

Strukturelle Charakterisierung der Dicyanamid-Komplexe von Kupfer(II), Nickel(II) bzw. Kobalt(II) mit Aminopyridinen**

Mária Hvastijová^{1,*}, Jiří Kohout¹ und Helmut Köhler^{† 2}

¹ Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Fakultät für chemische Technologie,
Slowakische Technische Universität, CS-81237 Bratislava, ČSFR

² Fachbereich Anorganische Chemie, Martin-Luther-Universität, D-O-4059 Halle/Saale,
Bundesrepublik Deutschland

Structural Characterization of Dicyanamide Complexes of Copper(II), Nickel(II), and Cobalt(II) with Aminopyridines

Summary. New dicyanamide complexes of the type $M[N(CN)_2]_2L_2$ ($M = \text{Cu}$ or Ni ; $L = 2$ -, 3 -, 4 -aminopyridine, 2 -amino- 5 -nitropyridine) and $\text{Co}[N(CN)_2]_2(2\text{-amino-}5\text{-nitropyridine})_2$ were prepared and studied by spectroscopic methods as well as by room-temperature magnetic moments. The results show that the Cu(II) complexes have elongated pseudooctahedral structures while the Ni(II) and Co(II) complexes are octahedral. In most cases the N(CN)_2 groups are in bridging function and through their cyanide nitrogens, or—more rarely—amide and cyanide nitrogens connect the basic structure units into polymeric conglomerates. In the Cu(II) systems exchange coupling is seen from the μ_{eff} value or ESR spectrum.

Keywords. Aminopyridines; Dicyanamide complexes; ESR spectra; Ligand field spectra; Magnetic moments.

Einleitung

Im Rahmen der Forschung der Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit Liganden des Pyridin-Typs verschiedener elektronischer und sterischer Eigenschaften [1, 2], wurden Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit Aminopyridinen, die zwei chemisch unterschiedliche Stickstoffatome enthalten, studiert [3]. In jüngster Zeit wurde diese Forschung um Komplexe mit nicht-linearen Pseudohalogenid-Anionen erweitert, nämlich mit Dicyanamid und Tricyanmethanid [2, 4], welche eine ausgeprägte Ähnlichkeit mit der Cyanatgruppe aufweisen [5].

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung der Dicyanamid-Komplexe von Kupfer(II), Nickel(II) und Kobalt(II) mit Aminopyridinen bzw. mit 2-

** Professor Viktor Gutmann zum 70. Geburtstag gewidmet

Amino-5-nitropyridin als neutralen Liganden*. Mit Co(II) konnte nur eine Verbindung mit dem letztgenannten Liganden dargestellt werden, während isolierte Verbindungen mit Aminopyridinen ihre Struktur schnell von oktaedrischer zu tetraedrischer wechselten und Mischprodukte ergaben.

Die dargestellten Verbindungen wurden mittels spektroskopischer Methoden und durch Messungen der Raumtemperatur-Magnetmomente studiert.

Experimenteller Teil

Wäßrige Lösungen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{KN}(\text{CN})_2$ wurden mit einer Methanollösung des Liganden *L* versetzt. Aus dem enthaltenen System scheidet sich der jeweilige Komplex in Form eines mikrokristallinen Niederschlages aus, der abgesaugt, mit einer Wasser/Methanol-Mischung gewaschen und im Exsikkator über KOH getrocknet wurde.

Folgende Lösungen wurden verwendet: 1.00 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (4.14 mmol), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (3.44 mmol) in $4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$; 1 g $\text{KN}(\text{CN})_2$ (10.7 mmol) in $4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (**A 1**, **A 2**, **A 4**); 0.80 g $\text{KN}(\text{CN})_2$ (8.59 mmol) in $4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (**A 3**); 0.70 g $\text{KN}(\text{CN})_2$ (7.52 mmol) in $3.5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ (**B 1**, **B 2**, **B 3**, **B 4**, **C 1**); 0.90 g 2- bzw. 3-*ampy* (9.67 mmol) in $4 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ (**A 1**, **A 2**); 2.0 g 4-*ampy* (21.5 mmol) in $5 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ (**A 3**); 1.20 g 2-*am-5-nipy* (8.69 mmol) in $4 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ (**A 4**); 0.70 g 2-, 3- bzw. 4-*ampy* (7.52 mmol) in $3 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ (**B 1**, **B 2**, **B 3**); 1.00 g 2-*am-5-nipy* (7.24 mmol) in $4 \text{ cm}^3 \text{ CH}_3\text{OH}$ (**B 4**, **C 1**).

Die Metall-Analysen wurden nach vorhergehender Mineralisierung der Proben mittels H_2SO_4 und $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ chelatometrisch, die C,H,N-Analysen am Analysator Carlo-Erba durchgeführt. Die analytischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die IR-Spektren wurden mittels Nujol-Technik mit Perkin-Elmer-Geräte der Typen 783 ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) und 180 ($500 - 50 \text{ cm}^{-1}$) gemessen. Die Aufnahme der Elektronen- und ESR-Spektren, sowie die Messung der magnetischen Momente erfolgte nach den Angaben in der Literatur [2, 4, 6].

Tabelle 1. Analytische und andere charakteristische Daten für die dargestellten Verbindungen

Verbindung	Farbe	Analysen				Zersetzungstemp. ($^{\circ}\text{C}$) ^f
		C(%)	H(%)	N(%)	M(%)	
A1 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 (2\text{-ampy})_2^a$	grün	43.31	3.11	35.88	16.34	150
A2 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 (3\text{-ampy})_2^a$	grasgrün	42.97	3.05	35.93	16.52	160
A3 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 (4\text{-ampy})_2^a$	blau	43.48	3.20	35.80	16.47	170
A4 $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 (2\text{-am-5-nipy})_2^b$	grasgrün	35.81	2.25	35.81	13.26	190
B1 $\text{Ni}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 (2\text{-ampy})_2^c$	grün	43.81	3.12	36.52	15.42	225
B2 $\text{Ni}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 (3\text{-ampy})_2^c$	blaßblau	43.79	3.23	36.28	15.29	230
B3 $\text{Ni}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 (4\text{-ampy})_2^c$	blaßblau	43.40	3.20	36.32	15.37	230
B4 $\text{Ni}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 (2\text{-am-5-nipy})_2^d$	grün	35.90	2.26	35.70	12.36	250
C1 $\text{Co}[\text{N}(\text{CN})_2]_2 (2\text{-am-5-nipy})_2^e$	orange	35.51	2.25	35.50	12.47	170

^a Ber. C 43.80, H 3.15, N 36.49, Cu 16.55

^b Ber. C 35.49, H 2.13, N 35.47, Cu 13.40

^c Ber. C 44.36, H 3.19, N 36.96, Ni 15.49

^d Ber. C 35.85, H 2.15, N 35.84, Ni 12.52

^e Ber. C 35.83, H 2.15, N 35.82, Co 12.56

^f Erhitzungsgeschwindigkeit von $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$

* Abkürzungen: *py* = Pyridin, *am* = amino, *ni* = nitro

Ergebnisse und Diskussion

IR- und ferne IR-Spektren

Die wesentlichen Schwingungsfrequenzen der Dicyanamid-Komplexe im mittleren IR-Gebiet sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Werte der $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Valenzschwingungen sind für die Beurteilung der Bindungsart des Dicyanamides als Liganden in der Metall-Koordinationssphäre maßgebend [5]. Alle Verbindungen – mit Ausnahme von $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2(2\text{-ampy})_2$ – weisen regelmäßig zwei $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Werte auf, deren Lage ganz eindeutig den Schluß zuläßt, daß Dicyanamid in diesen Komplexen in Brückenfunktion zweizählig wirkt. In Ni(II)- und Co(II)-Komplexen sind meistens die höherenergetischen $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Frequenzen im Vergleich zu den Cu(II)-Komplexen um ca. 15 cm^{-1} zu höheren Werten verschoben und überschreiten die obere Grenze für zweizähliges brückenartiges Dicyanamid [5]. Eine Ausnahme stellt der Cu(II)-Komplex mit 2-ampy dar, dessen $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Werte im Vergleich zu den übrigen Cu(II)-Komplexen um ca. 10 bzw. 15 cm^{-1} zur niedrigeren Energie verschoben sind, was auf eine Bindung durch einzähliges Dicyanamid-Gruppe über Cyanostickstoff weisen kann [5].

Weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse in den betrachteten Komplexen können die Frequenzen der N–H-Valenzschwingungen bringen [3, 7]. Diese Schwingungen entsprechen zwei Banden mittlerer Stärke im Gebiet von ca. $3485 - 3325 \text{ cm}^{-1}$; bei den Cu(II)-ampy-Komplexen beobachtet man noch Banden ähnlicher Stärke zwischen ca. $3230 - 3210 \text{ cm}^{-1}$. Die zuerst erwähnten Schwingungen sind unter Berücksichtigung der $\nu(\text{N} - \text{H})$ -Schwingungen der Aminopyridinen in Lösungen [8] bei Cu(II)-Komplexen um ca. $100 - 55 \text{ cm}^{-1}$ bzw. bei Ni(II)-Komplexen um $40 - 5 \text{ cm}^{-1}$ zu niedrigeren Energien verschoben. Dies zeigt, daß in Cu(II)-Komplexen deutliche Bindungswechselwirkungen vor allem des Wasserstoffbindungstyps vorliegen, in denen die Aminogruppen der Aminopyridine eingebunden sind. Es wurden Wasserstoffbindungen zwischen Aminogruppen der 3-ampy-Molekeln und NCO-Gruppen bzw. Wassermolekeln in $\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-ampy})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mittels Röntgenstrukturanalyse festgestellt [9]. In $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2(2\text{-ampy})_2$, wo einzähliges Dicyanamidgruppen zugelassen sind, könnten die 2-ampy-Aminogruppen längere axiale Bindungen mit dem Cu(II)-Zentralatom bilden.

Tabelle 2. Hauptsächliche Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der $M[\text{N}(\text{CN})_2]_2 L_2$ -Komplexe im mittleren IR-Gebiet

Verbindung	$\nu(\text{N} - \text{H})$			$\nu_s + \nu_{as}(\text{C} - \text{N})$		$\nu(\text{C} \equiv \text{N})$	
A1	3 394 w	3 324 w	3 211 w	2 305 m	2 280 sh	2 235 ms	2 157 vs
A2	3 402 ms	3 334 ms	3 230 mw	2 298 vs		2 243 vs	2 170 vs
A3	3 418 sh	3 330 s	3 213 s			2 244 mw	2 195 mw 2 137 s
A4	3 422 ms	3 319 ms		2 287 s		2 248 s	2 177 vs
B1	3 480 mw	3 367 mw		2 304 s		2 252 ms	2 192 vs
B2	3 469 m	3 359 ms		2 310 s		2 258 ms	2 194 vs
B3	3 486 mw	3 376 m		2 281 s		2 243 ms	2 186 vs
B4	3 471 m	3 359 m		2 300 m		2 268 m	2 199 vs
C1	3 464 mw	3 356 m		2 293 m		2 254 m	2 186 vs

Tabelle 3. Frequenzen der Skelett-Valenzschwingungen in $M[N(CN)_2]_2L_2$ -Komplexen

Verbindung	$\nu(M-N)$ (cm^{-1})				
A1	332 m	273 ms	246 m ^a	105 w	96 sh
A2	299 m	260 s	233 m ^a	101 sh	91 w ^b
A3	290 m	265 vw	247 w ^a	^c	
A4	322 m	287 m	266 m	242 ms ^a	93 m ^b
B1	260 s, b	253 sh	246 sh ^a		
B2	271 s, b	255 sh			
B3	273 s	254 sh			
B4	286 s	280 s	245 s ^a	230 s ^a	
C1	266 s	227 sh			

^a Kann zur Dicyanamid-Schwingung gehören

^b Gespaltenes Maximum

^c Unter ca. 100 cm^{-1} erscheint ein Niederfrequenzteil einer sehr breiten gespaltenen Absorption

Die Frequenzen der $M-N$ -Valenzschwingungen (Tabelle 3) der untersuchten Verbindungen befinden sich in zweierlei Gebieten. Das erste Gebiet von ca. $330-225 \text{ cm}^{-1}$ entspricht den Schwingungsfrequenzen der Ni(II)-N -Bindungen und der kurzen Cu(II)-N -Bindungen in der äquatorialen Ebene [4]. Das zweite Gebiet von ca. $105-95 \text{ cm}^{-1}$ umfaßt die Schwingungsfrequenzen der langen Cu(II)-N -Bindungen in der axialen Richtung [10].

Der überwiegende Teil der Verbindungen hat die hochenergetischen $\nu(M-N)$ -Werte unter $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$ und weist aller Wahrscheinlichkeit Brücken des Typs $M\text{-NCNCN-}M$ auf [5]. Nichtsdestoweniger, bei Cu(II) -Komplexen mit *2-ampy* und *2-am-5-nipy* befinden sich die $\nu[\text{Cu}-\text{N}(\text{eq})]$ -Werte über $\approx 300 \text{ cm}^{-1}$, was zur Annahme führt, daß es sich um Dicyanamid-Brücken des Typs $M\text{-N}(\text{CN})\text{CN-}M$ mit Ausnützung des Amid- und Cyanid-Stickstoffes handelt [4, 5, 10] (eq = äquatorial). Problematisch ist die Verbindung $\text{Cu}[N(\text{CN})_2]_2(2\text{-ampy})_2$, bei welcher die $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Werte auf einzählige Dicyanamidgruppen weisen. Die Lösung könnte nur die Röntgen-kristallographische Analyse bringen, doch konnten bisher keine geeigneten Einkristalle gewonnen werden.

Ligandenfeldspektren und magnetische Momente

Die Ligandenfeldspektren (Tabelle 4) der Cu(II) -Komplexe mit *2-* und *3-ampy* sowie *2-am-5-nipy* weisen Banden mit breiten Maxima und langen Ausläufern in das nahe IR-Gebiet auf; auf diesen Ausläufern zeigen sich schlecht aufgelöste Schultern. Die Ligandenfeldbande von $\text{Cu}[N(\text{CN})_2]_2(4\text{-ampy})_2$ ist schmaler und symmetrischer, und ohne erkennbare Schultern an der niederenergetischen Seite. Die Spektren deuten auf eine sechs-koordinierte Anordnung der Stickstoff-Donoren um das Cu(II) -Atom auf Art einer verlängerten tetragonalen bzw. rhombischen Bipyramide [11]. Die *trans*-planaren Grundgebilde des Typs $\text{CuN}_2[2N(\text{CN})_2]N_2(2L)$ sind of-

Tabelle 4. Ligandenfeld- und ESR-Spektraldaten, sowie effektive magnetische Momente der $M[N(CN)_2]_2L_2$ -Komplexe

Ver- bindung	$\nu_{\max}(\mu\text{m}^{-1})^a$		μ_{eff} μ_B	g_{\parallel}	g_{\perp}	G^b			
A1	(1.33)	1.67	1.57 ^c	2.267	2.055	4.86			
A2	(1.35)	1.595	1.79 ^c	2.258	2.076	3.39			
A3	1.77		1.41 ^c	2.251	2.024	10.5			
A4	(1.20)	1.44	1.70 ^c	^d	2.079				
				Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	β			
B1	1.02	(1.32)	1.63	(2.63)	3.14	1 020	798	0.78	
B2	1.02	(1.35)	1.72	(2.70)	2.99	1 020	856	0.83	
B3	1.03	(1.33)	1.67	(2.21)	2.70	2.97	1 030	842	0.82
B4	0.99	(1.36)	1.68	^d	3.26	990			
C1	0.94	(1.97)	2.12		4.85	1 070	874	0.90	

^a Die Daten in Klammern bedeuten Schultern, deren Lage nur annähernd angegeben ist

^b Berechnet als Quotient $(g_{\parallel} - 2)/(g_{\perp} - 2)$

^c Der temperaturunabhängige Paramagnetismus von $60 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ wurde berücksichtigt

^d Siehe Text

fenbar durch brückenartiges Dicyanamid (oder ausnahmsweise 2-Aminopyridin) zu polymeren, eher kettenartigen Konglomeraten verbunden [5], in welchen jedes Cu(II)-Atom vier kurze und zwei längere Bindungen bildet. Ausschließlich Pyridin-Stickstoffatome sind für die kurzen Cu(II)-N-Bindungen genützt, ähnlich wie in $\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-ampy})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9].

Die Lage der d-d-Bandenmaxima, sowie der niedrigenergetischen Schultern sind relativ variabel, entweder infolge der merklichen Veränderung der tetragonalen Verzerrung oder der spektrochemischen Wirkung der koordinierten Atome bzw. beider Faktoren [11]. Die Folge der ν_{\max} -Werte der bedeutendsten Maxima der Komplexe mit *ampy* ist im Einklang mit der Folge der σ -Basizität von einzelnen *ampy*-Liganden, gemessen durch die entsprechenden pK_a -Werte [12]. Eine markante Verschiebung aller d-d-Banden von $\text{Cu}[N(\text{CN})_2]_2(2\text{-am-5-nipy})_2$ zu niedrigeren Energien hängt mit dem starken -I-Effekt der Nitrogruppe des Pyridin-Liganden zusammen, welcher die Wirkung der Aminogruppe auf die σ -Donorfähigkeit nivelliert.

Alle Nickel(II)-Komplexe besitzen ähnliche d-d-Spektren, welche drei Gebiete der spin-erlaubten und zwei Gebiete der spin-verbotenen Übergänge enthalten. Diese Spektren weisen eindeutig auf eine oktaedrische, durch die Brückenfunktion der $N(\text{CN})_2$ -Gruppen vermittelte Konfiguration [13]. Diese führt zu der Zuordnung der spin-erlaubten Übergänge ${}^3T_{2g} \leftarrow {}^3A_{2g}$, ${}^3T_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3A_{2g}$ und ${}^3T_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3A_{2g}$ in Richtung wachsender Energie. Der letzte Übergang äußert sich nur in Form einer Schulter an der Seite der intensiven UV-Absorption; im Fall des *2-am-5-nipy*-Komplexes ist er überdeckt. Die Veränderungen der Dq -Werte sind annähernd im Einklang mit der Folge von σ -Basizität der entsprechenden Amine [12] und die

β -Werte um 0.8 deuten auf einen mittleren Kovalenzgrad der Ni – N-Bindungen hin.

Das Ligandenfeldspektrum des Co(II)-Komplexes ist für eine oktaedrische Struktur charakteristisch [13]. Der Dq -Wert ist höher als bei dem entsprechenden Ni(II)-Komplex, in Übereinstimmung mit der Stellung der beiden Zentralatome in der spektrochemischen Reihe [14]; nach dem β -Wert sind aber die Bindungen weniger kovalent als in den Ni(II)-Komplexen.

Die Raumtemperatur-Werte der magnetischen Momente (Tabelle 4) der Cu(II)-Komplexe sind etwas unterhalb des Reinspinwertes für die d^9 -Konfiguration. Die untersuchten Komplexe stellen austauschgekoppelte Systeme dar, in denen eine Wechselwirkung zwischen den Spin-Momenten der benachbarten Cu(II)-Atome stattfindet [15]. Ein ausführlicheres Studium des Charakters der Austauschwechselwirkung benötigt magnetische Messungen in Temperaturabhängigkeit, welche noch folgen werden [16].

Die Raumtemperatur-Magnetmomente von Ni(II)- und Co(II)-Komplexen befinden sich in Bereichen, die den entsprechenden Zentralatomen im oktaedrischen Ligandenfeld entsprechen [17].

ESR-Spektren

Die ESR-Spektren wurden nur an den Cu(II)-Komplexen gemessen. Die Aufnahme der Spektren erfolgte an polykristallinem Material bei Raumtemperatur (Tabelle 4).

Die 2-*ampy*- und 3-*ampy*-Komplexe weisen gewöhnliche axiale ESR-Spektren aus, mit $g_{\parallel} > g_{\perp}$, ohne aufgelöste hyperfeine Spaltung. Im ersten Fall deutet der Wert des G -Parameters an, daß die g -Werte den molekularen g -Faktoren entsprechen. Sie sind im Einklang mit einer verlängerten tetragonalen Symmetrie der Stickstoff-Umhüllung des Cu(II)-Atoms [11] und man kann eine schwache orthorhombische Verzerrung nicht ausschließen. Die Austauschkopplung, durch den niedrigen μ_{eff} -Wert angedeutet, wirkt zwischen den magnetisch äquivalenten Cu(II)-Atomen bei ferrodistorativer Anordnung der Struktureinheiten im Kristall [18].

Im Fall der zweiten Verbindung weist der G -Wert merklich unter 4 auf eine kennbare Beeinflussung der molekularen g -Parameter durch kooperative Effekte [19]. Diese kommen zwischen magnetisch nicht-äquivalenten Cu(II)-Atomen, dessen Molekularachsen ein gewissermaßen gestörtes ferrodistoratives Rangieren gestatten, zur Geltung. Die erwartete orthorhombische Spaltung der ESR-Linie ist offenbar im X-Bandspektrum nicht aufgelöst. Die Änderung des „Rangierens“ der Grundeinheiten in der Struktur der beiden Komplexe ist durch verschiedene Lage der Aminogruppe am Pyridinring beider Aminopyridine und vielleicht durch die Brückenfunktion der verschiedenen Liganden bedingt.

Das ESR-Spektrum von $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2(4\text{-ampy})_2$ (Abb. 1) ist auch normal axial, weist doch im parallelen Teil eine nichtvollständige hyperfeine Spaltung auf, von welcher $A_{\parallel} = 14.5 \text{ mT}$ folgt. Der g_{\perp} -Wert ist nicht entsprechend niedrig (und daher der G -Wert unreal hoch); dieser Umstand kann einer deutlichen orthorhombischen Verzerrung zugeschrieben werden [20], bei welcher sich aber die Spaltung von g_{\perp} nicht auf der zugehörigen breiten Linie äußert. Das Spektrum des 2-*am*-5-*nipy*-Komplexes (Abb. 1) ist ähnlich, aber die Hyperfeinaufspaltung im senkrechten Teil ist nicht aufgelöst, so daß weder die Bestimmung von g_{\parallel} noch von A_{\parallel} möglich war.

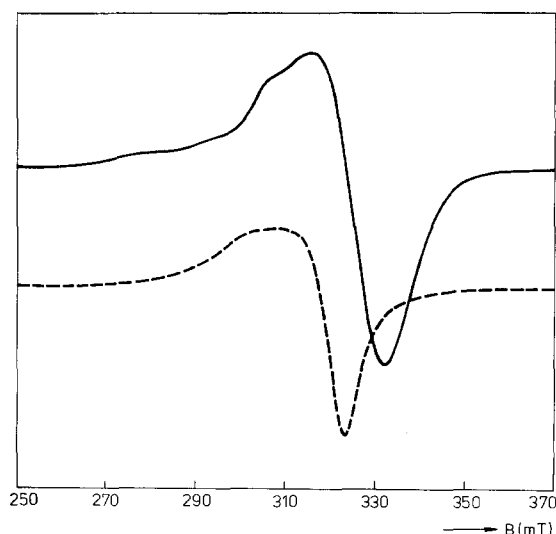


Abb. 1. ESR-Spektren von $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ (4-ampy)₂ (—) und $\text{Cu}[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ (2-am-5-nipy)₂ (---)

References

- [1] Kohout J., Hvastijová M., Gažo J. (1978) *Coord. Chem. Rev.* **27**: 141; Hvastijová M., Kohout J., Gažo J. (1981) *Monatsh. Chem.* **112**: 1143; Kohout J., Hvastijová M., Gažo J., Nádvorník M. (1979) *Inorg. Chim. Acta* **37**: 225 (1979)
- [2] Kohout J., Hvastijová M., Köhler H., Omelka L. (1990) *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **55**: 435
- [3] Kohout J., Hvastijová M., Omelka L. (1985) *Transition Met. Chem. (Weinheim)* **10**: 155
- [4] Hvastijová M., Kohout J., Wusterhausen H., Köhler H. (1984) *Anorg. Allg. Chem.* **510**: 37
- [5] Golub A. M., Köhler H., Skopenko V. V. (eds.) (1986) *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier Amsterdam
- [6] Kohout J., Hvastijová M., Mašlejová A., Gažo J., Omelka L. (1977) *Anorg. Allg. Chem.* **434**: 29
- [7] Nakamoto K. (1978) *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd Ed. Wiley-Interscience, New York; Reedijk J. (1979) *Transition Met. Chem. (Weinheim)* **4**: 335
- [8] Mason S. F. *J. Chem. Soc.* **1958**: 3619; Katritzky A. R., Jones R. A. *J. Chem. Soc.* **1959**: 3674
- [9] Valach F., Dunaj-Jurčo M. (1982) *Acta Crystallogr.* **B38**: 2145
- [10] Hvastijová M., Kohout J., Köhler H., Ondrejovič G. (1988) *Anorg. Allg. Chem.* **566**: 111
- [11] Hathaway B. J., Billing D. E. (1970) *Coord. Chem. Rev.* **5**: 143
- [12] Perrin D. D. (1965) *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*. Butterworths, London
- [13] Lever A. B. P. (1984) *Inorganic Electronic Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam
- [14] Jörgensen C. K. (1962) *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*. Pergamon Press, Oxford
- [15] Mroziński J., Kohout J., Hvastijová M., Köhler H. (1986) *Transition Met. Chem. (Weinheim)* **11**: 481; Kohout J., Mroziński J., Hvastijová M. (1989) *Phys. Chem. (Leipzig)* **270**: 975
- [16] Mroziński J., Kohout J., Hvastijová M.: Publikation in Vorbereitung
- [17] Earnshaw A. (1968) *Introduction to Magnetochemistry*: Academic Press, London
- [18] Hathaway B., Duggan M., Murphy A., Mullane J., Power Ch., Walsh A., Walsh B. (1981) *Coord. Chem. Rev.* **36**: 267

- [19] Plesch G., Friebel C., Švajlenová O., Krátsmár-Šmogrovič J. (1987) *Inorg. Chim. Acta* **129**: 81;
Sivý J., Kettmann V., Krátsmár-Šmogrovič J., Švajlenová O., Friebel C., Plesch G. (1990)
Anorg. Allg. Chem. **583**: 55
- [20] Hitchman M. A. *J. Chem. Soc. A* **1970**: 4

Eingegangen 28. Juli 1991. Revidiert 25. August 1991. Angenommen 27. August 1991