

## Studium des gegenseitigen Einflusses der Bindungen in Thiocyanat—Kupfer(II)-Komplexen mit Methyl- und Dimethylpyridinen mittels Infrarotspektroskopie

Von

Jiří Kohout, Mária Kabešová und Ján Gažo

Lehrstuhl für Anorganische Chemie,  
Slowakische Technische Hochschule Bratislava, ČSSR

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. November 1976)

*Study of the Mutual Influence of Bonds in Thiocyanato—Copper(II) Complexes With Methyl- and Dimethylpyridines by Means of Infrared Spectroscopy*

The infrared spectra of thiocyanato—copper(II) complexes of the type  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$  with all isomeric picolines and lutidines ( $L$ ) as well as those of the type  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$  with  $L = 3$ - and 4-picoline, 3,4- and 3,5-lutidine were measured. The behaviour of the  $\nu(\text{CN})$  stretching vibrations of the  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$  complexes led to conclusions on the different kind of coordination of the NCS groups in dependence on the ligand  $L$ . The mutually conditioned strength of the Cu—NCS and Cu—N( $L$ ) bonds in the equatorial plane, especially in the presence of ligands  $L$  with the steric effect, was determined from the frequency shift of the Cu—NCS and Cu—N( $L$ ) stretching vibrations with regard to the vibrations for  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{pyridine})_2$ .

### Einleitung

In einer früheren Arbeit<sup>1</sup> wurden Thiocyanat—Kupfer(II)-Komplexe des Typs  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$  mit allen isomeren Picolinen und Lutidinen sowie des Typs  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$  mit  $L = 3$ - und 4-Picolin, 3,4- und 3,5-Lutidin dargestellt. Das Studium der Elektronen- und der ESR-Spektren dieser Komplexe führte zu Erkenntnissen über ihre Stereochemie und den Einfluß der neutralen Stickstoffliganden, insbesondere im Zusammenhang mit der Stellung der Methylgruppe am Pyridinring. Gleichzeitig wurde auf Grund der UV-Spektren der Grad des Elektronentransfers  $\text{SCN} \rightarrow \text{Cu}$  beurteilt und seine Abhängigkeit von den sterischen Eigenschaften der Liganden  $L$  festgestellt. Um genauere In-

Tabelle 1. *Frequenzen (cm<sup>-1</sup>) der Grundschnvingungen der NCS-Gruppe und Kom-*

Komplex <sup>a</sup>	$\nu$ (CN)		$\nu$ (CS)		
Cu(NCS) <sub>2</sub> L <sub>2</sub> für L =					
<i>py</i>	2027 vs		824 m		
<i>2-pic</i>	2100 s	2117 sh	837 w		
<i>3-pic</i>	2077 s		816 m <sup>b</sup>	823 sh <sup>b</sup>	
<i>4-pic</i>	2080 vs	2100 sh	794 w	805 sh <sup>b</sup>	810 sh <sup>b</sup>
<i>2,3-lut</i>	2072 s	2122 s	753 w	807 m	
<i>2,4-lut</i>	2078 s	2094 sh	815 sh <sup>b</sup>	818 s <sup>b</sup>	825 sh <sup>b</sup>
<i>2,5-lut</i>	2070 vs	2100 vs	813 sh <sup>b</sup>	824 s	
<i>2,6-lut</i>	2054 vs	2080 vs	2094 sh	847 s	
<i>3,4-lut</i>	2092 s	2136 s	825 m <sup>b</sup>	832 m <sup>b</sup>	
<i>3,5-lut</i>	2092 s	2110 s	800 vw	821 vw	
Cu(NCS) <sub>2</sub> L <sub>3</sub> für L =					
<i>3-pic</i>	2062 vs	2088 vs	807 m	811 sh	
<i>4-pic</i>	2092 vs <sup>d</sup>		793 m	806 s <sup>b</sup>	816 w <sup>b</sup>
<i>3,4-lut</i>	2084 vs	2134 sh	823 s <sup>b</sup>	832 sh <sup>b</sup>	
<i>3,5-lut</i>	2054 vs	2078 vs	2094 sh	816 s	

s = Stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr, sh = Schulter.

<sup>a</sup> *py* = Pyridin, *pic* = Picolin, *lut* = Lutidin.

<sup>b</sup> Kann nicht gut von der Bande des Liganden *L* unterschieden werden.

formationen über die Art der Bindungen der Thiocyanatgruppen und über die Bindungen Kupfer—Ligand in diesen Komplexen zu gewinnen, wurde nun das Studium der Infrarotspektren zum Gegenstand der vorliegenden Arbeit gemacht.

## Ergebnisse und Diskussion

### *Schnvingungen der Thiocyanatgruppe*

Die Frequenzen der Grundschnvingungen der Thiocyanatgruppe in den untersuchten Komplexen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Banden der CN-Valenzschnvingungen in den Cu(NCS)<sub>2</sub>L<sub>2</sub>-Komplexen mit methyl- bzw. dimethylsubstituierten Pyridinen unterscheiden sich von den entsprechenden Banden in Cu(NCS)<sub>2</sub>(*py*)<sub>2</sub> durch ihre Lage und größtenteils auch ihre Form. Sie sind, zum Unterschied von diesen, gewöhnlich gespalten. Ihre Niederfrequenzkomponenten sind mit Ausnahme von Cu(NCS)<sub>2</sub>(2,6-*lut*)<sub>2</sub> entweder nahe den Werten

der Cu—N(Ligand)-Valenzschwingungen in  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ - und  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$ -plexen

$\delta$ (NCS)		$\nu$ (Cu—NCS)	$\nu$ [Cu—N(L)]	
468 w	475 w	321 s	257 s	
471 m <sup>b</sup>		331 s	242 s	253 sh
470 m	476 m	312 s	238 w <sup>c</sup>	270 s
474 m		321 s	363 w <sup>c</sup>	262 s
465 w <sup>b</sup>	473 w <sup>b</sup>	478 sh <sup>b</sup>	324 s	244 s
473 m			336 s	248 m
471 m	476 sh		331 s	237 w
458 m	472 m	477 sh	345 s	248 s
468 sh	474 w		323 s	256 s
458 sh	464 w		308 s	251 s
467 sh <sup>b</sup>	472 w	478 vw	313 m	253 m
476 m	487 m		318 s	361 m <sup>c</sup>
467 sh	474 m	480 sh	320 s	254 s
472 m			300 s	241 s

<sup>c</sup> Die Zuordnung der Bande ist nicht klar.

<sup>d</sup> Die Bande zeigt eine undeutliche Spaltung.

von  $\nu$  (CN) für  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$  oder zu höheren Frequenzen verschoben. In der Gruppe der  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexe werden in der Spaltungsart der untersuchten Bande augenscheinliche Veränderungen beobachtet (Abb. 1). Bei Komplexen mit  $L = 2$ - und  $4$ -pic und  $2,4$ -lut zeigt sich auf der Seite der höheren Frequenzen der  $\nu$  (CN)-Bande eine kleine Schulter oder Asymmetrie. Die übrigen Komplexe weisen eine deutliche Spaltung der  $\nu$  (CN)-Bande auf, die bei den Verbindungen mit  $L = 2,3$ - und  $3,4$ -lut besonders ausgeprägt erscheint.

Die  $\nu$  (CN)-Banden der  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$ -Komplexe sind ebenfalls gespalten, und zwar ähnlich wie bei den  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen.

Die CS-Valenzschwingungen sowie die NCS-Deformationsschwingungen sind bei allen untersuchten Komplexen, verglichen mit den entsprechenden Banden bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$ , wohl verändert, doch fällt es schwer, gegenseitige Zusammenhänge zwischen diesen Veränderungen aufzuzeigen. Die Situation wird insbesondere für die  $\nu$  (CS)-Banden noch durch die mögliche Anwesenheit von Banden der Liganden  $L$  kompliziert, die die Identifizierung einer zufälligen Spaltung erschweren.

Im Komplex  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{py})_2$ , der eine einfache  $\nu(\text{CN})$ -Bande aufweist, haben alle Thiocyanatgruppen eine gleichwertige Brückenfunktion  $-\text{NCS}-^2$ . Während im Komplex  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$  die  $\nu(\text{CN})$ -Bande deutlich gespalten erscheint<sup>3</sup>, treten zwei Typen der Thiocyanatgruppen auf<sup>4</sup>: die einzählige Gruppe  $-\text{NCS}$  und die dreizählige brückenartige Gruppe  $-\text{NCS}<$ . Im wesentlichen die gleichen Unterschiede der  $\nu(\text{CN})$ -Banden können zwischen den  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen mit Picolinen und 2,4-Lutidin auf der einen Seite und den

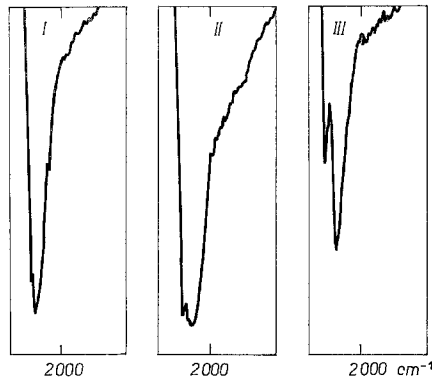


Abb. 1. Unterschiedliche Spaltung der  $\nu(\text{CN})$ -Bande bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen. I  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2\text{-pic})_2$ , II  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,5\text{-lut})_2$ , III  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,4\text{-lut})_2$

übrigen Lutidinen auf der anderen beobachtet werden. Bei Komplexen der ersten Gruppe zeigen sich wohl Anzeichen einer Spaltung der untersuchten Bande; sie stehen jedoch wahrscheinlich eher mit manchen Effekten im festen Zustand im Zusammenhang. Daher kann eine analoge Art der Brückenbindung der NCS-Gruppen wie bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{py})_2$  angenommen werden.

Demgegenüber erlaubt bei Komplexverbindungen der zweiten Gruppe die Art und größtenteils auch das Ausmaß der Spaltung der  $\nu(\text{CN})$ -Banden, die Anwesenheit zweier Arten von NCS-Gruppen anzunehmen<sup>5</sup>. Es ist möglich, daß die Koordinationsart dieser Gruppe, ausgenommen bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-lut})_2$  (siehe unten), der bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$  beobachteten<sup>4</sup> analog ist. Trotz der Unterschiede in der Koordinationsart der NCS-Gruppen bleibt laut den Ergebnissen der Elektronenspektren in den Komplexen beider Gruppen die pseudo-oktaedrische Anordnung des Koordinationspolyeders mit dem  $\text{CuN}_4\text{S}_2$ -Chromophor erhalten<sup>1</sup>. Nichtsdestoweniger folgt aus dem Elektronenspektrum von  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,6\text{-lut})_2$ <sup>1</sup> eine starke tetragonale Verzerrung, offensichtlich durch einen starken sterischen Effekt<sup>6</sup> der 2,6-Lutidin-

molekeln bedingt. Mit dieser Tatsache kann also ein auffallendes Sinken der Frequenzen beider  $\nu(\text{CN})$ -Bandenkomponenten, verglichen mit den anderen Lutidinkomplexen, zusammenhängen.

Wenn die Koordinationsfunktion der NCS-Gruppen in den zuletzt behandelten Komplexen ähnlich ist wie bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$ , erscheint es nicht genügend, die Ursachen dieses Faktums nur in den sterischen Effekten der erwähnten Liganden zu suchen. Eher scheint ein Zusammenwirken der Elektroneneffekte der betreffenden Liganden mit ihrer  $\pi$ -Akzeptorkapazität vorzuliegen. Es ist bekannt<sup>7</sup>, daß Lutidine schwächere  $\pi$ -Akzeptoren sind als Picoline, besonders solche mit Methylgruppen in Stellung 3 oder 5. Von diesem Gesichtspunkt scheint 2,4-Lutidin eine ähnliche Elektronenwirkung auf das Koordinationsverhalten der NCS-Gruppen zu haben wie die Picoline, während die übrigen Lutidine wahrscheinlich eine ähnliche Wirkung aufweisen wie Ammoniak (das keine  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit besitzt).

Der Komplex  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-lut})_2$  weist<sup>1</sup> auf Grund seines Elektronenspektrums wahrscheinlich eine Fünferkoordination in der Art einer quadratischen Pyramide auf. Eine ähnliche Koordination wurde für  $\text{CuCl}_2(2\text{-pic})_2$ <sup>8</sup> und  $\text{CuBr}_2(2\text{-pic})_2$ <sup>9</sup> nachgewiesen, die dimere Struktureinheiten bilden. Diese können auch bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-lut})_2$  erwartet werden, die Anwesenheit zweizähliger NCS-Gruppen statt der dreizähligen (gemeinsam mit einzähligen) vorausgesetzt. Bei diesem Komplex zeigt sich der größte Unterschied zwischen den Frequenzen beider Komponenten der  $\nu(\text{CN})$ -Bande, der durch eine stärkere axiale Cu—S-Bindung, als es bei sechsfach koordinierten Strukturen der Fall ist, bedingt sein kann.

Selbstverständlich kann über die bezüglich der Koordinationsfunktion der NCS-Gruppen in den  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen ausgesprochenen Annahmen nur die Röntgenstrukturanalyse der Einkristalle endgültig entscheiden. Diese Untersuchung bildet den Gegenstand unseres weiteren Studiums.

Bei den Komplexen  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$  zeigt sich die Spaltung der  $\nu(\text{CN})$ -Bande, sowie die Frequenzen der einzelnen Komponenten so veränderlich, daß es schwierig ist, genauere Annahmen über die Koordinationsweise der Thiocyanatgruppe zu machen. Man kann nur erwarten, daß in ihren Strukturen NCS-Gruppen unterschiedlicher Koordinationsweise auftreten, wie dies schon früher angenommen wurde<sup>1</sup>.

#### *Cu—N(Ligand)-Valenzschwingungen*

Die starken Banden, die im Bereich  $\approx 310\text{—}345\text{ cm}^{-1}$  auftreten, wurden den Cu—NCS-Valenzschwingungen<sup>10, 11</sup> zugeordnet, während die mittleren bis starken Banden, die im Bereich von  $\approx 240\text{—}270\text{ cm}^{-1}$  vorkommen, den Cu—N(L)-Valenzschwingungen<sup>12, 13</sup> zugeschrieben worden sind (Tab. 1). Interessant erscheint die Feststellung von Frequenzveränderungen dieser Schwingungen bei den  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen, verglichen mit denen bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$ , in Abhängigkeit vom Charakter des Liganden *L*. Es zeigte sich, daß diese Frequenzen sich größtenteils regelmäßig und voneinander abhängig verändern, und zwar je nach der Stellung der Methylgruppe am Pyridinring.

Die  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexe, die Liganden mit Methylgruppen in der Stellung 2 aufweisen (abgesehen von 2,3-Lutidin), zeigen durchschnittlich um  $\approx 15 \text{ cm}^{-1}$  höhere  $\nu(\text{Cu}-\text{NCS})$ -Frequenzen und durchschnittlich um  $\approx 10 \text{ cm}^{-1}$  niedrigere  $\nu[\text{Cu}-\text{N}(L)]$ -Frequenzen als bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$ . (Bei den letzteren Frequenzen wird für den Fall einer bestimmten Spaltung ein Wert angenommen, der zu einer intensiveren Bande gehört.) Bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-lut})_2$  erscheint wohl die  $\nu(\text{Cu}-\text{NCS})$ -Frequenz, im Vergleich zu  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$ , nur wenig erhöht, jedoch die  $\nu[\text{Cu}-\text{N}(L)]$ -Frequenz zeigt sich bei der unteren Grenze ihres Bereichs. Weiter sind beide Frequenzen bei den Komplexen mit  $L = 4\text{-pic}$  und  $3,4\text{-lut}$  nur sehr wenig verändert gegenüber  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$ . Schließlich sind bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3\text{-pic})_2$  die Verschiebungen beider Frequenzen gegenüber  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$  entgegengesetzt wie bei der ersten Gruppe der Verbindungen. Im Falle von  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-lut})_2$  sind beide Frequenzen überraschend niedriger als bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$ .

Die beobachteten Veränderungen beider Valenzschwingungen bei Komplexen mit 2-methylsubstituierten Pyridinen weisen auf eine größere Festigkeit der  $\text{Cu}-\text{NCS}$ -Bindung und umgekehrt auf eine geringere Festigkeit der  $\text{Cu}-\text{N}(L)$ -Bindung als bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$ . Dieser Umstand ist zweifellos durch eine sterische Hinderung<sup>1, 6, 14</sup> der betreffenden Liganden  $L$  verursacht, die den Kontakt des Donor-Stickstoffatoms mit dem zentralen  $\text{Cu}(\text{II})$ -Atom erschwert und so eine Verlängerung der  $\text{Cu}-\text{N}(L)$ -Bindung bewirkt, was wiederum eine Verkürzung der  $\text{Cu}-\text{NCS}$ -Bindung zur Folge hat. Aus der Verschiebung der Valenzschwingungen bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-lut})_2$  folgt eine Gesamtschwächung der äquatorialen Bindung im Vergleich mit  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(py)_2$ . Dies steht in guter Übereinstimmung mit der angenommenen<sup>1</sup> Struktur einer quadratischen Pyramide, da festgestellt wurde<sup>15</sup>, daß in einem solchen Falle die Äquatorialbindungen etwas länger sind als in den entsprechenden tetragonal-oktaedrischen Komplexen. Bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3\text{-pic})_2$  treten entgegengesetzte Veränderungen in der Festigkeit und offenbar auch in den Längen der  $\text{Cu}-\text{NCS}$ - und  $\text{Cu}-\text{N}(L)$ -Bindungen auf wie bei den Komplexen der ersten Gruppe, wahrscheinlich als Folge einer starken tetragonalen Verzerrung, die sich im Elektronenspektrum erkennen läßt<sup>1</sup>.

Die erhaltenen Ergebnisse, vor allem in der Komplexgruppe mit Liganden  $L$ , die einen sterischen Effekt<sup>1, 6, 14</sup> aufweisen, sind dadurch bemerkenswert, daß sie eine gegenseitige Bedingtheit der Bindungsänderungen in der Äquatorialebene zeigen. Die erwähnte Festigung bzw. Schwächung der  $\text{Cu}-\text{NCS}$ -Bindung steht gleichzeitig in gutem Einklang mit der nieder- bzw. höherenergetischen Verschiebung der Wellenzahl der charge-transfer-Bande der betreffenden Komplexe

verglichen mit  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{py})_2$ <sup>1</sup>. Wenn die Liganden  $L$  keinen sterischen Effekt aufweisen, ist die gegenseitige Beeinflussung der Äquatorialbindungen weniger eindeutig, und offensichtlich spielen dann mehrere Faktoren eine Rolle, die an einer anderen Stelle<sup>16</sup> diskutiert werden.

Die  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$ -Komplexe, ausgenommen mit  $L = 3,5\text{-lut}$ , zeigen ungefähr die gleichen Frequenzen beider Valenzschwingungen wie die  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexe. Der Komplex  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-lut})_3$  zeigt eine noch ausgeprägtere Verschiebung der Frequenzen dieser Schwingungen zu den niedrigeren Werten als  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-lut})_2$ . Die Ursachen dieses in gewisser Weise anomalen Verhaltens der beiden Komplexe sind auf der gegebenen Stufe unserer Kenntnisse schwierig zu besprechen.

### Schlußbemerkungen

Aus den Schwingungen der Thiocyanatgruppe, insbesondere der CN-Valenzschwingung bei Komplexen des Typs  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ , kann auf ein unterschiedliches Koordinationsverhalten der NCS-Gruppen in Abhängigkeit von Liganden  $L$  geschlossen werden. Komplexe mit Monomethylpyridinen und 2,4-Lutidin haben wahrscheinlich, analog wie  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{py})_2$ , beide NCS-Gruppen brückenartig zweizählig. Für Komplexe mit den übrigen Dimethylpyridinen, ausgenommen 2,3-Lutidin, werden ein- und dreizählige NCS-Gruppen angenommen.

Das Studium der Cu—N(Ligand)-Schwingungen weist auf einen gegenseitigen Zusammenhang zwischen der Festigkeit der Äquatorialbindungen. Bei  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen mit Liganden, die einen sterischen Effekt aufweisen, werden die Cu—N( $L$ )-Bindungen schwächer als beim  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{py})_2$ , was eine Festigung der Cu—NCS-Bindungen zur Folge hat. Veränderungen der entgegengesetzten Art bei den Äquatorialbindungen zeigen sich nur bei Komplexen mit 3-Picolin. Im Falle von Komplexen mit 3,5-Lutidin zeigt nur die Cu—NCS-Bindung ein solches Verhalten. Bei Komplexen mit 4-Picolin und 3,4-Lutidin zeigen die Äquatorialbindungen gegen  $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{py})_2$  keine merklichen Veränderungen.

Wir danken Frau *O. Lakatošová* für die Hilfe bei den Messungen der Infrarotspektren.

### Experimenteller Teil

Zu den Messungen wurden die in Arbeit<sup>1</sup> dargestellten und analysierten Komplexverbindungen verwendet. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer Perkin-Elmer 225 gemessen und Nujol-Suspensionen der Proben zwischen KBr-Fenstern ( $400\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ) und Polyäthylensplättchen ( $200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) benutzt. Zum Unterscheiden der Schwingungen der NCS-Gruppen bzw. der des Cu(II)-Atoms von den Schwingungen

der Liganden  $L$  wurden die aus der Literatur bereits bekannten Schwingungen dieser Liganden in flüssigem Zustand<sup>12, 17</sup>, Schwingungen der  $\text{CuCl}_2L_2$ -Komplexe<sup>12, 13</sup> im fernen Infrarot herangezogen.

Die Schwingungen der NCS-Gruppen in den  $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen wurden bereits von anderen Autoren gemessen, und zwar für den Fall von  $L = 3$ - und  $4\text{-pic}$ <sup>17</sup>,  $2,4$ -,  $2,6$ -,  $3,4$ - und  $3,5\text{-lut}$ <sup>19</sup> und die  $\text{Cu—N}(\text{Ligand})$ -Schwingungen bei  $L = 3$ - und  $4\text{-pic}$ <sup>10</sup>; die Übereinstimmung der Ergebnisse ist befriedigend.

### Literatur

- <sup>1</sup> M. Kabešová, J. Kohout und J. Gažo, Mh. Chem. **107**, 641 (1976).
- <sup>2</sup> M. A. Porai-Košchitz und G. N. Tischtschenko, Kristallografiya **4**, 239 (1959).
- <sup>3</sup> M. Melník, M. Kabešová, T. Obert und J. Gažo, Proc. 4th Conf. Coord. Chem., 2nd Seminar on Crystallochem. of Coord. and Metallorg. Comp., S. 52. Smolenice-Bratislava, ČSSR 1973.
- <sup>4</sup> M. Kabešová, J. Garaj und J. Gažo, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **37**, 942 (1972).
- <sup>5</sup> B. Chiswell und K. W. Lee, Inorg. Chim. Acta **6**, 567, 583 (1972) und dort zitierte Literatur.
- <sup>6</sup> M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson und H. A. Gebbie, Spectrochim. Acta **21**, 1050 (1965); W. Ludwig und F. Gasser, Helv. Chim. Acta **52**, 107 (1969).
- <sup>7</sup> J. de O. Cabral, H. C. A. King, S. M. Nelson, T. M. Shepherd und E. Koros, J. Chem. Soc. A **1966**, 1348.
- <sup>8</sup> V. F. Duckworth und N. C. Stephenson, Acta Crystallogr. **B 25**, 1795 (1969).
- <sup>9</sup> P. Singh, D. Y. Jeter, W. E. Hatfield und D. J. Hodgson, Inorg. Chem. **11**, 1657 (1972).
- <sup>10</sup> J. Burges, Spectrochim. Acta **24 A**, 277 (1968).
- <sup>11</sup> R. J. H. Clark und C. S. Williams, Spectrochim. Acta **22**, 1081 (1966).
- <sup>12</sup> C. W. Frank und L. B. Rogers, Inorg. Chem. **5**, 615 (1966).
- <sup>13</sup> H. R. Steiger und W. Ludwig, Helv. Chim. Acta **57**, 2125 (1974).
- <sup>14</sup> J. Kohout, M. Quastlerová-Hvastijová, M. Kohútová und J. Gažo, Mh. Chem. **102**, 350 (1971).
- <sup>15</sup> B. J. Hathaway und D. E. Billing, Coord. Chem. Rev. **5**, 143 (1970).
- <sup>16</sup> J. Kohout, M. Kabešová, M. Hvastijová und J. Gažo, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., im Druck.
- <sup>17</sup> J. H. S. Green, W. Kynaston und H. M. Paisley, Spectrochim. Acta **19**, 549 (1963); J. H. S. Green, D. J. Harrison, W. Kynaston und H. M. Paisley, Spectrochim. Acta **26 A**, 2139 (1970).
- <sup>18</sup> R. H. Toeniskoetter und S. Solomon, Inorg. Chem. **7**, 617 (1968).
- <sup>19</sup> B. K. Mohapatra und D. V. R. Rao, Indian J. Chem. **8**, 564 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dipl.-Ing. Dr. J. Gažo  
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie  
 Slovakische Technische  
 Hochschule Bratislava  
 Jánska 1  
 CS-880 37 Bratislava  
 ČSSR