

Verfeinerung der Kristallstruktur des Dirhodanodiamminkupfer(II)-Komplexes

J. GARAJ

*Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava*

*Herrn Prof. Dr. Ing. Mikuláš Gregor, korrespondierendes Mitglied
der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, zum 65. Geburtstag gewidmet*

Die Kristallstruktur von $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ wurde mit der Röntgen-Diffraktionsmethode gelöst und auf Grund der dreidimensionalen Diffraktionsdaten mit der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert.

Das Grundmotiv der Struktur des Dirhodanodiamminkupfer(II)-Komplexes bilden die planaren Einheiten $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. In der Ebene ist das zweiwertige Kupfer mit zwei Ammoniakmolekülen und zwei Stickstoffatomen koordiniert. Die interatomaren Abstände $\text{Cu}-\text{NH}_3$ betragen im Durchschnitt 1,997 Å, die von $\text{Cu}-\text{N} = 1,965$ Å. In einem weiteren Abstand, d. h. bei 3,028 Å, wird die planare Koordination des zentralen Atoms durch zwei Schwefelatome ergänzt.

Die Rhodanogruppen sind an das Kupfer(II) mit dem Schwefelatom und dem Stickstoffatom geknüpft.

Die Verbindung, deren chemische Zusammensetzung mit der Formel $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ gegeben ist, ist in verschiedenen Modifikationen bekannt [1, 2]. Ihre Pulver-Diffraktionsaufnahmen unterscheiden sich vor allem in der relativen Intensität der Diffraktionslinien. Der Übergang einer Modifikation in die andere wurde in Abhängigkeit von den Bedingungen der Bereitung beobachtet (Art des Lösungsmittels, Konzentrationsverhältnisse der Substanzen in der Lösung, Temperatur), ähnlich, wie dies bei α - und β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, bzw. bei α - und β - $\text{CuCl}_2(\text{NH}_3)_2$ der Fall ist [3, 4]. Die vorläufig verfügbaren Daten über die Kristallstruktur einer der Modifikationen des Dirhodanodiamminkupfer(II)-Komplexes, die in kristalliner Phase aus der wäßrigen Lösung gewonnen werden konnte, wurden bereits veröffentlicht [5]. Sie gaben berechtigten Grund zur Annahme, daß die Struktur geordnet ist und keine „Orientation disorder“ aufweist. Einige kristallchemische Fragen dieses Komplexes werden in der Arbeit [6] diskutiert.

Vor einiger Zeit gelangten chinesische Autoren [7] auf Grund experimenteller Diffraktionsdaten zweier Projektionen, im Wesentlichen zu den gleichen Ergebnissen. Aus den erreichbaren Literaturquellen konnten jedoch keine Einzelheiten über die Bereitung und Struktur der Kristalle ermittelt werden, die diesen Autoren als Ausgangspunkt dienten.

Auf Grund der Strukturberechnungen in den Projektionen und in den verall-

gemeinerten Projektionen der Arbeit [5] war es nicht möglich kleine Abweichungen der leichten Atome vom Wert $y = 1/4 b$, bzw. $3/4 b$ auszuschließen. In der Raumgruppe $Pnma$ sind auch kleine Abweichungen von der Spiegeelfläche nicht erlaubt und führen dann zur nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe $Pn2_1a$.

Bei der Verfeinerung der Struktur von $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ aus dreidimensionalen Angaben handelte es sich um die eindeutige Wahl der Symmetrie-Raumgruppe, wie auch um die genauere Bestimmung der interatomaren Abstände und Valenzwinkel. Ein weiterer Faktor, der eine Strukturverfeinerung erforderlich machte, hängt mit der Bestimmung der strukturellen Unterschiede zwischen den Modifikationen, sowie mit der Interpretation des Charakters der Übergangspräparate zusammen.

Vorgang der Strukturverfeinerung

Die Schwärzung der Weissenberg-Aufnahmen wurde mit dem Registrier-Mikrophotometer der Fa. Kohl, und teilweise auch visuell gemessen. Die Intensitäten wurden auf den Polarisationsfaktor von Lorentz korrigiert.

Folgende Gitterkonstanten wurden ermittelt: $a = 13,94 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 6,01 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 8,86 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

In der Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten, $D_{\text{theor}} = 1,912 \text{ g/cm}^3$, $D_{\text{exp}} = 1,911 \text{ g/cm}^3$. Raumgruppe $Pnma$.

Die Koordinaten wurden in vier Zyklen verfeinert, wobei die Methode der kleinsten Quadrate in blockdiagonaler Approximation angewandt wurde und den individuellen isotropen Temperaturschwingungen Rechnung getragen wurde. Der erreichte Faktor R betrug 0,155. Die Koordinaten des symmetrisch unabhängigen Teiles der Atome und deren Standardabweichungen sind, zusammen mit den individuellen isotropen Temperaturfaktoren, in der Tab. 1 enthalten.

Die experimentell ermittelten und die berechneten Strukturfaktoren sind in der Tab. 2 angeführt. Die Strukturverfeinerung wurde durch 532 unabhängige Reflexe erreicht.

Tabelle 1

Die verfeinerten Koordinaten der unabhängigen Atome der $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ -Kristalle in den Fraktionskoordinaten ($\times 10^4$), ihre Standardabweichungen σ ($\times 10^4$) in $\text{\AA}$ und die Charakteristik der isotropen individuellen Faktoren B

Atom	x	σ_x	y	σ_y	z	σ_z	B
Cu 1	179	3	250	0	111	4	1,68
S 1	162	7	750	0	078	8	1,80
S 2	458	7	750	0	116	7	1,56
N 1	310	20	250	0	019	24	1,23
N 2	238	22	250	0	310	23	1,46
N 3	048	22	250	0	198	24	1,35
N 4	383	26	750	0	409	26	2,03
C 1	279	20	250	0	418	22	0,43
C 2	415	24	750	0	286	24	1,08

Tabelle 2

Die beobachteten (F_o) und die berechneten (F_c) Strukturfaktoren ($\times 10$) für
 $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$

h	F_o	F_c	h	F_o	F_c	h	F_o	F_c
$h\ 0\ 0$			11	327	—423	1	313	+230
2	943	—748	14	302	—291	3	113	+20
4	145	—148	$h\ 0\ 4$			5	202	—180
6	1026	+830	0	1054	—1194	6	212	+228
8	1084	—929	1	597	—612	7	532	+455
10	286	—274	2	219	+228	8	330	—309
12	182	+200	3	99	+151	10	64	+73
14	616	—577	4	101	+105	11	167	—163
$h\ 0\ 1$			5	418	+351	12	166	—72
1	504	+433	6	695	—628	$h\ 0\ 9$		
2	518	—394	7	342	—385	1	49	+6
3	1406	—1446	8	530	+473	2	199	+163
4	904	+1030	9	83	+80	3	557	—379
5	386	+351	10	150	+184	4	179	—86
6	264	—166	11	298	+302	5	150	+111
7	439	+274	13	298	—315	6	124	+97
8	415	—327	14	536	+359	8	251	+245
9	406	—330	$h\ 0\ 5$			9	204	—44
10	501	+463	1	86	—99	10	179	—113
11	482	+466	3	1484	+1326	11	269	+620
12	110	—110	4	358	—252	$h\ 0\ 10$		
13	160	+181	5	664	—620	0	648	+511
15	161	—179	7	225	—180	1	179	—185
16	125	+171	8	229	—255	2	134	—86
17	188	+203	9	215	+157	5	171	—150
$h\ 0\ 2$			10	79	—80	6	199	+126
0	398	+441	11	532	—501	7	164	—166
1	1010	—1032	15	178	+122	8	314	—199
2	485	—489	$h\ 0\ 6$			$h\ 1\ 0$		
3	367	—285	0	761	—688	2	930	—952
4	351	—274	1	582	+514	4	574	—465
5	527	+490	2	298	+198	6	672	—649
6	648	+591	4	293	+261	8	393	—263
7	1800	—1559	6	414	—390	10	172	+189
8	189	—197	7	521	+418	14	258	+248
9	93	+152	8	217	+205	16	422	+341
10	77	+60	9	906	+887	$h\ 1\ 1$		
11	298	+275	12	122	+128	0	331	—303
12	77	+46	13	241	+215	1	357	—347
13	388	—359	14	94	+110	2	788	+845
15	335	+380	15	154	—175	3	145	+121
17	123	+158	$h\ 0\ 7$			4	413	—321
$h\ 0\ 3$			1	295	+343	5	637	+566
1	275	—234	2	247	+276	6	337	—266
2	538	—583	4	923	—761	7	294	—219
3	632	+596	8	147	+97	8	319	+255
4	1237	+1171	9	146	+138	9	596	+602
5	243	—252	10	621	—516	10	115	—135
6	171	+169	12	354	+268	11	188	—153
8	340	—356	$h\ 0\ 8$			12	77	—156
9	213	+212	0	329	+236	13	324	—240
10	938	+865				14	297	+138

Tabelle 2 — Fortsetzung

h	F_o	F_c	h	F_o	F_c	h	F_o	F_c
15	306	+291	7	201	—65	h 1 10		
16	255	—219	9	320	—293	1	407	+395
17	329	—314	12	377	+296	2	341	—363
h 1 2			13	322	+275	3	234	+243
1	702	—598	15	208	—206	5	299	+280
2	555	+440	h 1 6			h 1 11		
3	213	+29	1	500	+484	0	274	+252
4	132	—112	2	197	+131	1	170	+74
5	745	—799	3	430	—451	2	318	+288
6	375	+215	5	440	+442	3	164	—67
7	369	+336	6	129	+100	4	150	+134
9	603	+525	7	102	—97	h 2 0		
12	86	—128	9	466	—380	2	510	+605
13	453	+448	10	95	—109	4	85	+130
14	150	+127	11	273	+214	6	738	—731
15	170	+119	12	356	+302	8	693	+819
17	222	+169	13	208	—146	10	192	+253
h 1 3			14	276	—224	12	135	—178
0	144	+133	15	217	—183	14	469	+525
1	100	+163	h 1 7			h 2 1		
2	765	+736	0	144	+2	1	256	—341
3	202	+150	1	345	—307	2	212	+354
5	404	—398	3	461	—428	3	1149	+1167
6	321	—250	3	389	+307	4	879	—851
7	179	+209	4	255	—173	5	220	—324
8	454	+398	5	433	+318	6	95	+131
9	296	—257	6	406	+342	7	222	—234
10	590	—535	7	126	—147	8	239	+280
11	95	—103	8	234	—214	9	201	+295
12	383	—258	10	332	+263	10	299	—416
13	120	+147	11	248	+139	11	297	—421
16	204	—108	12	349	+268	13	103	—174
h 1 4			h 1 8			15	111	+165
1	208	+108	1	136	+102	16	110	—159
2	775	+697	2	476	—390	h 2 2		
4	387	—428	4	264	+264	0	369	—357
5	156	—159	5	376	+327	1	821	+879
6	515	+515	6	294	—205	2	423	+374
7	405	+308	7	252	—155	3	194	+212
8	435	+375	8	445	—315	4	165	+218
9	223	—174	9	202	—122	5	435	—422
10	298	—262	10	219	+183	6	465	—493
12	379	+384	h 1 9			7	1336	+1350
14	276	—227	1	489	—381	8	145	—173
16	276	—265	2	134	+71	9	112	—127
h 1 5			3	251	+152	11	240	—249
0	252	+277	4	399	—264	13	275	+326
1	282	+239	5	465	+355	15	294	—352
2	352	—268	6	286	—214	h 2 3		
3	556	—425	7	168	—141	1	123	+183
4	369	—275	9	392	+274			
6	304	+255						

Tabelle 2 — Fortsetzung

h	F_o	F_c	h	F_o	F_c	h	F_o	F_c
2	435	+513	$h\ 2\ 8$			7	267	—265
3	454	—507	0	129	—212	9	530	—407
4	1136	—1007	1	217	—207	13	332	—379
5	153	+220	5	160	+166	14	123	—110
6	107	+147	6	190	—207	15	99	—102
8	258	+314	7	391	—418	$h\ 3\ 3$		
9	127	—182	8	204	+284	1	119	—150
10	629	—781	11	97	+151	2	510	—539
11	293	+385	$h\ 2\ 9$			3	107	—71
12	202	+228	2	121	—150	5	364	+313
14	249	+268	3	389	+346	6	215	+183
$h\ 2\ 4$			4	56	+78	7	122	—155
0	882	+1032	5	111	—98	8	276	—301
1	439	+520	6	39	—88	9	227	+212
2	149	—203	8	136	—222	10	536	+449
3	200	—117	$h\ 2\ 10$			12	201	+213
4	71	—87	0	450	—473	$h\ 3\ 4$		
5	280	—311	1	101	+172	1	102	—64
6	553	+557	5	126	+141	2	536	—527
7	261	+347	$h\ 3\ 0$			4	285	+314
8	433	—427	2	718	+650	5	137	+118
10	135	—172	4	344	+214	6	505	—419
11	205	—278	6	474	+505	7	293	—254
13	214	+291	8	287	+213	8	405	—316
14	276	—362	10	147	—151	9	173	+151
$h\ 2\ 5$			12	258	+301	10	213	+208
3	1037	—1162	14	126	—213	12	308	—321
4	182	+222	16	269	—290	14	191	+199
5	529	+550	$h\ 3\ 1$			$h\ 3\ 5$		
7	197	+163	0	199	+248	0	194	—212
8	204	+235	1	251	+279	1	149	—175
9	184	—140	2	708	—561	2	235	+216
11	391	+455	3	108	—122	3	386	+337
$h\ 2\ 6$			4	214	+174	4	269	+224
0	532	+619	5	428	—410	5	480	+395
1	395	—457	6	211	+210	6	239	—211
2	123	—180	7	167	+158	7	144	+99
4	225	—229	8	240	—195	9	201	+242
6	342	+353	9	543	—581	12	255	—254
7	347	—379	11	99	+124	13	189	—234
8	135	—187	12	142	+125	14	82	+48
12	109	—119	13	161	+200	$h\ 3\ 6$		
13	149	—198	14	122	—111	1	440	—400
$h\ 2\ 7$			15	228	—248	3	389	+351
1	286	+313	16	208	+186	5	386	—355
2	203	—242	$h\ 3\ 2$			6	65	—83
4	640	+688	1	340	+440	9	356	+318
9	603	—127	2	260	—240	10	133	+93
10	424	+475	5	558	+592	11	208	—178
12	207	—248	6	173	—136	12	232	—262
						13	177	+124

Tabelle 2 — Fortsetzung

<i>h</i>	<i>F</i> _o	<i>F</i> _c	<i>h</i>	<i>F</i> _o	<i>F</i> _c	<i>h</i>	<i>F</i> _o	<i>F</i> _c
<i>h</i> 3 7			4	592	+577	4	111	—160
1	305	+257	5	343	+246	5	454	—405
2	410	+356	7	114	+165	7	114	—125
3	291	—257	8	238	—197	8	131	—192
4	179	+143	9	246	—210	9	125	+94
5	330	—269	10	351	+311	11	395	—347
6	323	—276	11	295	+315	<i>h</i> 4 6		
7	119	+122	<i>h</i> 4 2			0	543	—470
8	166	+171	0	185	+240	1	376	+335
10	255	—226	2	212	—227	2	159	+138
11	124	—115	3	101	—141	4	172	+163
<i>h</i> 3 8			4	83	—132	6	337	—265
2	409	+327	5	316	+288	7	330	+285
4	222	—216	6	317	+337	8	155	+142
6	242	+175	7	1038	—961	9	85	—64
7	152	+134	8	112	—124	10	75	+67
8	316	+267	11	196	+190	11	55	—42
9	132	+100	13	236	—250	<i>h</i> 4 7		
10	161	+151	<i>h</i> 4 1			1	259	—248
<i>h</i> 3 9			1	80	—98	2	200	+184
1	401	+319	2	431	—371	3	110	+101
2	119	—57	3	368	+348	4	352	—524
3	151	—128	4	752	+710	8	108	+64
4	319	—229	5	101	—148	9	66	+98
5	354	—300	6	95	+127	10	360	—375
6	188	+186	8	247	—229	<i>h</i> 4 8		
<i>h</i> 3 10			9	159	+126	0	147	+156
1	253	+196	10	496	+599	1	178	+150
2	226	+205	11	229	—298	5	158	—130
3	174	—137	12	149	—177	6	195	+161
<i>h</i> 4 0			14	170	—213	7	359	+330
2	514	—376	<i>h</i> 4 4			<i>h</i> 4 9		
4	112	—88	0	761	—735	2	117	+118
6	547	+526	1	393	—361	3	326	—267
8	563	—595	2	154	+135	4	69	—58
10	174	—203	5	255	+232	5	53	+69
12	132	+128	6	507	—405	8	216	+190
14	364	—404	7	247	—262	0	2012	+1743
<i>h</i> 4 1			8	361	+320	<i>h</i> 5 0		
1	131	+201	10	108	+144	2	378	—375
2	199	+250	11	151	+219	4	168	—146
3	878	—775	13	161	—236	6	290	—343
			<i>h</i> 4 5			10	174	—213
			3	916	+840			

Die Verfeinerung der Atomkoordinaten und der Temperaturfaktoren mit der Methode der kleinsten Quadrate, sowie die Berechnungen der interatomaren Abstände und der Valenzwinkel wurden auf der Rechenmaschine Elliott 803 B, mit Hilfe der Programme der Fa. Monsanto, Zürich, durchgeführt [9].

Diskussion

Die Struktur des Dirhodanodiamminkupfer(II)-Komplexes besteht aus unendlichen Ketten. Die Grundglieder der Ketten sind planare Gebilde der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Diese sind gegenseitig so orientiert, daß der Raum maximal effektiv genutzt wird (Abb. 1). In der Ebene (0 1 0) befinden sich die planaren Gebilde in einem Abstand, der den van der Waals-Halbmessern entspricht. Die längeren Achsen der benachbarten Figuren schneiden einander in einem Winkel von ungefähr 52° . In Richtung der y -Achse werden die Schichten mit schwächeren Cu—S Bindungen über die eine Hälfte der Rhodanogruppen verknüpft. Der interatomare Abstand Cu—S beträgt $3,028 \text{ \AA}$. Die Übereinanderlagerung der Schichten kann durch das Symbol $ABAB$ ausgedrückt werden. Die Atome der oberen Schicht befinden sich über den Lücken der unteren Schicht. Eine Ausnahme bilden nur die Atome des Schwefels, die sich an das Cu(II) knüpfen. Doch auch diese sind aus der Verbindungslinie, die durch die Kupferatome hindurchgeht, verschoben. Der Winkel, den das Cu(II) mit den zwei übereinanderliegenden Schwefelatomen bildet, beträgt $165,8^\circ$.

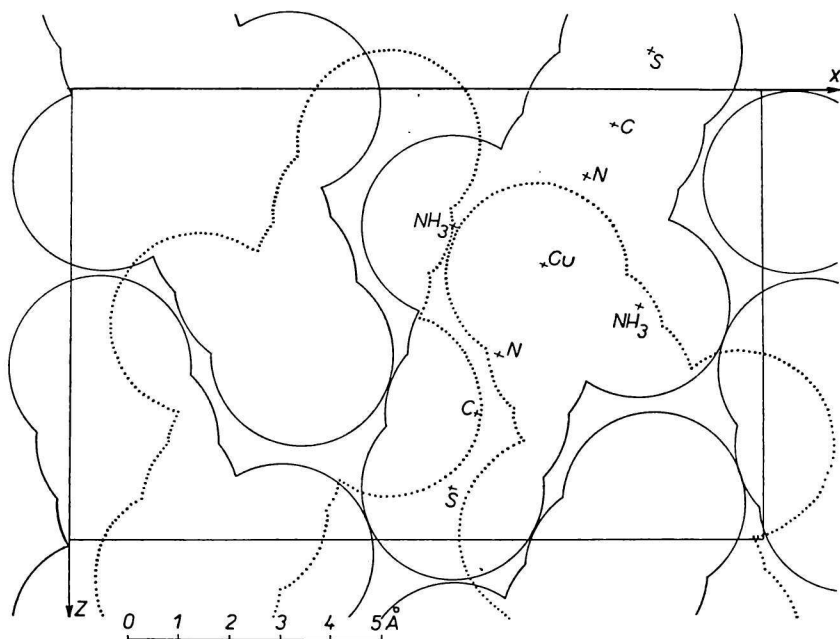


Abb. 1. Gedrängte Anordnung der Moleküle in der Projektionsebene (0 1 0). Als Basis dienten van der Waals-Halbmesser. Die punktierte Zeichnung stellt die zweite Schicht dar.

Die wichtigsten interatomaren Abstände, sowie ihre Standardabweichungen wurden in Tab. 3, die wichtigsten Valenzwinkel mit ihren Standardabweichungen in Tab. 4 zusammengefaßt.

Der Dirhodanodiamminkupfer(II)-Komplex hat ein sehr ähnliches Strukturmotiv, wie die $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ -Kristalle [8]. Die Funktion der Azidogruppen in diesen Kristallen steht der Funktion der Rhodanidgruppen in den untersuchten Kristallen sehr nahe, indem sie ebenfalls planare $\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{NH}_3)_2$ -Moleküle mit schwächeren chemischen Bindungen in unendliche Ketten verknüpfen.

Das zweiwertige Kupfer in den $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ -Kristallen wird durch vier Stickstoffatome koordiniert (Tab. 3, Abb. 2). Die interatomaren Abstände $\text{Cu}-\text{N}$ entsprechen den Längen der kovalenten chemischen Bindungen. Den kürzesten interatomaren Abstand Kupfer—Stickstoff (1,951 Å) bildet das Stickstoffatom der Rhodanogruppe, während den weitesten Abstand $\text{Cu}-\text{N}$ (2,008 Å) das zentrale Atom mit dem Ammoniakmolekül bildet [9]. Die kürzeren interatomaren Abstände zwischen dem zentralen Atom und den Stickstoff-Liganden in der Ebene entsprechen ungefähr der Lage der Liganden in der spektrophotometrischen Reihe.

Die quadratisch-planare Koordination von Kupfer(II) wird in einem weiteren

Tabelle 3

Die interatomaren Abstände d (in Å) für $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ mit ihren Standardabweichungen σ (in Å)

Atome	d	σ
Cu—S 1	3,028	0,007
Cu—N 1	2,008	0,018
Cu—N 2	1,951	0,019
Cu—N 3	1,980	0,019
Cu—N 4	1,987	0,021
S 2—C 2	1,621	0,021
N 8—C 2	1,179	0,029
N 2—C 1	1,115	0,025
S 3—C 1	1,642	0,019
S 1—N 1	3,688	0,019
S 1—N 2	3,794	0,020
S 1—N 3	3,561	0,020
S 1—N 4	3,416	0,022
N 1—N 2	2,774	0,026
N 1—N 4	2,868	0,028
N 2—N 3	2,828	0,026
N 3—N 4	2,738	0,028

Tabelle 4

Die wichtigsten Valenzwinkel der Struktur von $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Die Standardabweichungen sind in der letzten Kolonne angeführt

Atome	Valenzwinkel	σ
S 1—Cu —N 1	91,9	0,5
S 1—Cu —N 2	96,9	0,6
S 1—Cu —N 3	88,0	0,6
S 1—Cu —N 4	83,1	0,6
S 1—Cu —S 4	165,8	0,2
N 1—Cu —N 2	88,9	0,8
N 1—Cu —N 3	179,0	0,8
N 1—Cu —N 4	93,5	0,9
N 2—Cu —N 4	182,8	0,9
N 3—Cu —N 4	85,5	0,8
N 5—C 2—S 2	179,9	1,9
N 2—C 1—S 3	179,4	1,8
Cu 2—S 3—C 1	92,5	0,7
Cu 2—N 5—C 2	176,1	1,9

Abstand von zwei Schwefelatomen (Abb. 2) zu einer deformierten oktaedrischen Konfiguration ergänzt. Diese Art Koordination des zentralen Atoms findet sich in allen Kupfer(II)-Rhodanokomplexen deren Kristallstruktur bekannt ist, wieder [10–15]. Der Überschuß an Stickstoffatomen mit der Fähigkeit zweiwertiges Kupfer zu koordinieren führt nicht zur Substitution der Schwefelatome auf der längeren Koordinate [10, 13, 15]. Das zweiwertige Kupfer unterscheidet sich in dieser Hinsicht wesentlich von den Rhodanokobalt(II)- und Nickel(II)-Komplexen der gleichen Zusammensetzung, in denen sich — wo das nur irgend möglich ist — eine homogene Koordinationssphäre um die zentralen Atome bildet. Während in den Strukturen von $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ und $\text{NiPy}_2(\text{SCN})_2$ (Py = Pyridin) die Koordination von Co(II) und Ni(II) gleich ist wie in den Kupfer(II)-Komplexen gleicher Zusammensetzung, kommt es in Komplexen mit einer größeren Anzahl stickstoffhaltiger Liganden zur Umdrehung der Rhodanogruppen, so daß diese mit dem Nickel(II) - bzw. Kobalt(II)-Atom über die Stickstoffatome verknüpft sind. (Siehe auch [16].) Als Beispiele seien die Komplexe $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_3$ [17], $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_4$ [18], $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Py}_4$ [19], $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{en}_2$ (wo en Ethylendiamin ist) [20], $\text{Co}(\text{NCS})_2\text{Py}_4$ angeführt. In der Struktur von $\text{Ni}(\text{NCS})_2 \cdot (\text{NH}_3)_3$ ist das Nickel(II)-Atom mit fünf Stickstoffatomen koordiniert, die sechste Stelle in der inneren Koordinationssphäre nimmt das Schwefelatom ein. In den übrigen oben angeführten Komplexverbindungen von Ni(II) und Co(II), in denen genügend Stickstoffatome zur Bildung einer homogenen oktaedrischen Koordination des zentralen Atoms vorhanden sind, kommt es zur Bildung solcher Koordination.

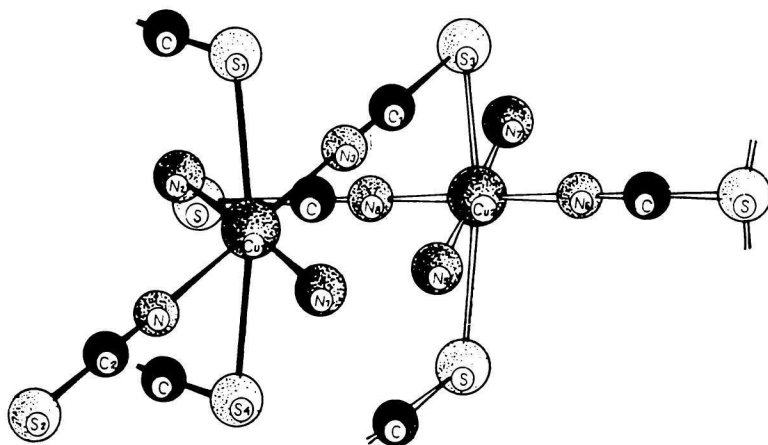


Abb. 2. Die Koordination des zweiwertigen Kupfers und die Art der Verknüpfung der Oktaeder im Dirhodaodiamminkupfer(II)-Komplex.

Auf Grund der bis nun bekannten Strukturdaten kann man die Regel aufstellen, wonach die heterogene Koordinationssphäre, die von vier Stickstoffatomen und zwei Schwefelatomen — unter Bildung eines stark deformierten Oktaeders — gebildet wird, für Rhodanokupfer(II)-Komplexe die stabilste und bisher einzig bekannte Koordinationssphäre des zweiwertigen Kupfers ist. Die Tatsache, daß in der Literatur nur Angaben über solche feste Rhodanokupfer(II)-Verbindungen gebracht werden, in denen außer der SCN-Gruppe auch stickstoffhaltige Liganden vorkommen, dürfte nicht ohne Interesse sein. Analogien zu $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [21], $\text{K}_2\text{Co}(\text{SCN})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [22], $\text{Na}_4\text{Ni}(\text{NCS})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [23] sind für Kupfer(II) nicht bekannt. Die planare Koordination des zweiwertigen Kupfers mit den Stickstoffatomen in der Ebene stabilisiert die Oxydationsstufe Cu^{2+} .

Wie schon vorher erwähnt wurde, sind manche Strukturangaben der Kristalle von $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ in der Literatur [7] zu finden. Die dort angeführten Ergebnisse stimmen im Wesentlichen mit unseren schon früher veröffentlichten [5, 6], so wie mit den gegenwärtigen, verfeinerten Strukturdaten überein. (Unter der Voraussetzung, daß manche Ungenauigkeiten in den interatomaren Abständen auf Druckfehler zurückzuführen sind, die bei Übernahme der Resultate [7] aus der ursprünglichen Literatur [24] entstanden.)

Durch eingehende Überprüfung der Bedingungen bei der Bereitung sowie der Beständigkeit des kristallinen Dirhodanodiamminkupfer(II)-Komplexes wurde festgestellt, daß es zu spontanen strukturellen Veränderungen der Verbindung mit der Zeit kommt, ohne daß die Zusammensetzung des Komplexes ebenfalls eine Veränderung erfährt. Bei den Aufnahmen hat man diesem Umstand nicht Rechnung getragen und es ist daher anzunehmen, daß die angeführten experimentellen Daten einer isomerisch reinen Modifikation nicht entsprechen. Es ist auch wahrscheinlich, daß der höhere Faktor R mit diesem Umstand im Zusammenhang steht.

Auch an dieser Stelle danke ich der Fa. Monsanto Research, Zürich, für die zur Verfügung gestellten Struktur-Programme für den Rechenapparat Elliott 803 B.

VYPRESNENIE KRYŠTÁLOVEJ ŠTRUKTÚRY DIRODANO-DIAMOMEĎNATÉHO KOMPLEXU

J. Garaj

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava

Kryštalová štruktúra dirodano-diamomednatého komplexu sa vyriešila röntgenovou difrakčnou metódou a vypresnila sa metódou najmenších štvorcov na základe trojrozmerných difrakčných údajov. Faktor hodnovernosti $R = 0,155$.

Kryštály majú symetriu $Pnma$. Mriežkové konštanty sú: $a = 13,94 \text{ \AA}$, $b = 6,01 \text{ \AA}$, $c = 8,86 \text{ \AA}$. V základnej bunke sú štyri vzorcové jednotky.

Základným štruktúrnym motívom dirodano-diamomednatého komplexu sú planárne jednotky $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. V rovine je dvojnásobná med koordinovaná dvoma molekulami amoniaku a dvoma atómami dusíka rodanoskupín. Priemerné medziatómové vzdialenosti $\text{Cu}-\text{NH}_3$ sú $1,997 \text{ \AA}$, kým väzby $\text{Cu}-\text{N}$ majú dĺžku $1,965 \text{ \AA}$. Na dlhších vzdialenostiach planárnu koordináciu centrálnemu atómu dopĺňajú dva atómy síry vo vzdialenostiach $3,028 \text{ \AA}$.

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДИРОДАНОДИАММИНКОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Я. Гарай

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Методом дифракции рентгеновских лучей была решена кристаллическая структура дироданодиаминокмплеса двухвалентной меди и уточнена методом наименьших квадратов на основе трехмерных дифракционных данных. Фактор расхождимости $R = 0,155$.

Кристаллы имеют $Pnma$ симметрию и следующие параметры основной решетки: $a = 13,94 \text{ \AA}$, $b = 6,01 \text{ \AA}$, $c = 8,86 \text{ \AA}$. Основная ячейка содержит 4 формульные единицы.

Основным структурным мотивом дироданодиаминокмплеса двухвалентной меди являются планарные единицы $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. В плоскости двухвалентная медь координирована двумя молекулами аммиака и двумя атомами азота роданогрупп. Средние межатомные расстояния $\text{Cu}-\text{NH}_3$ равны $1,997 \text{ \AA}$, в то время, как $\text{Cu}-\text{N}$ связи имеют длину $1,965 \text{ \AA}$. На более удаленном расстоянии планарную координацию центрального атома дополняют два атома серы на расстоянии $3,028 \text{ \AA}$.

Preložila T. Dillingerová

LITERATUR

1. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 13 (1965).
2. Langfelderová H., Kabešová M., Garaj J., Gažo J., *Z. Chem.* **6**, 32 (1966).
3. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* **13**, 5 (1959).
4. Serátor M., Gažo J., *Sborník Chemickéj fakulty SVŠT*, 47. Bratislava 1960.
5. Garaj J., *Chem. zvesti* **17**, 488 (1963).
6. Garaj J., *Ž. strukt. chim.* **7**, 727 (1966).
7. Chuan-Cein-Lin, Čen Juan-Čžu, *Ref. ž. chim.* **8B**, 384 (1966).
8. Brosset C., Ingela A., *Nature* **202**, 1210 (1964).
9. Daly J. J., Stephens F. S., Wheatley P. J., Unveröffentlichte Resultate.
10. Poraj-Košic M. A., *Ž. strukt. chim.* **4**, 584 (1963).
11. Poraj-Košic M. A., Tiščenko G. N., *Kristallografiya* **4**, 240 (1959).
12. Korczynski A., *Theory and Structure of Complex Compounds* (Editor: B. Jeżowska-Trzebiatowska), 405. Pergamon Press, Oxford — Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1964.

13. Brown B. W., Lingafelter E. C., *Acta Cryst.* **17**, 252 (1964).
14. Garaj J., Unveröffentlichte Resultate.
15. Scouloudi H., *Acta Cryst.* **6**, 651 (1953).
16. Poraj-Košic M. A., *Ž. strukt. chim.* **4**, 584 (1963).
17. Poraj-Košic M. A., Juchno E. K., Ancyškina A. S., Dikareva E., *Kristallografija* **2**, 366 (1957).
18. Juchno E. K., Poraj-Košic M. A., *Kristallografija* **2**, 239 (1957).
19. Ancyškina A. S., Poraj-Košic M. A., *Kristallografija* **3**, 684 (1958).
20. Brown B. W., Lingafelter F. C., *Acta Cryst.* **16**, 753 (1963).
21. Zvonkova Z. V., Ždanov G. S., *Ž. fiz. chim.* **24**, 1345 (1950).
22. Ždanov G. S., *Ž. fiz. chim.* **27**, 106 (1953).
23. Nyholm R. S., *Progress in Stereochemistry*, Vol. I (Editors: W. Klyne, P. B. D. de la Mare). Butterworths, London 1954.
24. Chuan Cein-Lin, Čen Juan-Čžu, *Scientia Sinica* **14**, 924 (1965).

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juni 1967

Adresse des Autors:

Doc. Ing. Ján Garaj, CSc., Katedra anorganickéj chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.