

## HEINZ P. FRITZ und JÜRGEN MANCHOT

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, XVII<sup>1)</sup>**Infrarot-spektroskopische Untersuchungen an komplexen Rhodaniden sowie deren Benzol-Verbindungen**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität und dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 13. Februar 1963)

Die Infrarot-Spektren von Rhodaniden der Typen  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{Me}$  und  $\text{MeHg}_2(\text{SCN})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ ) wurden im Bereich von 3 bis 27  $\mu$  aufgenommen und diskutiert. Insbesondere wird für komplex gebundenes Benzol keine  $D_{6h}$ -Symmetrie mehr, sondern wahrscheinlich  $D_{3d}$  gefunden.

Von SCHWARZENBACH und Mitarbb.<sup>2)</sup> wurde kürzlich die Darstellung von Verbindungen der Bruttoformel  $\text{MeHg}_2(\text{SCN})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  ( $\text{Me} = \text{Co}, \text{Ni}$  und  $\text{Cd}$ ) berichtet, wobei Benzol durch andere Aromaten und Di-olefine ersetzbar ist, nicht jedoch durch Mono-olefine oder Cycloalkane (Cyclohexen bzw. Cyclohexan). Damit wurde ein neuartiger Typ von  $\pi$ -Komplexen des Benzols gefunden.

Im Rahmen unserer spektroskopischen Untersuchungen der Symmetrieeigenschaften des Benzols in seinen verschiedenartigen Komplexverbindungen<sup>3,4)</sup> erschien es reizvoll, auch an diesen neuen Komplexen durch Aufnahme der IR-Spektren zu Strukturvorschlägen zu kommen, die die schon von SCHWARZENBACH und Mitarbb.<sup>2)</sup> vorgeschlagene Strukturauffassung stützen oder evtl. verfeinern könnten.

## 1. SYMMETRIE UND BINDUNG DES BENZOLS

## A. Symmetriebetrachtungen

Auf Grund des Strukturvorschlages von SCHWARZENBACH<sup>2)</sup> und unserer im nachfolgenden Abschnitt beschriebenen Untersuchung der  $\text{Me}(\text{SCN})_n$ -Gruppen-Symmetrie, befindet sich das Benzol zwischen zwei Quecksilber-Atomen. Es ist auf beiden Seiten der Ringebene an Hg-Atome gebunden. Art und Stärke der Bindung des Quecksilbers an den Benzolliganden beeinflussen aber dessen Symmetrie. Zu diskutieren wären folgende Möglichkeiten:

$D_{6h}$  = hexagonal planares Benzol (wie im freien Benzol)

$D_{3h}$  = trigonal planares Benzol (wie im  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ <sup>3)</sup>)

$D_{3d}$  = trigonal gewelltes Benzol (wie etwa im Cyclohexan)

<sup>1)</sup> XVI. Mitteil.: H. P. FRITZ und E. F. PAULUS, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

<sup>2)</sup> R. BAUR, M. SCHELLENBERG und G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta **45**, 775 [1962].

<sup>3)</sup> H. P. FRITZ und J. MANCHOT, Spectrochim. Acta [London] **18**, 171 [1962].

<sup>4)</sup> H. P. FRITZ und J. MANCHOT, Z. Naturforsch. **17b**, 711 [1962].

Auf Grund der spektralen Auswahlregeln werden jeweils verschiedene Normal-schwingungen (N.S.) IR-aktiv, so daß eine Entscheidung ermöglicht wird, welche dieser 3 Symmetrien in Frage kommt.

Tab. 1. Spektrale Abzählregeln für komplex gebundenes  $C_6H_6$ 

Symm.	Benzol im Komplex IR-aktiv	C—H	C—C	Frequenz-Nr.
$D_{6h}$	4	3	1	11, 18, 19, 20
$D_{3h}$	10	6	4	4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 18, 19, 20
$D_{3d}$	8	5	3	11, 12, 13, 16, 17, 18, 19, 20

Da die Benzolfrequenzen im Komplex bei 1479, 1035 und 701/cm, entsprechend einer nur schwachen komplexen Bindung durch Beanspruchung von Ring- $\pi$ -Elektronen, fast gar nicht oder nur wenig verschoben im Vergleich zum freien Benzol auftreten, kann man dies auch für die anderen Benzolfrequenzen annehmen. Um eine Frequenz-Zuordnung abzusichern, wurde vom Ni-Komplex auch die perdeuterierte Verbindung  $NiHg_2(SCN)_6 \cdot C_6D_6$  dargestellt und vermessen. Mit Hilfe der bekannten Verschiebungsfaktoren wurden die Benzol-Normal-Frequenzen im Benzol- $d_6$ -Komplex aufgesucht. Die dafür zugeordneten N.S. deuten nach Zahl und Lage auf ein Benzol mit  $D_{3d}$ -Symmetrie. Dieses geht etwa daraus hervor, daß im Gebiet um 1000/cm mindestens 3 Banden von N.S. auftreten, statt 1 oder 2 für  $D_{6h}$  bzw.  $D_{3h}$  oder daß bestimmte andere  $D_{3d}$ -N.S. mit Sicherheit nicht beobachtet werden, für  $D_{6h}$  jedoch zu viele intensive Banden erscheinen.

Tab. 2. Zugeordnete Benzolfrequenzen in  $MeHg_2(SCN)_6 \cdot C_6H_6$ 

Frequenz Nr.	$C_6H_6$	Me = Cd	Me = Co	Me = Ni	Verschieb.- Faktor	*)	$C_6D_6$
11	675	701	702	702	1.36	514	497
12	1010	1010	1010	1010	1.04	970	970
13	3048	2907	2907	2919	—	—	2275
16	404	—	—	—	—	—	351
17	969	977	978	976	1.22	797	789
18	1035	1036	1036	1035	1.28	813	812
19	1479	1479	1482	1479	1.11	1327	1330
20	3053	3021	—	3021	—	—	2276

\*)  $NiHg_2(SCN)_6 \cdot C_6D_6$

In Tab. 2 sind die 8 nach  $D_{3d}$  zuzuordnenden N.S. neben den Verschiebungsfaktoren von  $MeHg_2(SCN)_6 \cdot C_6H_6$  (Me = Co, Ni und Cd) nach  $NiHg_2(SCN)_6 \cdot C_6D_6$  sowie den Frequenzen des Benzols angegeben. Die Frequenz-Numerierung erfolgt wie auch in Tab. 1 nach WILSON<sup>5)</sup>.

Die  $D_{3d}$ -Symmetrie des Benzols könnte durch die  $C_{3v}$ -Symmetrie der  $Hg(SCN)_3$ -Gruppierung bedingt sein, nicht jedoch durch die Kristallstruktur, da in der röntgenographisch gefundenen triklinen Symmetrieklasse<sup>6)</sup> keine 3-zählige Achse auftritt.

<sup>5)</sup> E. B. WILSON JR., *Physic. Rev.* **45**, 706 [1934].

<sup>6)</sup> A. NIGGLI und A. KOUTAISOFF, entnommen aus l. c.<sup>2)</sup>

Im IR-Spektrum der  $C_6H_6$ -Komplexe läßt sich keine langwellige Absorption mit Sicherheit der nach  $D_{3d}$  aktiv-gewordenen Benzolfrequenz Nr. 16 bei 404/cm, wohl aber für den  $C_6D_6$ -Komplex bei 350/cm zuordnen. Wir sehen trotzdem unsere Strukturbestimmung als die sinnvollste Deutung der experimentellen Befunde an. Mit Sicherheit kann gesagt werden, daß der Benzolring nicht mehr ein regelmäßiges Sechseck darstellt ( $D_{6h}$ ) und auch nicht die dreizählige Verzerrung wie im  $Cr(C_6H_6)_2^{7)}$  oder  $C_6H_6Cr(CO)_3^{3)}$  aufweist. Wegen der Komplexbildung mit Cyclohexadien wäre auch ein zweizählig deformierter Benzolligand diskutierbar. Eine solche Symmetrie würde jedoch mindestens 27 IR-aktive N.S. fordern, die auf keinen Fall im beobachteten Spektrum gefunden werden.

### B. Bindungsverhältnisse

Die  $\pi$ -Bindung Metall – Benzol ist besonders bei den Übergangsmetallen eingehender untersucht worden<sup>8)</sup>. Sie kommt dadurch zustande, daß  $\pi$ -Elektronen des Aromatenliganden mit geeigneten „hybrid orbitals“ des Metalls in Wechselwirkung treten. Eine derartige  $\pi$ -Bindung wurde für Hg-Verbindungen bisher nicht festgestellt, da z. B. auch das  $Hg(C_5H_5)_2$  eine  $\sigma$ -Verbindung ist, wie solche ebenfalls etwa in Hg-Dialkylen oder -arylen bekannt sind.

SCHWARZENBACH und Mitarbb. fanden auf Grund ihrer Untersuchungen eine  $\pi$ -Bindung für diese Benzolkomplexe als einzige Bindungsmöglichkeit, insbesondere, da Benzol durch andere Aromaten wie Toluol, Xylol und Naphthalin, aber auch Cyclohexadien, ersetzt werden kann, nicht jedoch durch Cyclohexan und Cyclohexen. Die Bildung von Clathraten wie im  $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6^{9)}$  wurde von den Autoren ausgeschlossen, weil die benzolfreien Hexarhodanide des Kobalts und Cadmiums nicht existieren.

Nach allem liegt also der Schluß nahe, daß pro Hg-Atom mindestens 2  $\pi$ -Elektronen vom Liganden zur komplexen Bindung beigetragen werden müssen. Im Fall des Benzols werden offenbar alle 6  $\pi$ -Elektronen beansprucht, dafür aber in einem so geringen Maß, daß die 4 N.S. des freien Benzols nicht wesentlich ihre Lage ändern. Erfahrungsgemäß ist die  $\gamma_{CH}$  des  $C_6H_6$  bei 673/cm am empfindlichsten gegenüber elektronischen Veränderungen; sie wird deshalb merklich von 673 nach 701/cm verschoben (im  $C_6H_6Cr(CO)_3$  zum Vergleich nach 784/cm).

Die  $D_{3d}$ -Symmetrie des Benzols in diesen Komplexen deutet nun möglicherweise darauf hin, daß es sich hier um eine Art „ $\pi + \sigma$ “-Bindung handelt. Denn durch die nach  $D_{3d}$  gewellte Struktur des Benzols sind jeweils 3 C-Atome aus der Ringebene nach oben und unten herausgebogen, so daß jedes Hg-Atom neben der Bindung an das  $\pi$ -Elektronensystem die Möglichkeit von trigonal pyramidal gerichteten  $\sigma$ -Bindungen zu den ihm nahestehenden 3 C-Atomen erhält, was der starken Neigung des Quecksilbers zur Ausbildung von  $\sigma$ -Bindungen entgegenkäme. Für  $Hg^{2+}$  käme dann die Koordinationszahl sechs in Frage, wie sie etwa im  $K_3[Hg(NO_2)_5(OH_2)]$  bekannt ist.

<sup>7)</sup> H. P. FRITZ, W. LÜTTKE, H. STAMMREICH und R. FORNERIS, Spectrochim. Acta [London] 17, 1068 [1961].

<sup>8)</sup> E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, Angew. Chem. 73, 353 [1961].

<sup>9)</sup> Über die Symmetrieverhältnisse des Benzols in  $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$  und einigen Benzolkomplexen von Hauptgruppen-Halogeniden wird demnächst an anderer Stelle berichtet.

## 2. SPEKTREN VON RHODANID-KOMPLEXEN

Die Auswertung der IR-Spektren ergab, daß die drei Benzol-Verbindungen untereinander gewisse Verschiebungen der Rhodanidfrequenzen aufweisen und sich beim Vergleich mit anderen Rhodaniden in der Zahl der Absorptionen unterscheiden. Zur Klärung dieser Verhältnisse haben wir zusätzlich einige Di-, Tri- und Tetra-rhodanide vermessen, wobei die zum Teil von anderen Autoren schon angegebenen Frequenzen mehr oder weniger gut mit unseren Ergebnissen übereinstimmen. Bisher hat man sich hauptsächlich mit der Art der Bindung des Metalls an die Rhodanidgruppe beschäftigt und dazu die C—N- und C—S-Valenzfrequenzen betrachtet<sup>10-12</sup>.

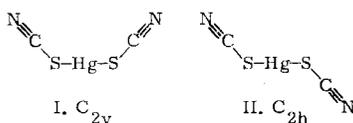
Es ist zweckmäßig, allgemein die Rhodanide in 3 Gruppen einzuteilen, je nach Art der Metall—(SCN)-Bindung: a) Me—SCN, b) Me—NCS und c) Me<sub>A</sub>—SCN—Me<sub>B</sub>. Dabei kann man a) und b) auf Grund der verschiedenen Lage der C—N- und C—S-Valenzfrequenzen einigermaßen sicher unterscheiden. Bei den verbrückten Rhodaniden gelingt die Deutung weniger leicht, da hier verschiedene Einflüsse eine Frequenzverschiebung hervorrufen können, so daß man mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht eindeutig entscheiden kann, welches Metall am Schwefel und welches am Stickstoff gebunden ist. Die in den IR-Spektren von Rhodanid-Verbindungen um 420—480/cm auftretenden Banden von S—C—N-Deformationen wurden bisher nicht sicher zugeordnet, wobei TURCO<sup>11)</sup> unter anderem eine Aufspaltung der für lineare S—C—N-Anordnung zweifach entarteten Frequenz  $\nu_2$  für möglich hält.

Um das Problem der unterschiedlichen Anzahl von Rhodanidschwingungen zu lösen, haben wir die verschiedenen, symmetrischen Anordnungen der Rhodanidgruppen bei den uns interessierenden Verbindungen untersucht und daraus nach den spektralen Auswahlregeln die Zahl der IR-aktiven N.S. berechnet und mit den gefundenen Banden verglichen. Die berechneten und gefundenen Frequenzen stimmten nur dann überein, wenn man nicht die lokale Symmetrie einer einzelnen Rhodanidgruppe, sondern die Gesamtsymmetrie der Me(SCN)<sub>n</sub>-Gruppen untersucht. Daraus läßt sich auf starke kovalente Metall—Rhodanid-Bindungen schließen.

Im uns zugänglichen Spektralbereich bis 27  $\mu$  sind die Deformationsfrequenzen der Hg—S—C- und Hg—(Ligand)<sub>3</sub>-Gruppierungen ebenso wie die Hg—S-Valenzfrequenz nicht mehr zu erwarten.

A. Hg(SCN)<sub>2</sub>

Als mögliche Anordnungen seien für das Hg(SCN)<sub>2</sub> zwei Strukturen diskutiert.



C <sub>2h</sub>	Hg(SCN) <sub>2</sub>	Hg(Lig) <sub>2</sub>	C—N	C—S	Aktivität
A <sub>g</sub>	5	1	2	2	ia
A <sub>u</sub>	3	1	1	1	a
B <sub>g</sub>	1	0	1	0	ia
B <sub>u</sub>	6	2	2	2	a

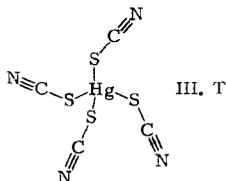
<sup>10)</sup> M. M. CHAMBERLAIN und J. C. BAILAR JR., J. Amer. chem. Soc. **81**, 6412 [1959].

<sup>11)</sup> C. PECILE, G. GIACOMETTI und A. TURCO, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. **28**, 189 [1960].

<sup>12)</sup> P. C. H. MITCHELL und R. J. P. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] **1960**, 1912.

Nach  $C_{2h}$  (II) sind folgende N.S. IR-aktiv zu erwarten, die mit den gefundenen Absorptionen nach Lage und Zahl übereinstimmen. 1  $\nu_{C-N}$  2123/cm, 1  $\nu_{C-S}$  717/cm und 2  $\delta_{SCN}$  426, 458/cm. Nach  $C_{2v}$  wird nur eine  $\delta_{SCN}$  IR-aktiv, so daß dadurch Struktur I ausscheidet.

### B. Tetrarhodanide

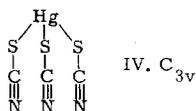


T	$\text{Hg(SCN)}_4$	$\text{Hg(Lig)}_4$	C-N	C-S	Aktivität
A	3	1	1	1	ia
E	3	1	1	1	ia
F	8	2	3	3	a

Nach T (III) sind folgende N.S. IR-aktiv zu erwarten: 1  $\nu_{C-N}$  um 2140/cm, 1  $\nu_{C-S}$  um 770/cm und 2  $\delta_{SCN}$  im Gebiet 420–480/cm.

### C. Tri- und Hexarhodanide

Die Aromatenkomplexe können als Hexarhodanide des Kobalts, Nickels und Cadmiums oder als Trirhodanide des Quecksilbers aufgefaßt werden. Betrachtet man nur die Gruppierung der Rhodanidgruppen um ein Hg-Atom, so ergibt sich die  $C_{3v}$ -Symmetrie.



$C_{3v}$	$\text{Hg(SCN)}_3$	$\text{Hg(Lig)}_3$	C-N	C-S	Aktivität
$A_1$	6	2	2	2	a
$A_2$	2	0	1	1	ia
E	8	2	3	3	a

Aus den spektralen Auswahlregeln nach  $C_{3v}$  ergeben sich 7 IR-aktive N.S., die in unseren Spektralbereich fallen und zwar: 2  $\nu_{C-N}$ , 2  $\nu_{C-S}$  und 3  $\delta_{SCN}$ , nicht mehr sichtbar für uns sind: 3 C-S-Deformationen, 2  $\nu_{\text{Hg-S}}$ - und 2  $\text{Hg(Lig)}_3$ -Deformationen. Würde man bei diesen Trirhodaniden nur lokale Symmetriebetrachtungen anstellen, so dürfte man nur 3 IR-aktive N.S. im untersuchten Bereich finden. Statt dessen werden alle nach  $C_{3v}$  zu erwartenden N.S. bis auf eine  $\nu_{C-N}$  beobachtet. Bei der starken Intensität der E  $\nu_{C-N}$  ist es möglich, daß die oft schwächere  $A_1$   $\nu_{C-N}$  nicht beobachtet wird. Dagegen werden die beiden  $\nu_{C-S}$  mit mittlerer Intensität in allen drei Komplexen gefunden. Im Gebiet 420–480/cm lassen sich eindeutig drei Absorp-

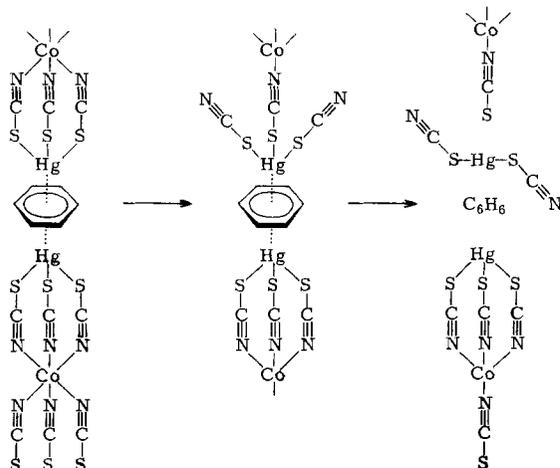
tionen feststellen, die den S—C—N-Deformationen zugeordnet werden. Die Cd-Verbindung zeigt hier drei getrennte Banden, während die Co- und Ni-Verbindungen zwei Banden und eine nicht zu übersehende Schulter aufweisen, die wegen der größeren Breite der niedriger liegenden Bande nicht als einzelne Bande erscheint.

#### D. Diskussion

Die rote Co-Verbindung wird schon durch leichten Druck, geringes Verreiben oder Erwärmen in eine blaue Substanz umgewandelt. SCHWARZENBACH und Mitarbb.<sup>2)</sup> haben die dabei entstehenden Verbindungen untersucht und als  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  (farblos), Benzol und  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$  (blau) identifiziert.

Um bei der Aufnahme der Spektren in Nujol scharfe Banden zu erhalten, muß man allgemein die Substanzen möglichst fein verreiben. Wir haben dabei auch durch Reiben blau gewordene Proben der Co-Verbindung vermessen und keinen Unterschied der Spektren gegenüber der roten Verbindung festgestellt. Mischt man aber dagegen  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$  und  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  im molaren Verhältnis 1:1, wie sie bei der Zersetzung entstehen, so erhält man z. B. im Gebiet 420—480/cm ein anderes Spektrum als für das Zersetzungsprodukt. Die künstliche Mischung zeigt alle 4 Banden und zwar 3 getrennte Absorptionen und eine Schulter, die für beide Verbindungen charakteristisch sind: 459 sh und 426 s für  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , und 467 s und 448 s für  $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ , während die durch Druck veränderte Co-Verbindung dieselben Banden wie die rote Verbindung bei 467 s, 447 sh und 437 s/cm zeigt. Außerdem tritt bei der blau gewordenen Verbindung keine Veränderung der Benzolbanden nach Lage und Intensität auf. Daraus geht hervor, daß bei der Zerstörung des Komplexes eine „Übergangsstufe“ existiert, bei der für die  $(\text{NCS})_3\text{—Hg—C}_6\text{H}_6\text{—Hg—}(\text{SCN})_3$ -Gruppierung ähnliche Symmetrie- und Bindungsverhältnisse wie in der roten Verbindung vorliegen.

Wertet man den Farbumschlag von Rot nach Blau als sicheres Zeichen für die tetraedrische Koordination um die Co-Atome, so geht daraus hervor, daß der erste Schritt der Komplexzersetzung die Lösung von Co—N-Bindungen ist. Schematisch ließe sich dann formulieren:



Im 2. Schritt sollten dann Hg-S- und Hg-Benzol-Bindungen wegfallen, so daß dann die von SCHWARZENBACH und Mitarbb.<sup>2)</sup> gefundenen Zersetzungsprodukte entstehen.

Lage und Schärfe der  $\nu_{C-N}$ -Frequenz sind kein eindeutiges Kriterium für das Vorhandensein nur einer einzigen Sorte von Rhodanidgruppen. Die Lage und Schärfe hängen im großen Maße auch von der Konzentration und dem Verteilungsgrad ab. So ließen sich bei der Ni-Verbindung je nach Konzentration und Vorbehandlung unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Sogar bei einer zu stark verriebenen Probe der Ni-Verbindung konnte eine scharfe Bande bei 2160/cm beobachtet werden, obwohl an der auftretenden  $Hg(SCN)_2$ -Frequenz bei 716/cm deutliche Zersetzung erkenntlich war.

## 3. EXPERIMENTELLER TEIL

## A. Spektren

Tab. 3 zeigt die Spektren von  $MeHg_2(SCN)_6 \cdot C_6H_6$  (Me = Co, Ni und Cd) und  $NiHg_2(SCN)_6 \cdot C_6D_6$  und Tab. 4 die Spektren von  $Hg(SCN)_2$ ,  $KHg(SCN)_3$  und  $MeHg(SCN)_4$

Tab. 3. Spektren von  $MeHg_2(SCN)_6 \cdot C_6H_6$  (Me = Co, Ni und Cd) und  $NiHg_2(SCN)_6 \cdot C_6D_6$

Frequenz-Nr.	Me = Cd N./H.	Me = Co N./H.	Me = Ni N./H.	Me = Ni KBr	Frequenz-Nr.	*) N./H.
20	3021 (0)		3021 (0)			
13	2907 (0)	2907 (0)	2919 (0)			
$\nu_{C-N}$	2149 ss	2169 ss	2169 ss	2163 ss	$\nu_{C-N}$	2160 ss
		1567 (0)	1558 (0)			
19	1479 (7)	1482 (6)	1479 (15)	1477 (12)	19	1325 (5)
				1150 (0)		
18	1036 (10)	1036 (10)	1035 (10)	1036 (10)		
12	1010 (2)	1010 (2)	1010 (3)	1010 (3)		
	984 (2)	984 (2)	983 (2)	984 (2)		
17	977 (2)	978 (2)	976 (2)	975 (1)		
					12	970 (2)
2×466	931 (19)	930 (4)	935 (5)	934 (4)	2×466	933 (3)
2×446	882 (10)	896 (4)	899 (3)	897 (2)	2×447	897 (1)
		884 (1)	888 (1)	888 (1)		887 (0)
2×437	864 (5)	870 (4)	871 (5)	869 (3)	2×435	867 (2)
						843 (0)
					18	813 (10)
					17	796 (1)
						793 (0)
		773 (2)	772 (2)	771 (1)		
$\nu_{C-S}$	774 (20)	752 (5)	754 (8)	750 (6)	$\nu_{C-S}$	753 (3)
$\nu_{C-S}$	731 (4)	736 (5)	738 (7)	737 (5)	$\nu_{C-S}$	737 (4)
11	701 (60)	702 (20)	702 (40)	701 (50)		
						531 (1)
					11	514 (10)
						501 sh
$\delta_{SCN}$	461 (7)	466 (10)	467 (10)		$\delta_{SCN}$	466 (8)
$\delta_{SCN}$	441 (4)	444 sh	446 sh		$\delta_{SCN}$	447 sh
$\delta_{SCN}$	431 (8)	437 (10)	437 (8)		$\delta_{SCN}$	435 (7)
					16	350 (2)

\*)  $NiHg_2(SCN)_6 \cdot C_6D_6$

(Me = Co, Ni und Cd), die mit einem Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer Modell 21 mit LiF-, NaCl- und CsBr-Optiken im Bereich von 3–27  $\mu$  erhalten wurden. Als Einbettungsmittel wurden Nujol und Hostafion verwendet. Die aromatische Ni-Verbindung wurde auch in KBr-Preßlingen vermessen, wobei bei zu starker Verreibung der Proben im Mörser Zersetzung eintrat, was am Auftreten der  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ -Bande bei 716/cm zu erkennen war. Die Cd-Verbindung zeigte unter diesen Bedingungen keine Benzolbanden mehr. CHAMBERLAIN und BAILAR<sup>10)</sup> haben bei ihren Spektren ebenfalls festgestellt, daß einige Rhodanide mit den Alkalihalogeniden reagieren können.

Tab. 4. Spektren von  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{KHg}(\text{SCN})_3$  und  $\text{MeHg}(\text{SCN})_4$  (Me = Co, Ni und Cd)

Zuordnung	$\text{Hg}(\text{SCN})_2$	$\text{KHg}(\text{SCN})_3$	$\text{CoHg}(\text{SCN})_4$	$\text{CdHg}(\text{SCN})_4$	$\text{NiHg}(\text{SCN})_4$ <sup>16)</sup>
$\nu_{\text{C-N}}$	2123 s	2123 s	2128 s	2143 s	2155
$2 \times \delta_{\text{SCN}}$	915 w	917 w	936 m	925 m	922
$2 \times \delta_{\text{SCN}}$		898 w			
$2 \times \delta_{\text{SCN}}$	853 w	850 m	891 m	881 m	863
$\nu_{\text{C-S}}$	717 m	716 s	792 m	772 m	737
$\nu_{\text{C-S}}$		703 m			
$\delta_{\text{SCN}}$	458 m	461 s	468 s	464 s	
$\delta_{\text{SCN}}$		450 m			
$\delta_{\text{SCN}}$	426 s	431 s	445 s	441 s	

Zeichenerklärung: s = stark, m = mittel, w = schwach.

Die Banden sind in  $\text{cm}^{-1}$  aufgeführt. Die Intensitäten sind geschätzt und in Tab. 3 zum besseren Vergleich der Benzolbanden nach der Bande bei 1036/cm als 10 normiert. Nur die  $\nu_{\text{C-N}}$ -Frequenzen sind nicht in diesem Maßstab angegeben, da sie wesentlich intensiver als die anderen Banden auftreten.

### B. Darstellung der Substanzen

$\text{MeHg}_2(\text{SCN})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$  wurde nach SCHWARZENBACH und Mitarbb.<sup>2)</sup> dargestellt.  $\text{NiHg}_2(\text{SCN})_6 \cdot \text{C}_6\text{D}_6$  wurde auf die gleiche Weise gewonnen unter Verwendung von wenigen ccm  $\text{C}_6\text{D}_6$ .

Die Darstellung der zusätzlich vermessenen Verbindungen wurde der Literatur entnommen:  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ <sup>13)</sup>,  $\text{KHg}(\text{SCN})_3$ <sup>14)</sup>,  $\text{MeHg}(\text{SCN})_4$  (Me = Co, Ni, Cd)<sup>15)</sup>.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die ständige Unterstützung dieser Arbeit, vor allem aber für die Überlassung des ihm von der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, zur Verfügung gestellten IR-Spektrographen, Herrn Prof. G. SCHWARZENBACH für sein Einverständnis, die spektroskopischen Untersuchungen durchführen zu können, Herrn Prof. W. HIEBER für die Überlassung von Institutsmitteln und Frl. A. BÜHLER für ihre unermüdete Mithilfe bei der Aufnahme der Spektren.

<sup>13)</sup> W. PETERS, Z. anorg. allg. Chem. 77, 157 [1912].

<sup>14)</sup> A. ROSENHEIM und R. COHN, Z. anorg. allg. Chem. 27, 280 [1901].

<sup>15)</sup> M. STRAUMANIS und E. ENCE, Z. anorg. allg. Chem. 228, 334 [1936].

<sup>16)</sup> Die Werte wurden l. c.<sup>10)</sup> entnommen.