

Die Herstellung und einige physikalisch-chemische Eigenschaften von Modifikationen des Dipyridin-Dirhodankupfer(II)-Komplexes

Von

L. Macášková, M. Kabešová, J. Garaj und J. Gažo

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Slowakische Technische Hochschule,
Bratislava, Tschechoslowakei

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Juni 1973)

Preparation and Some Physico-Chemical Properties of the Modifications of Dipyridino-Dithiocyanocopper(II) Complex

The paper deals with the preparation of modifications of $\text{Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$ from aqueous media. The α -form was obtained by precipitation of pyridine containing solutions of CuSO_4 with NH_4CNS , while for the β -modification crystallisation from solutions was applied that in addition to the above components contained also ammonia. The differences between the modifications are discussed on the basis of their infra-red spectra, their thermograms and their powder-diffractograms. The structural differences are localized in the inner coordination sphere of the central atom. Besides, also the properties of some products of the thermal decomposition of these modifications are reported.

Einleitung

In früheren Arbeiten wurde die Herstellung und die Eigenschaften der Modifikationen einiger Komplexe des Typs $\text{Cu}A_2X_2$ besprochen, in denen $A = \text{NH}_3$ und $X = \text{Cl}, \text{Br}$ und CNS^{1-7} . Die Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle zeigte, daß die Strukturunterschiede zwischen den Modifikationspaaren, d. h. zwischen Verbindungen der gleichen Zusammensetzung, in allen Fällen durch einen unterschiedlichen Grad der Distorsion des Koordinationspolyeders bedingt sind⁸⁻¹¹. Während bei den Modifikationen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ diese Distorsion mit den Änderungen der interatomaren Entfernungen Cu —Halogen und Cu — NH_3 zusammenhängt, wurden bei Modifikationen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$ nicht nur Unterschiede in den Entfernungen Cu — N und Cu — S beobachtet, sondern auch Änderungen in den Konformationen der Rhodangruppen¹¹.

Zweck der Herstellung und des Studiums von Modifikationen des Komplexes $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ war es zu zeigen, daß es möglich ist, Verbindungen derselben analytischen Zusammensetzung, jedoch verschiedener physikalisch-chemischer Eigenschaften zu erhalten, wenn in der inneren Koordinationssphäre des zentralen $\text{Cu}(\text{II})$ -Atoms die Ammoniakmoleküle durch den voluminösen Liganden Pyridin ersetzt werden.

Experimenteller Teil

Analytische Methoden

Der Kupfergehalt wurde nach Auflösen der Proben in NH_3 oder in H_2SO_4 komplexometrisch bestimmt¹², der Schwefel als BaSO_4 nach alkalischer Oxidationsschmelze¹³. Der Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurde nach Methoden der organischen Analyse ermittelt.

Apparatur

Die Infrarot-Absorptionsspektren im Gebiet von 200—2500 cm^{-1} wurden mit einem IR-Spektralphotometer Perkin-Elmer, Typ 225, in Nujolsuspension, in CsJ-Küvetten, gemessen. Die thermische Zersetzung an der Luft und in Stickstoffatmosphäre wurde im Temperaturintervall von 20—300 °C mit einem Derivatograph OD-102 (MOM, Budapest) durchgeführt. Als Vergleichsmaterial diente geglühtes Aluminiumoxid.

Die Pulverröntgenogramme wurden mit einem Röntgen-Goniometer GON 03 (Chirana, ČSSR), mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung und Nickelfilter aufgenommen.

Synthese

Zur Synthese der Verbindungen $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ wurden die bei der Herstellung der Modifikationen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$ ⁵ angewendeten Verfahren modifiziert: Zur gesätt. wäßr. Lösung von $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (6,25 g) wurde bei Laboratoriumstemperatur Pyridin (im Molverhältnis 1:2) hinzugefügt; nach Auffüllen dieser Lösung mit destill. Wasser auf 100 ml wurden 25 ml einer 2M-Lösung von NH_4CNS hinzugegeben. Aus dieser Lösung fiel ein hellgrünes Produkt, das als α -Modifikation von $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ bezeichnet wurde.

Die β -Form dieser Verbindung wurde bei Laboratoriumstemperatur durch Kristallisation aus einer gesätt. Lösung von CuSO_4 gewonnen, zu der eine wäßr. Lösung von NH_3 (Molverhältnis 1:4), und dann noch Pyridin im Molverhältnis 1:2 hinzugefügt wurde. Nach Auffüllen dieser Lösung mit destill. Wasser auf 100 ml wurden, wie vorher, 25 ml einer 2M-Lösung von NH_4CNS hinzugegeben. Beide Präparate wurden nach ihrer Isolierung erst mit 75proz. Alkohol, der Pyridin und NH_4CNS enthielt, dann mit einem Gemisch aus absol. Alkohol und Pyridin und schließlich mit pyridinhaltigem Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet.

$\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$.	Ber.	Cu 18,80, S 18,98, N 16,58, C 42,66, H 2,98.
	Gef. α -Form:	Cu 18,75, S 18,92, N 16,50, C 42,43, H 2,97.
	Gef. β -Form:	Cu 18,85, S 18,94, N 16,48, C 42,47, H 2,99.

Untersuchung der durch thermische Zersetzung gebildeten Produkte

Der unterschiedliche Verlauf der thermischen Zersetzung (bis 300 °C) beider Modifikationen der Verbindung $\text{Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$ ist aus Abb. 1 ersichtlich. In Abhängigkeit von den Zersetzungsbedingungen gelang es, drei Arten von Verbindungen zu isolieren:

Produkt I entstand aus $\beta\text{-Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$ unter Verlust von 46,8 Gew%, beim Erwärmen bis 185 °C, und zwar sowohl an der Luft als auch in Stickstoffatmosphäre.

Tabelle 1. Die analytische Zusammensetzung einiger Produkte der thermischen Zersetzung der Modifikationen von $\text{Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$

Produkt	Gewichtsverlust, %	Analytische Zusammensetzung				Atomverhältnis			
		% Cu	% S	% N	% C	Cu	S	N	C
I	46,6	34,83	34,93	15,72	13,50	1	1,96	2,05	2,05
II	46,6	34,90	35,19	15,80	13,66	1	1,96	2,05	2,06
III	51,5	37,52	30,10	17,15	14,90	1	1,59	2,07	2,09

Tabelle 2. Vergleich der Produkte I, II, III mit den Referenzproben: CuCNS , $\text{Cu}(\text{CNS})_2$, $\text{CuCNS} \cdot \text{CNS}^{15}$ und $(\text{CNS})_x^{16}$

Präparat	Farbe	Reaktion mit konz. HNO_3
Produkt I	Dunkelrotbraun	Blaue Lösung u. gelber unlösl. Rückstand
Produkt II	Hell-gelblichbraun	Blaue Lösung u. gelber unlösl. Rückstand
Produkt III	Hell-gelblichbraun	Blaue Lösung u. gelber unlösl. Rückstand
CuCNS	Weiß	Dunkelblaue Lösung
$\text{Cu}(\text{CNS})_2$	Braunschwarz	Dunkelblaue Lösung
$\text{CuCNS} \cdot \text{CNS}$	Dunkelrotbraun	Blaue Lösung u. gelber unlösl. Rückstand
$(\text{CNS})_x$	Gelb	Unlöslich

Produkt II entstand aus $\alpha\text{-Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$ durch Verlust von 46,8 Gew% beim Erhitzen bis 185 °C, nur in Stickstoffatmosphäre.

Produkt III bildete sich aus $\alpha\text{-Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$ durch Verlust von 51,5 Gew% beim Erhitzen auf 220 °C, nur an der Luft.

Der Verlust von 46,8 Gew% entspricht dem Entweichen der zwei Pyridinmoleküle aus der untersuchten Verbindung. Aus den Analyseergebnissen (Tab. 1) ist zu ersehen, daß die Produkte I und II der stöchiometrischen Formel $\text{CuS}_2\text{N}_2\text{C}_2$ entsprechen, daß es sich daher, in Übereinstimmung mit Literaturangaben¹⁷, um Kupfer(II)-rhodanid handeln könnte.

Die weiteren physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie Farbe, Reaktion mit konz. HNO_3 (Tab. 2), Infrarot-Absorptionsspektren (Tab. 3) und die Diffraktogramme (Tab. 4) bestätigen nicht nur diese Folgerung, sondern zeigen außerdem, daß die Produkte I und II verschiedene Eigen-

schaften aufweisen. Produkt I nähert sich durch seine Eigenschaften am ehesten der Verbindung „CuCNS · CNS“¹⁵. Strukturell wird dieses Präparat durch die Autoren als Kupfer(I)-rhodanid, CuCNS, bezeichnet, in dessen Gitter sich die chemisch gebundene polymerisierte (CNS)_x-Gruppe, auf eine nicht näher definierte Art und Weise, befindet. Ein Vergleich der Daten der Infrarot-Absorptionsspektren $\nu(\text{CN})$ der untersuchten Proben mit den $\nu(\text{CN})$ -Werten der bekannten¹⁸⁻²⁰ Cyanosulfane führt zu der Annahme, daß die Polymerisation der CNS-Gruppe durch einige Glieder der Reihe der Cyanosulfane S_x(CN)₂ verläuft, wobei $x = 1-8$ ¹⁸. Diese Annahme wird auch durch eine Arbeit von *Bacanov*²¹ über die Bereitung und die Eigenschaften der Verbindung Cu₂S(CN)₂ gestützt, die durch thermische Zer-

Tabelle 3. IR-Absorptionsbanden der Produkte I, II, III sowie von CuCNS, Cu(CNS)₂, CuCNS · CNS¹⁵ und (CNS)_x¹⁶

Präparat	Absorptionsbanden in cm ⁻¹		
	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{CNS})_x$ (?)
CuCNS	2170	746	
(CNS) _x			1270—1130 930
Cu(CNS) ₂	2150; 2100	800; 725	
CuCNS · CNS	2180; 2160	755	1270—1130 930
Produkt I	2180 > 2160	755	1270—1130 930
Produkt II	2160 > 2110 > 2180	755	1270—1130 930
Produkt III	2180 < 2160	755	1270—1130 930

Mit < bzw. > wird die relative Intensität der Absorptionsbanden bezeichnet.

setzung von CuCNS in Stickstoffatmosphäre gewonnen wurde. Da bei den Produkten I und II die Infrarotspektren und die Reaktion mit konz. HNO₃ die Anwesenheit der polymerisierten CNS-Gruppe anzeigten, nehmen wir an, daß die Unterschiede zwischen I und II durch die verschiedene Art der Polymerisation der CNS-Gruppe im Gitter von CuCNS bedingt sind; wir bezeichnen sie im weiteren als CuCNS · CNS-I und CuCNS · CNS-II.

Bei Produkt III, das nur bei der thermischen Zersetzung der α -Modifikation gefunden werden konnte, führt die Analyse zu der Bruttoformel Cu₂S₃(CN)₄, die auf Grund der obigen Ausführungen^{18, 21} z. B. als Cu₂S(CN)₂ · S₂(CN)₂ geschrieben werden kann.

Ergebnisse und Diskussion

Die Unterschiede zwischen den Modifikationen von Cu(Py)₂(CNS)₂ zeigen sich in den IR-Spektren durch Verschiebung einiger Absorptionsbanden und — bei der α -Form — durch Auftreten einer neuen Absorptionsbande bei 1095 cm⁻¹. In Tab. 5 werden die Wellenzahlen der Absorptionsbanden beider Modifikationen mit den schon veröffentlichten²² Werten für Cu(Py)₂(CNS)₂ verglichen.

Eine evidente Verschiebung der Absorptionsbande (d. h. mehr als der Meßfehler des Apparates von 2 cm^{-1}) wurde im Gebiet von $200\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ nur bei der Valenzvibration (Cu—NPy) beobachtet. Verschiebungen

Tabelle 4. Die Werte der Diffraktionswinkel 2Θ (in $^\circ$) in den Diffraktogrammen der Produkte I, II, III sowie von CuCNS, Cu(CNS)₂ und CuCNS · CNS

	Produkt I	Produkt II	Produkt III	CuCNS · CNS	Cu(CNS) ₂	CuCNS
Die Werte der Diffraktionswinkel 2Θ		11,3			14,9	
	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1	16,1
					17,4	
	20,8	20,8			20,8	
			21,3			
	24,3		24,3		24,3	
	24,5	24,5	24,6			
		25,8				
	27,2	27,2	27,2	27,2	27,2	27,2
					27,9	
	29,1	29,1	29,1	29,1	29,1	
	30,5	30,5	30,5	30,5	30,5	
	31,1	31,1			31,1	
	32,6	32,6	32,6	32,6	32,6	32,6
					33,7	
	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6	34,6
					35,7	
					36,4	
	37,6	37,6	37,6	37,6	37,6	
	38,5	38,5	38,5	38,5	37,3	
				42,3		
43,2	43,2	43,2	43,2			
				46,7		
47,2	47,2	47,2	47,2	47,2	?	47,2
48,8	48,8	48,8	48,8			
50,1	50,1	50,1	50,1	50,1	?	50,1

anderer Pyridin-Absorptionsbanden (Valenzvibration der Bindungen C—C bzw. C—N) sowie — bei der α -Form — die Entstehung einer neuen Absorptionsbande bei 1095 cm^{-1} , die sich im Gebiet der Deformationsvibrationen der Bindungen C—H befindet, deuten darauf hin, daß die Pyridinliganden in den diskutierten Modifikationen nicht die gleiche Position in der Koordinationssphäre einnehmen.

Tabelle 5. IR-Absorptionsbanden von α - und β -Cu(Py)₂(CNS)₂ im Bereich von 200—2500 cm⁻¹

Vibrationsart *	Wellenzahlen der Absorptionsbanden in cm ⁻¹ für		
	α -Cu(Py) ₂ (CNS) ₂	β -Cu(Py) ₂ (CNS) ₂	Cu(Py) ₂ (CNS) ₂ ²²
ν (M—L)	220	218	214
ν (M—L)	258	253	256
ν (M—NCS)	320	318	319
16b b ₁ X-sens.	435	434	431
6a a ₁ X-sens.	640	638	640
6b-b ₂ α (C—C—C)	649	649	649
11 b ₁ ϕ (C—C)	690	689	693
4 b ₁ ϕ (C—C)	757	754	758
10 b b ₁ γ (C—H)	870	870	872
5 b ₁ γ (C—H)	940	940	939
17a a ₂ γ (C—H)	996	996	997
1 a ₁ ring	1016	1014	1016
12 a ₁ X-sens	1042	1040	1043
18a, b a ₁ b ₂ β (C—H)	1070	1068	1071
	1095	—	—
15 b ₂ X-sens	1150	1150	1152
9a a ₁ β (C—H)	1217	1214	1215
19b b ₂ ν (C—C, C—N)	1444	1440	
19a a ₁ ν (C—C, C—N)	1488	1482	
8b b ₂ ν (C—C)	1568	1568	
8a a ₁ ν (C—C)	1600	1600	
ν (C—N)	2070	2075	2085
	(2040)		
ν (C—S)	825	824	826
δ (CNS)	468	470	468
	475	477	477
2 δ (CNS)	940	940	942
	952	952	955

* Die Bezeichnung der Vibrationsart wurde aus ²³ übernommen.

In den IR-Spektren wurden zwischen den Modifikationen auch Unterschiede im Bereich der Rhodan-Gruppen beobachtet. Die β -Modifikation zeigt bei ~ 2100 cm⁻¹ die symmetrische Absorptionsbande ν (C—N), während diese für die α -Modifikation asymmetrisch ist. Eine

ähnliche Erscheinung von Symmetrie und Asymmetrie der Absorptionsbanden der Valenzvibration ν (C—N) wurde auch bei den Modifikationen der Komplexverbindung $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$ beobachtet²⁴; sie wurde als Folge einer Symmetrieverringerung der Rhodan-Gruppe im Zusammenhang mit einer Abweichung von der Linearität interpretiert.

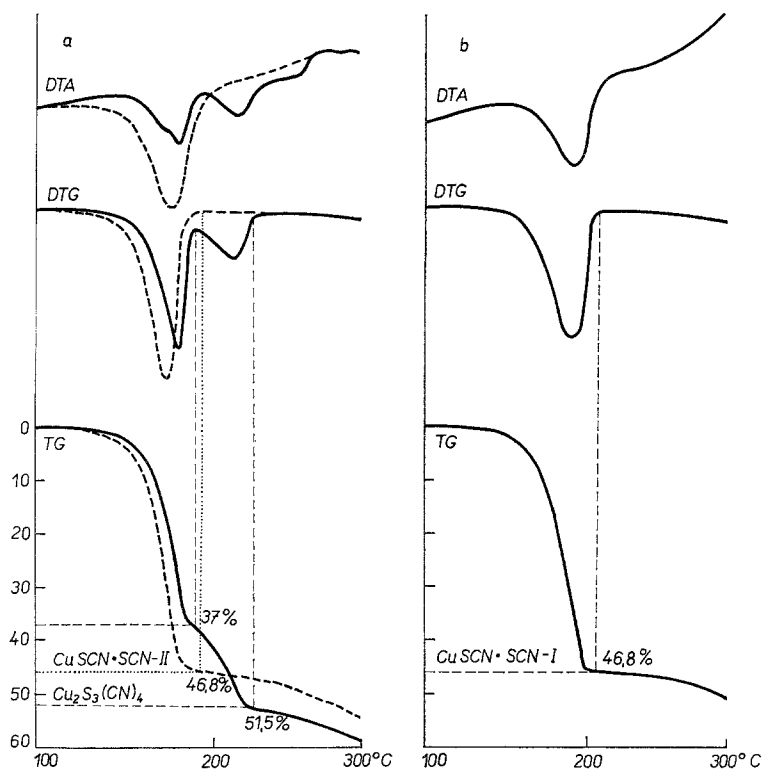


Abb. 1. Thermogramme der Modifikationen von $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$; a) α - $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ ——— Zersetzung an der Luft, Zersetzung in Stickstoffatmosphäre; b) β - $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ Zersetzung an der Luft und in Stickstoffatmosphäre

Bei der thermischen Zersetzung zeigen sich die Unterschiede zwischen α - und β - $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ auf den *DTA*-, *DTG*- und *TG*-Kurven (Abb. 1). Beide Formen sind bis zu 110 °C wärmebeständig. Der Zersetzungsverlauf bei der β -Form ist identisch mit den in ¹⁷ veröffentlichten Angaben; er ist unabhängig vom Luftsauerstoff, da die Zersetzung bis zu 300 °C an der Luft gleich wie in Stickstoffatmosphäre verläuft. Das ausgeprägte Minimum auf der *DTA*-Kurve bei 185 °C entspricht dem Entweichen beider Pyridinmoleküle in der ersten Stufe.

Der Verlauf der thermischen Zersetzung von α -Cu(Py)₂(CNS)₂ bis zu 300 °C an der Luft und in Stickstoffatmosphäre ist verschieden. Bei der Zersetzung an der Luft wurden zwei Minima auf der *DTG*-Kurve beobachtet (Abb. 1), die dem Gewichtsverlust von 37 bzw. 51,5% entsprechen. Diese Veränderungen zeigen sich auf der *DTA*-Kurve durch die Minima bei 175 und 215 °C. Der entweichende Anteil (bis zu 37% Gewichtsverlust) wurde als Pyridin identifiziert. Der Rückstand nach 37% Gewichtsverlust hatte keine reproduzierbar definierte Zusammensetzung. Wir nehmen an, daß in dieser Phase der thermischen Zersetzung, insbesondere im gegebenen Temperaturintervall, eine Wechselwirkung zwischen der sich zersetzenden Substanz und dem Luftsauerstoff auftritt, da in Stickstoffatmosphäre der Zersetzungsverlauf in der ersten Stufe für beide Modifikationen gleich ist. Die *DTG*-Kurve zeigte in beiden Fällen bis 185 °C nur ein Minimum, das dem Gewichtsverlust von 46,6% entspricht.

Die Eigenschaften der beiden Präparate CuCNS · CNS-II und Cu₂S(CN)₂ · S₂(CN)₂ sowie die thermische Zersetzung von α -Cu(Py)₂(CNS)₂ an der Luft und in Stickstoffatmosphäre sind im exper. Teil der Arbeit beschrieben.

Die ausgeprägten Unterschiede im Verlauf der thermischen Zersetzung der beiden Modifikationen sowie die Erkenntnis, daß die Präparate CuCNS · CNS-I und CuCNS · CNS-II, die nach Entweichen der beiden Pyridinmoleküle aus α - und β -Cu(Py)₂(CNS)₂ entstanden sind, verschiedene physikalisch-chemische Eigenschaften besitzen (Tab. 2, 3 und 4) deuten auf die Tatsache, daß die Rhodangruppen in der Kristallstruktur der beiden Modifikationen von Cu(Py)₂(CNS)₂ nicht die gleichen Eigenschaften haben. Da jedoch die IR-Spektren keine ausgeprägten Unterschiede, z. B. in Verschiebung der zu den Rhodangruppen gehörenden Absorptionsbanden zeigten, sondern nur eine unterschiedliche Symmetrie der Valenzvibrationsbanden ν (C—N) aufwiesen, nehmen wir an, daß es sich nur um sehr feine Strukturunterschiede (herabgesetzte Symmetrie) der Rhodangruppe selbst handelt.

In den Diffraktogrammen machen sich die Unterschiede zwischen α - und β -Cu(Py)₂(CNS)₂ besonders in der verschiedenen Intensität der (110)-, (020)- und (200)-Reflexe (Abb. 2) bemerkbar. In den Diffraktogrammen der Modifikationen sind auch die Indices (*hkl*) der einzelnen Reflexe verzeichnet, die aus den Daten der festgestellten Kristallstruktur²⁵ nach dem Programm POWDER²⁶ berechnet wurden. Auf Grund der Analogie zu den Dirhodan-Diammoniumkupfer(II)-Komplexen, die sich in den Pulveraufnahmen nur in der Intensität ihrer Diffraktionslinien unterscheiden⁵ und bei denen in der Einkristallaufnahme weder eine Änderung des Strukturmotivs noch der Koordinationsweise des zentralen Atoms festgestellt wurde¹¹, nehmen wir an, daß auch im

Falle der Modifikationen von $\text{Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$ das Strukturmotiv und die Koordinationsweise des zentralen Atoms gleich bleiben. Wie die Literatur besagt²⁵, ist das Cu(II)-Atom mit den zwei Pyridinmolekülen und den zwei Rhodangruppen in *trans*-Positionen durch das Stickstoffatom quadratisch-planar koordiniert. Die fünfte und sechste Koordinationsstelle wird auf der langen Koordinate von den Schwefelatomen aus den brückenbildenden Rhodangruppen eingenommen. Die Kristallstruktur von $\text{Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$ gehört der Raumgruppensymmetrie C2/m an, in der

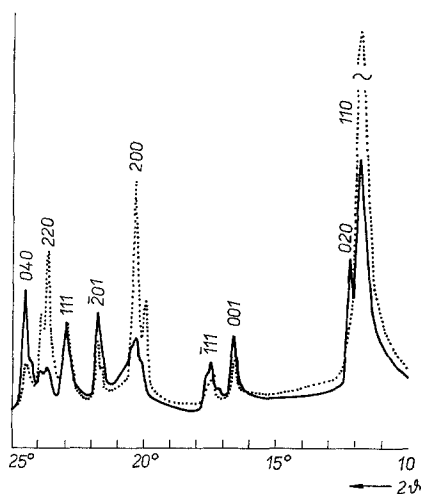


Abb. 2. Diffraktogramme der Modifikationen von $\text{Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$:
 — $\alpha\text{-Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$, $\beta\text{-Cu(Py)}_2(\text{CNS})_2$

das Kupferatom im Koordinatenursprung lokalisiert ist. Die den Diffraktionslinien (110) und (200) entsprechenden Knotenebenen sind durch die Kupferatome und einige Kohlenstoffatome aus den Pyridinmolekülen orientiert. Die Knotenebene, die der Diffraktionslinie (020) zugeordnet ist, ist in der Kristallstruktur nur durch die Kupferatome und die Rhodangruppen orientiert. Die Kristallstrukturanalyse zeigt, daß eine Änderung der Orientierung der Rhodangruppe einen beträchtlichen Einfluß auf die Intensität aller drei angeführten Diffraktionslinien haben kann. Auch eine Drehung der Pyridinmoleküle in der Struktur um die Achse Cu—N—C(4) kann nicht ausgeschlossen werden. Bei der Drehung kommt es zur Änderung der Koordinaten von vier Kohlenstoffatomen jedes Pyridinmoleküls, wobei jedoch die *y*-Koordinaten unverändert bleiben. Diese Drehung kann aber zur Intensität der Diffraktionslinie (020) nicht beitragen. Wenn wir daher ein Auslenken der Pyridinmoleküle aus der Verbindungslinie Cu—Cu ausschließen — was im

Hinblick auf die experimentellen Ergebnisse der vorher diskutierten indirekten Methoden ziemlich unwahrscheinlich ist — so sind die Ursachen der Unterschiede zwischen den Modifikationen von $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ in den Änderungen der Symmetrie oder der Lage der Rhodangruppen in der Kristallstruktur zu suchen.

Ein Vergleich der bekannten Eigenschaften der Modifikationen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$ mit denen der Modifikationen von $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ zeigt eine Reihe von Analogien in den Strukturunterschieden im Bereich der Rhodangruppen. Bei α - und β - $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ wurden gegenüber den Formen von $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$ auch gewisse Unterschiede in den Pyridinmolekülen beobachtet. Außerdem ist es beim Pyridinkomplex auch gelungen, Übergangspräparate herzustellen^{4, 5}, was beim Amminkomplex nicht der Fall war. Da weiter die Modifikationen des Pyridinkomplexes (zum Unterschied von denen des Ammoniumkomplexes⁵⁻⁷) sich durch die Wirkung von Zeit, Druck und Temperatur nicht verändern, können zwischen der α - und der β -Form größere energetische Unterschiede bzw. eine größere energetische Barriere angenommen werden. Die Begründung dafür kann im Ersetzen der kleinen NH_3 -Liganden, welche σ -Donoren sind, durch den voluminösen Liganden mit π -Bindungssystem gesucht werden; oder in der unterschiedlichen Bindungsweise der Rhodangruppen in den diskutierten Kristallstrukturen. In $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_2$ ist die Hälfte der Rhodangruppen brückenbindig, die andere Hälfte endbindig¹¹, während in $\text{Cu}(\text{Py})_2(\text{CNS})_2$ alle Rhodangruppen in der Funktion von Brücken auftreten; weitere Untersuchungen darüber sind im Gange.

Die Autoren danken den Mitgliedern des Lehrstuhls für Rohöl und Kohlenwasserstoffgase der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava, insbesondere Herrn Prof. Dipl.-Ing. *Václav Veselý*, Dr. Sc., und Herrn Dipl.-Ing. *V. Daniš*, für die Aufnahme der Infrarot-Absorptionsspektren. Außerdem danken sie Frau *M. Danková* für die Analyse der Präparate sowie für die Anfertigung der Abbildungen zu dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ *J. Gažo, K. Serátorová* und *M. Serátor*, Chem. Zvesti **13**, 3 (1959).
- ² *J. Garaj* und *J. Gažo*, Chem. Zvesti **19**, 13 (1965); **20**, 458 (1966).
- ³ *J. Gažo*, Chem. Zvesti **20**, 212 (1966).
- ⁴ *H. Langfelderová, M. Kabešová, J. Garaj* und *J. Gažo*, Z. Chem. **6**, 32 (1966).
- ⁵ *M. Kabešová, H. Langfelderová, J. Garaj* und *J. Gažo*, Chem. Zvesti **22**, 42 (1968).
- ⁶ *M. Kabešová, H. Langfelderová, J. Garaj* und *J. Gažo*, Chem. Zvesti **21**, 887 (1967).

- ⁷ *M. Kabešová, J. Garaj und J. Gažo*, Zborník prác Chem. techn. fakulty SVŠT, Bratislava, 1971; Chem. Abstr. **76**, 38492 u (1972).
- ⁸ *F. Hanic und J. A. Čakajdová*, Acta Cryst. **11**, 610 (1958).
- ⁹ *F. Hanic*, Acta Cryst. **12**, 739 (1959).
- ¹⁰ *Zsoldos L.*, Magy. Fiz. Folyóirat **10**, 189 (1962); Chem. Abstr. **59**, 5880 (1963).
- ¹¹ *M. Kabešová, J. Garaj und J. Gažo*, Coll. Czech. Chem. Comm. **37**, 942 (1972).
- ¹² *R. Příbil*, Komplexometrie. Praha: Verlag der Tschechosl. Akad. Wiss. 1953.
- ¹³ *M. Jureček*, Organická analýza. Praha: Verlag der Tschechosl. Chem. Ges. 1950.
- ¹⁴ *F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey*, Z. anal. Chem. **160**, 241 (1958).
- ¹⁵ *J. A. Hunter, W. H. S. Massie, J. Meiklejohn und J. Reid*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **5**, 1 (1969).
- ¹⁶ *H. E. Williams*, Cyanogen Compounds, 2. Aufl. London: Arnold. 1948.
- ¹⁷ *L. Erdey und G. Liptay*, Period. Polytechn. **7** (1963), 223; Chem. Abstr. **60**, 8647 h (1964).
- ¹⁸ *F. Fehér und H. Webber*, Chem. Ber. **91**, 642 (1958).
- ¹⁹ *J. D. Dunitz und J. A. Ibers*, Perspectives in Structural Chemistry, Vol. I. New York: Wiley. 1967.
- ²⁰ *L. Pierce, R. Nelson und C. Thomas*, J. Chem. Phys. **43**, 3423 (1965).
- ²¹ *C. C. Bacanov und E. N. Zalivina*, J. strukt. khim. [russ.] **17**, 306 (1972).
- ²² *R. J. H. Clark und C. S. Williams*, Inorg. Chem. **4**, 350 (1965).
- ²³ *M. Goldstein, E. F. Money, A. Anderson und H. A. Geblic*, Spectrochim. Acta **21**, 105 (1965).
- ²⁴ *M. Kabešová, J. Gažo, J. Garaj und T. Šramko*, Forschungsber., Chem. fak. SVŠT, Bratislava 1971.
- ²⁵ *M. A. Poraj-Košic und G. N. Tiščenko*, Kristallografia **4**, 239 (1959).
- ²⁶ *O. Lindquist und F. Wengelin*, Arkiv Kemi **28**, 179 (1967); umgearbeitet von *G. Lundgren* für den Apparat CDC 3300.