

Complexes métalliques de l'acide rubéanique. I.

Synthèse, structure moléculaire et cristalline d'un rubéanate de cuivre(I):



Alain Mosset, Mostafa Abboudi et Jean Galy

Laboratoire de Chimie de Coordination du CNRS associé à l'Université Paul Sabatier,
205 route de Narbonne, F-31400 Toulouse, France

Reçu le 1 juin 1982

Dithiooxamide / Copper(I) complex / Crystal structure

Abstract. $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,45}$ crystallizes in the orthorhombic system, space group $Ccca$. The cell parameters are: $a = 14.528(3) \text{ \AA}$, $b = 22.686(4) \text{ \AA}$, $c = 13.503(3) \text{ \AA}$. The crystal structure has been determined using X-ray single crystal techniques and refined by full-matrix least-squares calculations to $R = 0.051$. The structure is polymeric and consists in double helical chains $\dots \text{Cu SC}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NH}_2)\text{S Cu} \dots$, wrapped round the $[0 \ 1/4 \ z]$ axis. In these chains, the rubeanic acid acts as a bidentate ligand through the two S atoms. The connections between the chains are ensured by a third ligand, showing the same coordination scheme. The metal atom Cu(I) is surrounded by three S atoms and one Cl atom, achieving a near perfect tetrahedron.

Introduction

Les complexes métalliques de l'acide rubéanique présentent à la fois des propriétés semiconductrices et un comportement magnétique remarquable. De nombreuses études (Barcelo, 1958; Kanekar et Casey, 1969; Ray et Sathyanarayana, 1974; Miernik et Kedzia, 1978), portant en particulier sur les rubéanates de cuivre et de nickel, ont été effectuées dans le but de corrélérer propriétés physiques et données structurales. Ces composés étaient préparés à l'état de poudres amorphes ou mal cristallisées. Les études spectroscopiques, conduites par divers auteurs, les ont amenés à formuler divers schémas de coordination. A ce jour, ces hypothèses concernant le mode de coordination de l'acide rubéanique non substitué n'avaient pu être dûment établies par des études de diffraction des rayons X sur monocristal.

Dans le cadre de recherches menées sur les chaînes biméalliques ordonnées (Maury, Gleizes et Galy, 1980), la synthèse de complexes biméalliques de l'acide rubéanique, analogues aux composés obtenus avec le ligand dithiooxalate (Gleizes et Verdagner, 1981), a été tentée. Ces essais ont permis, dans un premier temps, l'obtention de monocristaux d'un rubéanate de cuivre(I) original dont nous rapportons ici la synthèse et la détermination de sa structure cristalline.

Synthèse — Analyse chimique

Des monocristaux de $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,45}$ ont été obtenus à partir d'une solution méthanolique de chlorure de nickel(II), de chlorure de cuivre(II) et d'acide rubéanique (rapport molaire 1/1/2; concentration de l'acide: 10^{-2} M). Une fraction importante des complexes métalliques précipite immédiatement. Après filtration, la solution est évaporée à 4°C . De petits monocristaux en forme de plaquettes (dimension maximale 0,5 mm) se déposent au bout de quelques jours. Ces cristaux, de couleur orangée en lumière transmise, présentent un lustre métallique en lumière réfléchi.

Il faut noter que:

1. Les cristaux du composé isolé ne comportent pas de nickel, comme le révèle une analyse qualitative par la méthode EDAX sur les monocristaux, notamment celui ayant servi à l'étude structurale complète.

2. Des essais de synthèse, menés dans des conditions identiques à celles décrites mais en l'absence de chlorure de nickel, donnent un produit très mal cristallisé.

3. Le même composé est obtenu, sous forme de monocristaux, au cours de synthèses où le chlorure de nickel est remplacé par un autre chlorure (Manganèse, Vanadyle, Aluminium).

Ces remarques laissent à penser que la cristallisation du rubéanate de cuivre est initiée par la présence dans la solution du chlorure (ou du complexe?) d'un second métal.

L'analyse chimique des monocristaux conduit à la formule $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,45}$ (% trouvés: Cu = 22,94; Cl = 12,25; S = 33,64; C = 13,06; N = 14,76; H = 2,29. % calculés: Cu = 22,39; Cl = 12,49; S = 33,89; C = 12,70; N = 14,81; H = 2,31).

Cette formule, où le ligand apparaît sous forme neutre, implique que le métal se trouve au degré d'oxydation +1. Cette hypothèse est confortée par la mesure de la susceptibilité magnétique montrant que le complexe est diamagnétique. Par ailleurs, l'étude RPE, effectuée sur un agrégat de monocristaux, ne révèle pas de signal attribuable au cuivre(II).

La réaction de complexation entre le cuivre et l'acide rubéanique s'est donc accompagnée d'une réaction d'oxydo-réduction. Ce phénomène est connu; il a été étudié également avec les ligands contenant les groupements

$\equiv\text{PS}$ ou $\equiv\text{CS}$ (Ainscough et Brodie, 1978). En particulier, le ligand thioacétamide produit le même type de réaction avec $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ (Iyengar, Sathyanarayana et Patel, 1972). Toutefois, dans la plupart des cas, la nature de l'agent réducteur, solvant ou ligand soufré, n'a pu être établie.

La réaction de complexation entre $\text{CuCl}_2, 2\text{H}_2\text{O}$ et l'acide rubéanique, en milieu alcoolique, a été plusieurs fois décrite dans la littérature (Ray et Sathyanarayana, 1974; Mahapatra, Panda, Mishra et Pujari, 1981; Menabue, Pellacani et Peyronel, 1974). Mais, à notre connaissance, jamais cette réaction d'oxydo-réduction n'avait été signalée, ce fait étant probablement lié à une cinétique d'oxydo-réduction assez lente.

La réaction de complexation précède très probablement la réaction d'oxydo-réduction. Une telle succession se rencontre pour les complexes du cuivre avec les dithiophosphanes; dans certaines conditions de synthèse, un composé cuivrique intermédiaire est mis en évidence (Troy, 1981).

Etude du cristal — Détermination et affinement de la structure

La masse volumique, mesurée par la méthode de flottation dans un mélange de 1,1,2,2 tétrabromoéthane et de tétrachlorure de carbone est égale à $1,66(3)\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. L'étude cristallographique sur chambre de précession, en utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$, révèle une maille orthorhombique, groupe spatial *Ccca*; les paramètres approchés sont: $a = 14,5\text{Å}$; $b = 22,7\text{Å}$; $c = 13,5\text{Å}$. Ces valeurs, associées à la densité mesurée, indiquent la présence de 16 unités formulaires $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,45}$ par maille élémentaire.

Une plaquette monocristalline, de dimensions $0,3 \times 0,2 \times 0,075\text{mm}$, a été montée sur un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4. 25 réflexions hkl, choisies pour leur répartition spatiale régulière, ont servi de base à un affinement par moindres carrés des paramètres réticulaires (Tableau 1). Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont détaillées dans le Tableau 1.

Tous les calculs ont été effectués sur ordinateur CII Iris 80. Outre quelques programmes locaux, les programmes utilisés sont des versions du programme NUCLS de Ibers et Doedens, du programme Fourier de Zalkin, du programme ORFFE de Busing, Martin et Lévy (1964) et du programme ORTEP de Johnson (1965).

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd et affinée par moindres carrés en inversant la totalité des équations normales. Les facteurs de diffusion sont ceux proposés par Cromer et Waber (1974); ceux du cuivre, du chlore et du soufre sont corrigés des parties réelle et imaginaire de la diffusion anormale.

La déconvolution de la fonction de Patterson permet de localiser les atomes de cuivre, de soufre et de chlore. Après affinement des positions

Tableau 1

1. Données physiques et cristallographiques:

formule: $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,45}$ masse moléculaire: 283,8
 système cristallin: orthorhombique groupe spatial: $Ccca$ (2^{nd} setting)
 $a = 14,528(3) \text{ \AA}$ $\rho_{\text{exp}} = 1,66(3) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $V = 4450 \text{ \AA}^3$
 $b = 22,686(4) \text{ \AA}$ $\rho_x = 1,69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $Z = 16$
 $c = 13,503(3) \text{ \AA}$
 coefficient d'absorption: $\mu_{(\text{Mo})} = 27,54 \text{ cm}^{-1}$
 morphologie: Plaquette $0,3 \times 0,2 \times 0,075 \text{ mm}$

2. Conditions d'enregistrement:

température: 293°K
 radiation: $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0,71069 \text{ \AA}$
 monochromatisation: cristal de graphite orienté
 distance cristal-détecteur: 207 mm
 fenêtre du détecteur: hauteur = 4 mm largeur = 3 mm
 angle de «take-off»: $3,5^\circ$
 mode de balayage: $\theta - 2\theta$
 angle de Bragg maximum: 30°
 amplitude de balayage: $\Delta\theta = \Delta\theta_0 + Bt\theta$; $\Delta\theta_0^* = 0,90$; $B^* = 0,35$
 valeurs déterminant la vitesse de balayage:
 SIGPRE* = 0,60 SIGMA* = 0,018 VPRE* = $6^\circ/\text{mm}$ TMAX* = 120 s
 contrôles: - d'intensité - d'orientation
 réflexion choisies: $4\ 6\ 2$; $6\ 2\ 1$; $6\ 0\ 6$ $8\ 0\ 0$; $0\ 16\ 0$; $0\ 0\ 8$
 périodicité: 3600 s 200 réflexions

3. Conditions d'affinement:

nombre de réflexions pour affinement des paramètres réticulaires: 25
 nombre de réflexions enregistrées: 3718
 nombre de réflexions indépendantes: 3577
 nombre de réflexions utilisées: 751 [$I > 3\sigma(I)$]
 nombre de variables affinées: 105
 facteurs de reliabilité: $R = \Sigma |k F_o - |F_c|| / \Sigma k F_o$

Toutes les grandeurs marquées d'un astérisque ont été définies dans la publication: A. Mosset, J. J. Bonnet et J. Galy, 1977.

atomiques de ces atomes, une série de Fourier différence permet de repérer la position de deux des trois molécules d'acide rubéanique cristallographiquement indépendantes. Le facteur de convergence R est alors égal à 0,158.

Après localisation du troisième ligand sur une seconde série de Fourier différence et affinement anisotrope de la totalité de atomes, il s'abaisse à $R = 0,060$. Il est alors possible de repérer les molécules d'eau de cristallisation et les atomes d'hydrogène des groupes $-\text{NH}_2$. Ceux-ci sont introduits dans l'affinement en tant que contribution fixe. Il n'a pas été possible d'affiner les multiplicités des molécules d'eau; elles ont donc été maintenues fixes et égales aux valeurs calculées d'après la dernière série de Fourier. Le facteur de convergence final est $R = 0,051$.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs de température pour les atomes de $\text{CuCl}(\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_4)_{1,5}(\text{H}_2\text{O})_{0,45}$. Les écarts standard, indiqués entre parenthèses affectent les derniers chiffres, dans ce tableau et les suivants. Le facteur de température anisotrope est de la forme: $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$. Les valeurs dans ce tableau sont les composantes du facteur de température $\times 10^3$.

Atome	x	y	z	β_{11} ou β_{22} ou β_{33} (\AA^2)	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cu	0,6326(2)	0,15749(10)	0,4944(2)	4,7(1)	0,24(9)	0,4(2)	0,7(1)
Cl	0,4968(4)	0,1092(2)	0,4293(3)	4,4(2)	-0,1(2)	0,2(3)	0,4(2)
S(1)	0,6201(4)	0,1708(3)	0,6594(4)	4,9(3)	-1,0(3)	0,8(3)	0,5(2)
S(2)	0,6561(4)	0,2414(2)	0,4069(3)	6,8(3)	-0,5(2)	-1,2(3)	0,6(2)
S(3)	0,7514(4)	0,0933(3)	0,4701(6)	4,0(3)	1,3(4)	1,3(4)	0,7(3)
N(1)	0,442(1)	0,169(1)	0,636(1)	5(1)	1,3(9)	-0,3(9)	-1,6(9)
N(2)	0,620(1)	0,1743(7)	0,255(1)	10(1)	-1,6(7)	-1(1)	0,0(5)
N(3)	0,631(1)	0,0102(6)	0,513(2)	4(1)	0,6(7)	2(2)	3(1)
C(1)	0,511(2)	0,169(1)	0,695(1)	6(1)	3(1)	0(1)	-0,8(7)
C(2)	0,636(1)	0,2257(7)	0,288(1)	2,0(9)	-0,4(6)	-0,1(9)	0,7(5)
C(3)	0,715(1)	0,0265(9)	0,490(2)	6(1)	1,6(7)	-1(2)	0(1)
W(1)	0,536(5)	0,512(4)	0,241(8)	6(2)			
W(2)	0,707(3)	0,473(2)	0,259(4)	6(1)			
H(1)N(1)	0,379	0,167	0,663	6,0			
H(2)N(1)	0,448	0,169	0,566	6,0			
H(1)N(2)	0,618	0,140	0,298	6,0			
H(2)N(2)	0,609	0,167	0,185	6,0			
H(1)N(3)	0,617	-0,032	0,530	6,0			
H(2)N(3)	0,581	0,040	0,517	6,0			

Tableau 3. Principales distances interatomiques et principaux angles de liaison

Environnement du Cuivre	
Cu—Cl: 2,420(7) Å	Cl—Cu—S(1): 110,7(2)°
Cu—S(1): 2,257(7) Å	Cl—Cu—S(2): 108,3(2)°
Cu—S(2): 2,267(6) Å	Cl—Cu—S(3): 105,9(2)°
Cu—S(3): 2,286(7) Å	S(1)—Cu—S(2): 114,5(3)°
	S(1)—Cu—S(3): 106,7(3)°
	S(2)—Cu—S(3): 110,3(3)°
Ligands acide rubéanique	
C(1)—N(1): 1,30(3) Å	N(1)—C(1)—S(1): 124,6(1,7)°
C(1)—S(1): 1,65(3) Å	N(1)—C(1)—C(1'): 116,2(2,9)°
C(1)—C(1'): 1,52(4) Å	S(1)—C(1)—C(1'): 119,1(2,6)°
C(2)—N(2): 1,27(2) Å	N(2)—C(2)—S(2): 123,6(1,6)°
C(2)—S(2): 1,68(2) Å	N(2)—C(2)—C(2'): 116,6(2,4)°
C(2)—C(2'): 1,48(4) Å	S(2)—C(2)—C(2'): 119,8(2,1)°
C(3)—N(3): 1,32(3) Å	N(3)—C(3)—S(3): 127,1(1,9)°
C(3)—S(3): 1,63(3) Å	N(3)—C(3)—C(3'): 112,1(2,8)°
C(3)—C(3'): 1,55(4) Å	S(3)—C(3)—C(3'): 120,8(2,5)°

Le Tableau 2 rassemble les différents paramètres atomiques ainsi que les écarts standard correspondants. Les principaux angles et distances interatomiques sont donnés dans le Tableau 3.¹

Description et discussion de la structure

La structure cristalline est constituée par des doubles chaînes hélicoïdales $\dots\text{Cu}[\text{SC}(\text{NH}_2)\text{C}(\text{NH}_2)\text{S}]\text{Cu}\dots$, s'enroulant autour des axes de type $[0\ 1/4\ z]$. La Figure 1 donne le dessin schématique de telles chaînes. Pour plus de clarté, les chaînes déduites par la translation $1/2\ 1/2\ 0$ du groupe *Ccca* ont été omises. De même, le troisième ligand [S3], coordonné au métal, n'est pas représenté. Les chaînes hélicoïdales, centrées sur les axes $[x\ 1/4\ z]$, sont connectées aux chaînes centrées sur les axes $[x+1/2\ 3/4\ z]$ par l'intermédiaire du troisième ligand (Fig. 2).

Ce réseau tridimensionnel conduit à des empilements de ligands suivant les axes $[1\ 0\ 0]$ et $[0\ 1\ 0]$. Toutefois, il ne se produit pas de contacts étroits entre molécules d'acide rubéanique, les plus courtes distances étant: $\text{N}(2)-\text{N}(2)\ [1-x, y, 1/2-z] = 3,47(4)\ \text{Å}$, $\text{N}(3)-\text{N}(3)\ [3/2-x, -y, z] = 3,49(4)\ \text{Å}$ et $\text{S}(2)-\text{S}(2)\ [3/2-x, 1/2-y, 1-z] = 3,73(1)\ \text{Å}$.

Les deux molécules d'eau de cristallisation, W(1) et W(2), n'ont pas été représentées sur les projections données par les figures 1 et 2. Elles ne donnent

¹ Les suppléments de données peuvent être commandés à l'adresse suivante, en mentionnant le n° CSD 50446, les noms des auteurs et le titre de l'article: Fachinformationszentrum Energie-Physik—Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, FRG

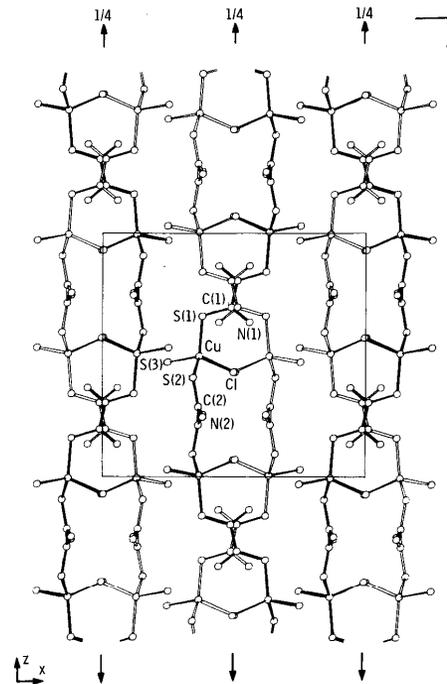


Fig. 1. Projection d'une partie de la structure sur le plan xOz .

lieu à aucun contact étroit avec les molécules de ligand: $\text{W}(1)-\text{N}(3)\ [x, 1/2+y, 1-z] = 3,61(1)\ \text{Å}$; $\text{W}(2)-\text{C}(3)\ [x, 1/2-y, 1/2-z] = 3,36(6)\ \text{Å}$; $\text{W}(2)-\text{N}(3)\ [x, 1/2+y, 1-z] = 3,39(6)\ \text{Å}$. En revanche, ces deux molécules d'eau sont fortement liées l'une à l'autre: $\text{W}(1)-\text{W}(2) = 2,64(9)\ \text{Å}$.

L'atome de chlore, coordonné au métal, admet, par ailleurs, un environnement très symétrique formé par les groupements NH_2 des ligands. En effet, cinq atomes d'azote se trouvent à des distances comprises entre 3,19(2) et 3,37(2) Å de l'atome de chlore. Toutefois, les angles $\text{N}-\text{H}\dots\text{Cl}$ sont trop fermés pour que s'établissent des liaisons hydrogène.

L'atome de cuivre est coordonné à un atome de chlore et trois atomes de soufre, se disposant aux sommets d'un tétraèdre quasi parfait (Fig. 3). Les angles, autour de l'atome de métal, sont compris entre 105,9° et 114,5°, soit un écart maximum de 4,5% par rapport au tétraèdre régulier.

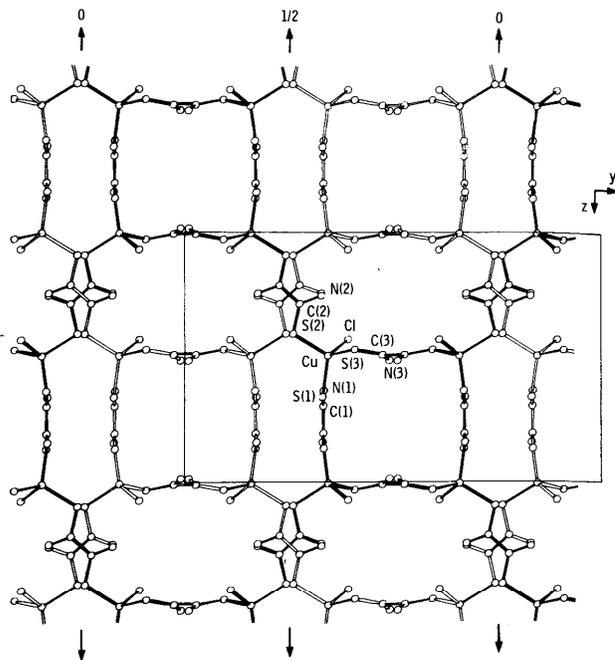


Fig. 2. Projection d'une partie de la structure sur le plan yOz .

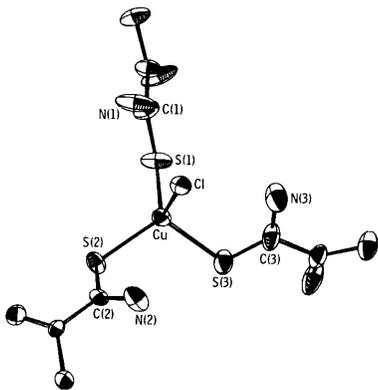


Fig. 3. Environnement de l'atome de cuivre. (La probabilité de l'ellipsoïde thermique est 50%)

Les trois ligands acide rubéanique sont cristallographiquement indépendants. Tous trois sont en pont entre deux atomes de métal; la coordination est uniquement assurée par les atomes de soufre. Ce type de coordination pour l'acide rubéanique, assez inattendu, n'avait jamais été suggéré lors des études spectroscopiques sur les complexes du cuivre avec l'acide rubéanique non substitué. A notre connaissance, l'hypothèse d'une telle coordination par les deux atomes de soufre, entraînant une structure polymérique, a été émise uniquement pour les complexes M(II)LX_2 où $\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}$ et $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ (Pellacani, Fabretti et Peyronel, 1973). Il faut également noter que ce type de coordination bidentate en pont est rare pour les autres petits ligands analogues tels les acides oxalique ou dithiooxalique. L'acide oxalique possède cette coordination dans $\text{K}_6(\text{UO}_2)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Legros et Jeannin, 1976).

Les trois molécules d'acide rubéanique sont symétriques, la liaison $\text{C}-\text{C}$ se trouvant sur un élément de symétrie. Curieusement, cette situation a déjà été observée pour les deux molécules indépendantes présentes dans la maille cristalline de l'acide non complexé (Wheatley, 1965). La complexation n'entraîne pas de changements significatifs dans les angles et distances de liaisons, qui restent tout à fait comparables à ceux observés pour le ligand libre. Toutefois, la planéité du ligand n'est pas conservée: les deux plans $\text{C}, \text{S}, \text{N}$ pivotent l'un par rapport à l'autre autour de la liaison $\text{C}-\text{C}$. L'angle dièdre entre ces deux plans est égal à $3,4^\circ$ pour la première molécule, $23,4^\circ$ pour la seconde et $27,6^\circ$ pour la troisième.

Ces écarts à la planéité, très importants pour les molécules 2 et 3, n'ont pas d'équivalents dans les complexes avec les ligands acide oxalique et dithiooxalique, pour lesquels l'écart est généralement inférieur à 5° (Maury et Gleizes, 1980).

Références

- Ainscough, E. W., Brodie, A. M.: Oxidation and other products from the reaction of thiones and phosphine sulfides with metal salts and halogens. *Coord. Chem. Rev.* **27**, 59–86 (1978)
- Barcelo, J. R.: The infra-red spectrum of some metallic chelate compounds. I. Rubeanates. *Spectrochim. Acta* **10**, 245–249 (1958)
- Busing, W. R., Martin, K. O., Levy, H. A.: ORFFE Report ORNL-TM-306, Oak-Ridge National Laboratory, Tennessee (1964)
- Cromer, D. T., Waber, J. T.: *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. 4, Table 2.2.A., Birmingham: Kynoch Press (1974)
- Gleizes, A., Verdaguer, M.: Ordered Magnetic Bimetallic Chains: a novel class of one-dimensional compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7373–7374 (1981)
- Iyengar, R. R., Sathyanarayana, D. N., Patel, C. C.: Thioacetamide complexes of Nickel(II) and Copper(I) chlorides. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1088–1091 (1972)
- Johnson, C. K.: ORTEP Report ORNL-3794. Oak-Ridge National Laboratory, Tennessee (1965)
- Kanekar, C. R., Casey, A. T.: The paramagnetic of Nickel complexes of dithiooxamide and its derivatives. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 3105–3112 (1969)

- Legros, J. P., Jeannin, Y.: Structure de l'ion μ -oxalato-bis dioxalatodioxouranium(VI). *Acta Crystallogr.* **B 32**, 2497–2503 (1976)
- Mahapatra, B. B., Panda, A., Mishra, N. C., Pujari, S. K.: Complexes of dithioamide with some divalent metal salts. *J. Indian Chem. Soc.* **LVIII**, 75–76 (1981)
- Maury, F., Gleizes, A., Galy, J.: La chaîne mixte infinie non stoechiométrique $\text{ZnNi}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2 \cdot (2+x)\text{H}_2\text{O}$. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **291**, C, 49–52 (1980)
- Maury, F., Gleizes, A.: Synthesis and crystal structures of lithium and of sodium bis(dithiooxalate)nickelate(II). *Inorg. Chim. Acta* **41**, 185–194 (1980)
- Menabue, L., Pellacani, G. C., Peyronel, G.: On the electronic and far I.R. spectra of some polymeric complexes of dithiooxamide and its N,N'-disubstituted derivatives. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10**, 187–191 (1974)
- Miernik, D., Kedzia, B. B.: I.R. Spectra and normal coordinate analysis of $\text{Ni}(\text{HNSCCSNH})$. *Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Sci. Chim.* **XXVI**, 5, 407–415 (1978)
- Mosset, A., Bonnet, J. J., Galy, J.: Structure moléculaire et cristalline du diaquabis(6-azauracilato)cuiivre(II). *Acta Crystallogr.* **B 33**, 2639–2644 (1977)
- Pellacani, G. C., Fabretti, A. C., Peyromel, G.: S,S coordinated complexes of dithiooxamide with cadmium(II) and mercury(II). *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **9**, 897–901 (1973)
- Ray, A., Sathyanarayana, D. N.: Infrared spectra of dithiooxamide and its complexes. *Indian J. Chem.* **12**, 1092–1095 (1974)
- Troy, D.: Thèse de doctorat, Toulouse (1981)
- Wheatley, P. J.: The crystal and molecular structure of dithiooxamide. *J. Chem. Soc.* **1**, 396–402 (1965)