3H_2O$. Widma interpretowano w odniesieniu do widm DDB w C_2H_5OH i roztworach wodno-acetonowych (4 + 1) oraz widm 1 M roztworu jonów niklu (II) w postaci akwokompleksu $Ni(H_2O)_6^{+2}$. W przypadku pasm których złożoność nie budziła wątpliwości, dokonano ich rozkładu metodą graficzną, przyjmując jako kryterium interferencji brak symetrii poszczególnych pasm. Wyniki przedstawiono w tabelach 5 i 6.

W widmie elektronowym kompleksu w obszarze bliskiego nadfioletu interferencja szeregu przejść oscylacyjnych w przedziale energii stanu wzbudzonego i podstawowego powoduje poszerzenie pasma K z maksimum przy 210 nm z silnym efektem hiperchromowym i w konsekwencji przysłanianie pasma E_2 w obszarze 215-225 nm. Zaobserwowane niewielkie obniżenie energii rzędu 5-15 nm przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w sprzężonym chromoforze typu K i B wskazuje, że wpływ jonu centralnego na te przejścia powiązany jest z oddziaływaniem indukcyjnym metalu i wyrównywaniem gęstości elektronowej w dwukleszczowym układzie chelatowym podstawnika -CSSH. Znaczne różnice w natężeniu batochromowo (315-335 nm) przesuniętego pasma przejść $n \rightarrow \pi^*$ i silny efekt hipochromowy pasm przejść $\pi \rightarrow \pi^*$ w sprzężonym chromoforze C=S w szczególności przy 360-375 nm, zaobserwowany po koordynacji jonu metalu za pomocą biernych par elektronów niewiążących, potwierdzają udział grupy C=S w wiązaniu koordynacyjnym. W obszarze pola krystalicznego elektronowe widma kompleksu niezależnie od rodzaju rozpuszczalnika reprezentowane są przez słabo rozdzielone pasma składowe. Przy heterogenicznej sferze koordynacyjnej brak symetrii tych pasm, przy znacznej ich szerokości połówkowej, uznano za wynik interferencji przejść $d \rightarrow d$ pod wpływem pola ligandów oraz przejść transferowych $\pi \rightarrow b_1 g$.

Porównując widma roztworów kompleksu w rozpuszczalnikach o zmiennej polarności stwierdzono rozszczepienie i batochromowe przesunięcia charakterystycznych dla barwy soli pasm o energii $16800-18700\text{ cm}^{-1}$ o szerokości połówkowej rzędu $2900-3600\text{ cm}^{-1}$

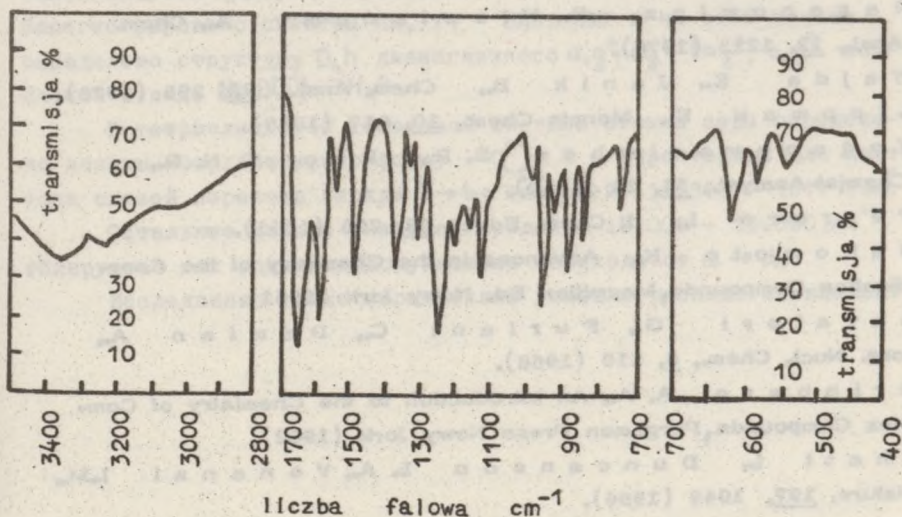
Tab. 5. Wpływ jonu centralnego na energię pasm przejść elektronowych w skoordynowanych ligandach na podstawie widm UV kompleksu $\text{Ni}(\text{DDB})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Związek	K $\pi \rightarrow \pi^*$ spinowo dozwolone	E ₂ $\pi \rightarrow \pi^*$	B $\pi \rightarrow \pi^*$ spinowo wzbronione	R $n \rightarrow \pi^*$ spinowo wzbronione	$\pi \rightarrow \pi^*$ sprzęż. chromatofor rów spinowo dozwolone	$n \rightarrow \pi^*$ spinowo wzbronione
$\text{DDB} \cdot \text{H}_2\text{O}$	205	220 235	255	315	360 370	420
$\text{Ni}(\text{DDB})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	210	- 230	260	335	370 375	440

Tab. 6. Charakterystyka spektralna pasm przejść elektronowych w widmach absorpcyjnych (VIS) kompleksu $\text{Ni}(\text{DDB})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w rozpuszczalnikach o zmiennej polarności

Rozpuszczalnik	Barwa roztworu kompleksu	Położenie maksimum absorpcji (cm^{-1})	Rodzaj przejścia elektronowego	Molowy współczynnik absorpcji $\frac{V\epsilon_{\text{max}}}{2}$ ($\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)
CH_3COCH_3	niebieska	18 100 16 800 16 000	$Vd \rightarrow d$ $V\pi \rightarrow b_{1g} \text{ (CT)}$ $Vd \rightarrow d$	15 800 15 800 10 500
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 99,6 %	fioletowo-czerwona	22 400 16 800 16 900	$Vn \rightarrow \pi^*$ wewnątrz ligand. $V\pi \rightarrow b_{1g} \text{ (CT)}$ $Vd \rightarrow d$	9 700 11 200 7 900
$\text{CH}_3\text{COCH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ (1 + 4)	czerwona	18 700	$V\pi \rightarrow b_{1g} \text{ (CT)}$	15 400

przypisanych spinowo dozwolonemu przejściu $\pi \rightarrow d$ od nisko energetycznych biernych orbitali p atomu S z grupy -SH na wolne niezdegenerowane orbitale $d_{x^2-y^2}$ jonu niklawego. Występujące w widmach pozostałe pasma o energii 16000, 16900, 18100 cm^{-1} zinterpretowano jako spinowo-dozwolone pasma przejść $d-d$. Obserwowane przesunięcia hipsokromowe pasm 1E_g i 1T_g względem widm kompleksu $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{+2}$ (rys. 3 - krzywe 1 i 2), uznano za wynik zmiany kowalencyjności wiązań metal-ligand i elektrostatycznego oddziaływania elektronów podwójnie zdegenerowanego orbitalu $e_g(d_{xz}, d_{yz})$ jonu $\text{Ni}(\text{II})$ z orbitalami antywiązącymi atomu S. Wymiana ligandów w wyjściowym kompleksie hydratacyjnym powoduje zmianę degeneracji poziomów energetycznych jonu centralnego, co jest szczególnie widoczne w przedziałach energii 12000–20000 cm^{-1} przejść $^3A_{2g} \rightarrow ^3A_{2g}$ typu F i 21000–30000 cm^{-1} przejść $^3A_{2g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$. Na tej podstawie przy braku w widmach kompleksu pasm spinowo-dozwolonych, charakterystycznych dla symetrii O_h , wyraźne i silne pasma w obszarze 16800–18700 cm^{-1} uznano jako charakterystyczne dla struktury płasko-kwadratowej D_{4h} , diamagnetycznego jonu $\text{Ni}(\text{II})$ o niskim spinie, co potwierdzają efekty obserwowane w widmach NMR.



Rys. 3. Widmo IR soli kompleksowej $\text{Ni}(\text{DDB})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ w pastylce z KBr

PIŚMIENNICTWO

1. Janik B., Sawicki B., Zimón R., Chem. Anal., 10, 121 (1965).
2. Janik B., Sawicki B., Mikrochim. Acta, 386 (1965).
3. Sawicki B., *ibid.* (1967).
4. Janik B., Jankowski J., Sawicki B., Diagn. Lab., 7419 (1971).
5. Rudzitis G., Pastave S., Janson E., Ž. Anal. Chim., 25, 2407, (1970).
6. Weyers L., Gancarczyk T., Z. Analyt. Chem., 235, 418 (1968).
7. Rudzitis G., Pastave S., Zuika I., Jansons E., Zlatv. PSR. Zinat. Akad. Vestis, Ser. Chem., 5, 556 (1971).
8. Rudzitis G., Pastave S., Orupe A., Jansons E., *ibid.*, 5, 568 (1971).
9. Bockans P., Orupe A., *ibid.*, 1, 53 (1972).
10. Rudzitis G., Pastave E., Janson E., P. Andriksone Dz. *ibid.*, 1, 28 (1971).
11. Raganowicz E., Niewiadomy A., Chem. Anal., 12, 1213 (1976).
12. Wajda E., Janik B., Chem. Anal., 23, 295 (1978).
13. Lippman E., Monats Chem., 10, 617 (1889).
14. Yoganavasimhan S. R., Rao C. N. R., Chemist-Analyst, 51, 21 (1962).
15. Ferraro L., L. Chem. Educ., 38, 206 (1961).
16. Nakamoto K., Advances in the Chemistry of the Coordination Compounds, Macmillan Ed. Nowy Jork (1961).
17. Savatori G., Furlani C., Damian A., Inorg. Nucl. Chem., 8, 119 (1958).
18. Grinberg A. A., An Introduction to the Chemistry of Complex Compounds, Pergamon Press Nowy Jork (1962).
19. Chatt L., Duncanson L. A., Venanzi L. M., Nature, 197, 1042 (1956).

SUMMARY

In pH range 4-6 a new nickel (II) compound in monoprotonated form $C_6H_3(OH)_2C(S)S^{-1}$ 2,4-dihydroxydithiobenzoic acid (DDB) was developed and its stoichiometric composition determined.

IR, UV-VIS, NMR spectra were recorded and on the account the square-planar D_{4h} structure of the diamagnetic complex $e_g^4, a_{1g}^2, b_{2g}^2, b_{1g}^0$ in the form of $Ni(DDB)_2 \cdot 3H_2O$. In a four-member chelate of S atoms structure a lone co-ordination form $-C \equiv S$ with a charge transfer bond $\pi \rightarrow b_{1g}$ of energy 16800-18700 cm^{-1} typical for this salt colour was ascertained. Other bands of energy 18000-15800 cm^{-1} in the spectra were interpreted as spin permissible of $d \rightarrow d$ transition. Conditions of thermal decomposition of this complex were examined.

РЕЗЮМЕ

В пределах pH 4-6 получено новое соединение никеля II с однопротонной формой $C_6H_3(OH)_2C(S)S^{-1}$ 2,4 - диоксидитиобензойной кислоты (ДДВ) и определено ее стехиометрический состав. Зарегистрированы спектры ИК, УФ - ВИС, НМР и на этой основе определено структуру D_{4h} диамагнитного $a_{1g}^2, e_g^4, b_{2g}^2, b_{1g}^0$ комплекса в виде $Ni(DDD) \cdot 3H_2O$.

В тетрачленистой хелатовой системе атомов серы определено ионную координативную форму $-C \equiv S$ - 1 с характерной для цвета соли связей переноса заряда $\pi \rightarrow b_{1g}$ энергией 16.800 - 18.700 cm^{-1} .

Остальные полосы энергией пределом 18.000 - 15.800 cm^{-1} обнаружено как спиноводопускаемые переходы от $d \rightarrow d$.

Исследовано также термические условия распада комплекса.

