

BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER SELTENEREN ELEMENTE LXXVIII.\*  
KOORDINATIONSVERBINDUNGEN DES SCANDIUMNITRATS  
MIT EINIGEN N-OXIDEN

F.KŮTEK und B.DUŠEK

*Institut für anorganische Chemie,  
Technische Hochschule für Chemie, Prag 6*

Eingegangen am 25. Mai 1971

Es wurden acht neue Komplexverbindungen des Scandiumnitrats mit N-Oxiden der Pyridinreihe hergestellt, die auf Grund von Analysenergebnissen, Infrarotspektren, Leitfähigkeitsmessungen, Molekülmassenbestimmungen und thermischen Analysen besprochen werden. Wie nachgewiesen wurde, sind alle untersuchten Liganden durch das Sauerstoffatom koordiniert, wobei in einigen Fällen auch Koordination der Nitrationen erfolgt.

In den Arbeiten<sup>1-4</sup> wurden von uns die Komplexverbindungen einiger Scandiumsalze, vor allem des Perchlorats, mit verschiedenen neutralen Liganden untersucht. In dieser Arbeit sind unsere Erkenntnisse hinsichtlich der Komplexverbindungen des Scandiumnitrats mit einigen N-Oxiden der Pyridinreihe zusammengefaßt. Die Untersuchung dieser Substanzen ist namentlich wegen der möglichen Koordinierung des Nitrations interessant. Ebenso wie in den vorhergehenden Arbeiten mußte die Präparation der einzelnen Verbindungen im nichtwäßrigen Medium durchgeführt werden. Das Scandiumnitrat ist zufolge seiner Löslichkeit in einer Reihe von polaren Lösungsmitteln, wie Alkoholen, Aceton, Dioxan, Orthoameisensäure-äthylester u.s.w. ein sehr geeignetes Ausgangssalz.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Verwendete Chemikalien.* Scandiumnitrat,  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , wurde durch Lösen von Scandiumoxid (99,5%) im Überschuß analysenreiner, konzentrierter Salpetersäure in der Siedehitze hergestellt. Nach Abdampfen des ursprünglichen Volumens auf ca. ein Drittel wurde durch freie Kristallisation über konzentrierter Schwefelsäure bei 20°C ein kristallisches Produkt gewonnen. Die Zusammensetzung des gewonnenen Produktes entspricht der chemischen Formel. Die einzelnen N-Oxide wurden mittels der modifizierten Methode nach Ochiai<sup>5</sup> so vorbereitet, daß dem entsprechenden stickstoffhaltigen Derivat konzentriertes Wasserstoffperoxid (27%) und Acetanhydrid in der Weise zugegeben wurden, daß die Temperatur nicht unter 85°C sank. Die Reinheit der Ausgangssubstanzen wurde mittels Schmelzpunktbestimmung kontrolliert.

\* LXXVII. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 3774 (1971).

*Präparation der Komplexe.* Bei der Präparation der einzelnen Komplexe wurde folgendermaßen vorgegangen: 0,01 mol Scandiumnitrat wurde in 20 ml Orthoameisensäureäthylester gelöst und die Lösung wurde 15 Minuten auf 50°C erhitzt, worauf 0,6 mol des in 20 ml eines Gemisches von Orthoameisensäureäthylester und wasserfreiem Äthanol (1 : 1) gelösten Liganden zugegeben wurden. Der fallweise ausgeschiedene Niederschlag wurde unter zeitweisem Rühren ungefähr eine Stunde stehengelassen, filtriert, am Filter mit Äthanol und trockenem Äther gewaschen und im Vakuum über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet. Schied sich kein Niederschlag aus, wurde die Lösung im Vakuumverdampfer zur Kristallisation eingedickt. Das Waschen und Trocknen der Substanz wurde auf gleiche Weise wie im vorhergehenden Fall durchgeführt.

*Analyse und physikalisch-chemische Messungen.* Scandium wurde mit Chelaton 3 unter Verwendung von Xylenorange im Ammoniumacetatmedium (pH 4,5) titrimetrisch bestimmt<sup>6</sup>. Das Nitration wurde nach Lösen des Komplexes in Wasser und Gießen über einen Ionenaustauscher in  $\text{H}^+$ -Form (Dowex 50) durch Titration mit 0,1M-NaOH azidimetrisch bestimmt. Der gesamte Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Elementaranalyse (Zentrallaboratorium, Technische Hochschule für Chemie, Prag) ermittelt. Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe des Spektrographs „Perkin-Elmer 325“ in KBr-Tabletten und mit Nujoltechnik gemessen. Die röntgenographischen Messungen wurden unter Zuhilfenahme des Diffraktographs „Geigerflex“ (Rigaku-Denki, Japan) bei  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die thermische Beständigkeit wurde mittels der DTA- und GTA-Methode an in früheren Arbeiten<sup>7</sup> beschriebenen Apparaturen überprüft. Die Molekülmasse wurde in Nitrobenzol und Phenol kryoskopisch, die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe der RLC-Brücke „Tesla BM 401 E“ (Tesla, ČSSR), die Schmelzpunkte auf Boetius-Mikroheiztischchen (Franz Küster, Dresden) bestimmt.

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Wie die analytischen Daten (Tab. I) zeigen, entstehen bei der Reaktion des hydratisierten Scandiumnitrats mit verschiedenen N-Oxiden unter den angeführten Bedingungen wasserfreie Komplexe folgender Zusammensetzung:  $[\text{Sc}(\text{3-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_6] \cdot (\text{NO}_3)_3$  (I),  $[\text{Sc}(\text{4-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_6] (\text{NO}_3)_3$  (II),  $[\text{Sc}(\text{4-C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_6] (\text{NO}_3)_3$  (III),  $\{\text{Sc}[\text{2,4-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}]_6\} (\text{NO}_3)_3$  (IV),  $[\text{Sc}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NO})_5\text{NO}_3] (\text{NO}_3)_2$  (V),  $[\text{Sc}(\text{2-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{NO})_4 (\text{NO}_3)_2] \text{NO}_3$  (VI),  $\{\text{Sc}[\text{2,6-(CH}_3)_2\text{C}_5\text{H}_3\text{NO}]_2 (\text{NO}_3)_2\} \text{NO}_3$  (VII),  $\text{Sc}[\text{2,4,6-(CH}_3)_3\text{C}_5\text{H}_2\text{NO}]_2 (\text{NO}_3)_2$  (VIII). Die gewonnenen Verbindungen können in zwei Gruppen geteilt werden: die erste Gruppe wird von solchen Verbindungen gebildet, bei denen in die Koordinationssphäre des Scandiums nur ein organischer Ligand (I–IV) gebunden ist, die zweite Gruppe wird von solchen Verbindungen gebildet, bei denen sich auch die Nitratgruppe (V–VIII) koordiniert. Beim Vergleich der Infrarotspektren ergeben sich ziemlich beträchtliche Unterschiede zwischen den beiden Gruppen der Verbindungen. Die Ionennitratgruppe, die eine  $D_{3h}$ -Symmetrie aufweist, zeigt vier Grundschrwingungen, von denen drei im Infrarotspektrum aktiv sind<sup>8</sup>. Bei der Koordinierung sowohl des Mono- als auch des Bidentat-Liganden geht die Symmetrie in  $C_{2v}$  über, dem sechs Aktivschwingungen im Infrarotspektrum entsprechen. Als Koordinationsergebnis zeigt sich zweierlei Spaltung der ursprünglich degenerierten Schwingungen  $\nu_4$  bei  $700\text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_3$  im Bereich von  $1380\text{--}1390\text{ cm}^{-1}$ . Es entstehen damit neue Banden in den Bereichen 735 bis

TABELLE I

Analysen der Koordinationsverbindungen des Scandiumnitrats

	Verbindung	% Sc		% NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		% C		% H		% N	
		ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
I	[Sc(3-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NO) <sub>6</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5,08	5,2	21,01	21,0	48,83	46,4	4,78	5,1	14,24	14,1
II	[Sc(4-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NO) <sub>6</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5,08	5,0	21,01	20,9	48,83	48,0	4,78	5,0	14,24	14,0
III	[Sc(4-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NO) <sub>6</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4,64	4,7	19,18	19,8	52,01	51,6	5,61	5,9	13,00	12,7
IV	{Sc[2,4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NO] <sub>6</sub> }(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4,64	4,5	19,18	18,8	52,01	49,9	5,61	5,9	13,00	12,8
V	[Sc(C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NO) <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,36	6,3	26,33	25,9	42,50	42,5	3,57	4,0	15,86	15,5
VI	[Sc(2-CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> NO) <sub>4</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,74	6,7	27,87	27,8	43,19	43,1	4,23	4,5	14,69	14,5
VII	{Sc[2,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>5</sub> H <sub>3</sub> NO] <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	9,42	9,4	38,97	39,2	35,23	34,6	3,80	4,0	14,67	14,2
VIII	{Sc[2,4,6-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>2</sub> NO] <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8,90	8,9	36,81	35,6	38,02	39,0	4,39	4,6	13,86	13,6

TABELLE II

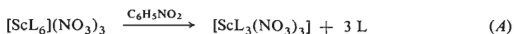
 Charakteristische Schwingungen (cm<sup>-1</sup>) der Liganden und des NO<sub>3</sub><sup>-</sup> im Infrarotspektrum der Komplexe

Verbindung	Liganden	VN=O des Kom- plexes	VN=O des Kom- plexes		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> in Ionenform						Koordiniertes NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>					
			v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>	v <sub>5</sub>	v <sub>6</sub>	v <sub>1</sub>	v <sub>2</sub>	v <sub>3</sub>	v <sub>4</sub>
I	1 281 <sup>b</sup> st	1 262 st	19	1 040 m	822 m	1 382 st	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	1 250 st	1 224 st	26	1 040 m	825 sch	1 380 sst	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
III	1 243 st	1 220 st	23	1 050 m	822 m	1 381 sst	713 ssch	—	—	—	—	—	—	—	—	—
IV	1 240 st	1 213 st	27	—	820 sch	1 382 sst	715 schSch	—	—	—	—	—	—	—	—	—
V	1 239 st	1 224 st	15	1 030 m	825 msch	1 382 sst	715 schSch	1 295 sst	1 025 m	—	—	—	—	—	—	—
VI	1 240 st	1 212 st	28	1 035 sch	825 m	1 380 sst	715 schSch	1 290 sst	1 030 st	750 m	1 520 Sch	—	815 m	—	—	—
VII	1 227 st	1 202 st	25	1 035 m	825 sch	1 380 sst	712 ssch	1 282 sst	1 025 st	750 m	1 520 sch	712 ssch	812 m	—	—	—
VIII	1 240 st	1 212 st	28	1 032 m	825 schSch	1 381 sst	710 ssch	1 280 st	1 025 st	—	1 518 Sch	710 ssch	810 m	—	—	—
Sc(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·4 H <sub>2</sub> O	—	—	—	1033 m	828 sch	1 380 sst	—	1 310 st	1 033st	759 m	1 520 m	—	810 m	—	—	—

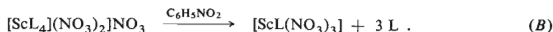
<sup>a</sup> v<sub>1</sub> die theoretisch im Infrarotspektrum verbotene Schwingung zeigt sich zufolge der Lagensymmetrie oder Koordination in den Komplexen. <sup>b</sup> st stark, m mittel, sch schwach, sst sehr stark, ssch sehr schwach, schSch schwacher Bug (flache Schulter).

750  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ), 710–725 ( $\nu_5$ ), 1250–1290 ( $\nu_1$ ), 1480–1530  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) (siehe<sup>9</sup>) (Tab. II). Wie beim Scandiumnitrat, das als Tetrahydrat  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert, festgestellt wurde, sind im kristallischen Zustand zwei  $\text{NO}_3^-$ -Gruppen als ein- oder zweibindige Liganden gebunden<sup>10,11</sup>. Die gemessenen, den einzelnen  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{ONO}_2^-$ -Schwingungen entsprechenden Werte sind in Tabelle II angeführt und stehen mit den in der Literatur<sup>10,11</sup> angegebenen Werten in guter Übereinstimmung. Zwischen den in KBr-Tabletten und mittels Nujoltechnik gemessenen Spektren wurde kein wesentlicher Unterschied beobachtet. Die Schwingungsbanden, die für die in den einzelnen Komplexen (Tab. II) gebundenen Nitrationen gefunden wurden, entsprechen bei der ersten Komplexgruppe lediglich dem „freien“ Nitration und bei der zweiten Gruppe dem „freien“ und koordinierten Nitration und ihre Frequenzen stimmen mit den für  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  festgestellten Werten überein. Für die die Monodentat-Liganden vom N-Oxid-Typ einschließenden Komplexe ist das Absinken der der  $\text{N}=\text{O}$ -Bindung entsprechenden Frequenz im Vergleich mit dem freien Liganden charakteristisch. Durch dieses Absinken wird die Verminderung der Größenordnung der  $\text{N}-\text{O}$ -Bindung zufolge der Koordination des Liganden über das Sauerstoffatom zum Zentralkation indiziert. Die Größe des Absinkens und damit auch die Stärke der Interaktion Metall-Ligand ist ähnlich der bei den Lanthanidkomplexen gefundenen<sup>12</sup>, jedoch geringfügiger als die bei den dreiwertigen Ionen der Übergangsmetalle mit den gleichen Liganden<sup>13</sup>. Dies deutet darauf hin, daß die Festigkeit der Metall-Ligandbindung in diesen Fällen kleiner ist als bei den Übergangsmetallen. Diese Schlußfolgerungen stimmen mit unseren früheren Beobachtungen bei den Scandiumperchloratkomplexen überein<sup>3</sup>.

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen und der Molekülmassenbestimmungen sind in Tabelle III zusammengefaßt. Wie sich bei den Komplexen I, III, IV und VI aus den gefundenen Molekülmassen ergibt, sind diese Substanzen monomer und beim Lösen in Nitrobenzol zerfallen sie in vier Teilchen. Wie jedoch die Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol zeigen, verhalten sich die angeführten Komplexe wie Nichtelektrolyten und beim Lösen erfolgt offensichtlich ein Austausch des Liganden N-Oxids (L) für die Nitratgruppe auf Grund folgenden Reaktionsschemas:



oder für VI



Eine ähnliche Erscheinung wurde bei den Nitratkomplexen der Übergangsmetalle und Lanthanoide mit Butyrolactam von Madan und Mitarbeitern<sup>9,14</sup> beobachtet.

Der Komplex des 2,4,6-Trimethylpyridin-N-oxids mit Scandiumnitrat gibt unmittelbar nach dem Lösen in Nitrobenzol zwei Teilchen und die Lösung verhält sich wie ein Nichtelektrolyt. Auch in diesem Fall verläuft offenbar ein analoger Prozeß wie bei den früher angeführten Komplexen. Wie die nach längerem Abstehen (14 Tage)

durchgeführte Molekülmassenmessung zeigte, erfolgt sukzessive Verdrängung des zweiten Liganden und in der Lösung werden dann drei Teilchen festgestellt, wobei die Leitfähigkeit praktisch unverändert bleibt. Der Mechanismus des gesamten Vorgangs kann schematisch folgendermaßen veranschaulicht werden:

TABELLE III

Leitfähigkeitsmessungen und Molekülmassenbestimmungen ( $M$ )  $X = I, II \dots VIII$ 

Verbindung	$M$ , ber. für Zerfall in				$M$ , gef.		$\Lambda(X)$ , $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	
	$n = 1$	2	3	4	Nitro- benzol	Phenol	Nitro- benzol	Dimethyl- formamid
<i>I</i>	885,6	442,8	295,2	221,4	205	—	8,1	196
<i>II</i>	885,6	442,8	295,2	221,4	— <sup>a</sup>	102 <sup>b</sup>	14,6	180
<i>III</i>	969,9	485,0	323,3	242,5	238	—	13,5	213
<i>IV</i>	969,9	485,0	323,3	242,5	243	—	10,0	189
<i>V</i>	706,5	353,2	235,5	176,6	— <sup>a</sup>	176	5,5	176
<i>VI</i>	667,4	333,7	222,5	166,9	169	174	2,9	190
<i>VII</i>	477,3	238,7	159,1	118,3	— <sup>d</sup>	84 <sup>c</sup>	— <sup>d</sup>	182
<i>VIII</i>	505,4	252,7	168,5	126,4	222—161	261	1,7	186
$[\text{Sc}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$	—	—	—	—	—	—	— <sup>d</sup>	188

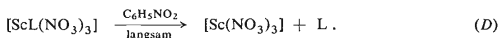
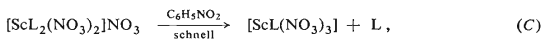
<sup>a</sup> Die für die Leitfähigkeitsmessungen ausreichende ( $>1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ), für die kryoskopischen Messungen jedoch nicht ausreichende Löslichkeit; <sup>b</sup> scheinbare Molekülmasse für den Zerfall in 8 Teilchen 110,7, in 9 Teilchen 98,4, <sup>c</sup> in 6 Teilchen 79,6; <sup>d</sup> in Nitrobenzol praktisch unlöslich.

TABELLE IV

Ergebnisse der thermischen Analyse

Verbindung	Smp., °C	Thermischer Effekt auf den DTA-Kurven			Gewichtsabnahme	
		endo-	exo	exo-	ber.	gef.
<i>I</i>	$78 \pm 2$	75	252	440	92,2	92,3
<i>II</i>	$153 \pm 1$	153	205	450	92,2	93,0
<i>III</i>	$95 \pm 2$	90	190	450	92,9	93,0
<i>IV</i>	$68 \pm 2$	70	195	430	92,9	93,3
<i>V</i>	$134 \pm 1$	135	253	470	90,2	90,2
<i>VI</i>	$102 \pm 1$	100	243	460	89,7	89,7
<i>VII</i>	$242 \pm 2$	—	250	430	85,6	85,6
<i>VIII</i>	$219 \pm 1$	—	220	450	86,4	— <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Die Gewichtsabnahme konnte mit Rücksicht auf den explosiven Reaktionsverlauf nicht festgestellt werden.



In diesem Fall wie auch in Fällen, in denen die Zahl der Liganden kleiner als sechs ist, kann nicht ausgeschlossen werden, daß auch Koordination des Lösungsmittels erfolgt. Diese Voraussetzung konnte jedoch mit Rücksicht auf die geringe Löslichkeit dieser Substanzen in für die Infrarotspektroskopie geeigneten Lösungsmitteln (Nitromethan, Chloroform) nicht nachgewiesen werden.

Infolge der geringen Löslichkeit in Nitrobenzol konnte auch die Molekülmasse der Komplexe *II*, *V* und *VII* in diesem Lösungsmittel nicht bestimmt werden. Für deren Bestimmung diente Phenol als Lösungsmittel; mit ihm wurde auch die Molekülmasse der Verbindungen *VI* und *VIII* bestimmt, wobei dieses mit den in Nitrobenzol gefundenen Werten übereinstimmt. Der Komplex *V* dissoziierte in Phenol in vier Teilchen, wogegen bei den Komplexen *II* und *VII* bereits Zerfall in sechs, ggf. in acht bis neun Teilchen erfolgte.

Die Leitfähigkeitsmessung sämtlicher acht Komplexe und des Scandiumnitrats in Dimethylformamid gaben einander sehr naheliegende Werte (Tab. III). In diesem Lösungsmittel dissoziieren sämtliche angeführten Substanzen wie 1 : 3-Elektrolyten und es erfolgt wahrscheinlich eine durch das Lösungsmittel verursachte Solvation des Zentralkations. Die thermische Stabilität aller hergestellten Substanzen wurde mit Hilfe der GTA- und DTA-Methode überprüft und zwecks eindeutiger Zuordnung der endothermen Effekte auf den DTA-Kurven wurden auch die Schmelzpunkte bestimmt.

Auf den GTA-Kurven zeigt sich bei keiner der untersuchten Substanzen ein ausgeprägter Haltepunkt, der der Abspaltung nur eines Ligandenteils und dem Entstehen einer Verbindung mit niedrigerer Koordinationszahl entspräche. Meist erfolgt bereits bei geringfügiger Temperaturerhöhung sukzessive Gewichtsabnahme, die aber bis zur Schmelzpunkttemperatur 4% nicht übersteigt. Die Gewichtsabnahme wird mit steigender Temperatur beschleunigt und bei den Komplexen *II*, *III*, *IV*, *VII* und *VIII* geht sie in eine explosive Zersetzung über. Es entsteht hierbei ein Gemisch von  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und Kohlenstoff, aus dem der Kohlenstoff bei weiterer Temperaturerhöhung sukzessive ausbrennt, bis reines  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  als Zersetzungsendprodukt aller untersuchten Koordinationsverbindungen zurückbleibt. Die Gewichtsabnahmen stimmen mit den theoretischen Werten gut überein (Tab. IV). Durch die DTA-Ergebnisse (Tab. IV) wird dieser Zersetzungsverlauf bestätigt. In den Schmelzpunktbereichen zeigen sich auf den DTA-Kurven schwache endotherme Effekte. Bei den Verbindungen *VII* und *VIII* erfolgt praktisch sofort nach dem Schmelzpunkt explosive Zersetzung, weshalb sich auf der DTA-Kurve nur der Beginn des durch die exotherme, explosive Zersetzung unterbrochenen endothermen Effektes zeigt. Die eigentliche Zersetzung aller Substanzen tritt in Form eines ausgeprägten exothermen Effektes

TABELLE V  
Netzebenenabstände (Å) und Relativitätsintensitäten (%)

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
10,30	35	13,60	100	13,60	100	11,60	75	12,24	50	12,66	40	11,60	10	9,50	70
9,97	80	10,45	50	11,60	5	11,13	100	9,58	50	9,34	75	11,13	25	7,61	55
8,82	100	9,19	5	10,50	90	10,45	70	8,35	80	8,75	75	8,99	100	6,90	100
8,42	85	8,66	30	10,25	50	9,58	55	7,77	100	7,88	75	7,35	60	6,31	30
7,50	40	7,03	5	9,22	5	8,03	40	6,17	30	7,56	100	7,12	50	5,66	5
7,21	5	6,51	5	8,29	10	7,77	40	5,87	10	6,27	5	6,69	75	5,26	25
6,94	5	6,17	10	7,23	35	7,35	25	5,72	10	6,13	40	6,45	35	5,15	30
6,24	10	5,50	5	6,49	10	7,12	35	5,94	30	5,94	60	5,89	10	5,05	25
5,65	15	4,81	15	6,38	15	6,65	25	4,81	30	5,64	75	5,64	75	4,76	5
5,20	10	4,59	35	6,17	10	6,42	20	4,53	30	5,14	40	5,05	10	4,53	10
4,91	40	4,40	10	5,90	10	5,78	55	4,46	50	5,07	60	4,67	20	4,26	10
4,71	15	4,26	10	5,52	15	5,64	50	4,16	90	4,71	10	4,55	20	3,88	20
4,62	15	4,17	5	5,18	35	5,36	30	3,88	30	4,41	30	4,26	20	3,82	15
4,43	90	4,04	10	4,97	25	5,19	50	3,75	20	4,27	20	3,96	10	3,65	15
4,26	50	3,97	15	4,81	30	4,79	35	2,66	20	4,16	20	3,95	30	3,58	40
4,11	10	3,73	55	4,53	20	4,69	35	3,55	10	4,06	25	3,58	45	3,47	35
3,82	45	3,58	15	4,22	25	4,53	35	3,45	20	4,00	45	3,26	30	3,29	5
3,69	25	3,47	5	4,09	80	4,41	35	3,30	5	3,80	55	3,22	30	3,20	10
3,63	85	3,40	5	3,96	25	4,18	35	3,13	20	3,53	30	3,05	10	3,16	10
3,50	20	3,37	5	3,73	10	3,99	35	3,04	5	3,48	30	2,94	15	3,09	10
3,42	15	3,30	40	3,67	15	3,89	45	2,95	20	3,42	25	2,78	10	3,03	10
3,58	10	3,09	5	3,96	30	3,85	45	2,89	5	3,36	25	2,63	5	2,74	5
3,22	20	2,90	5	3,82	25	3,77	40	2,82	5	3,33	25	2,57	5	2,69	5
3,14	25	2,83	5	3,39	5	3,71	40	2,78	20	3,22	25	2,55	5	2,59	5
3,07	10	2,73	5	3,32	10	3,60	30	2,69	20	3,18	25	2,41	10	2,56	5
2,95	5	2,68	5	3,27	5	3,53	40	2,63	5	3,08	10	2,37	15	2,46	5
2,86	5	2,55	5	3,15	10	3,47	40	2,56	10	2,99	10	2,24	5	2,44	5
2,82	10	2,46	5	2,94	10	3,40	30	2,46	5	2,83	20	2,14	5	2,35	5
—		2,07	5	2,79	5	3,36	30			2,69	20	2,08	5	2,25	5
		1,92	5	2,72	10	3,29	35			2,62	20	—		2,19	5
		1,87	5	2,69	10	3,23	30			2,54	10			2,12	5
		1,86	5	2,07	10	3,12	25			2,51	20			2,02	5
		—		—		3,05	15			2,47	10			1,89	5
						2,94	10			2,44	10			—	
						2,93	15			2,29	5				
						2,72	10			2,25	5				
						2,66	10			2,19	10				
						2,48	5			2,13	5				
						—				2,00	10				
										1,96	5				

in Erscheinung. Der Kohlenstoffverbrennung entspricht ein breiter exothermer Effekt um 450°C. Wie durch röntgenographische Messungen bestätigt wurde, handelt es sich bei sämtlichen hergestellten Verbindungen um chemische Individuen und um kristallische Substanzen. Die festgestellten Werte der Netzebenenabstände und die Intensitäten der einzelnen Linien sind aus Tabelle V ersichtlich.

## LITERATUR

1. Kůtek F.: diese Zeitschrift 32, 3767 (1967).
2. Kůtek F., Petrů F.: diese Zeitschrift 33, 296 (1968).
3. Kůtek F., Dušek B.: diese Zeitschrift 35, 3768 (1970).
4. Kůtek F., Dušek B.: J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1544 (1969).
5. Ochiai E.: J. Org. Chem. 18, 534 (1953).
6. Přibil R.: *Komplexometrie*, S. 47. Herausgegeben von SNTL, Prag 1957.
7. Kůtek F.: diese Zeitschrift 31, 4239 (1966).
8. Nakamoto K.: *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, S. 93. Wiley, New York 1964.
9. Miller W. V., Madan S. K.: J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2785 (1968).
10. Komisarová L. N., Puškina G. J., Terenin E. G.: Ž. Neorgan. Chim. 12, 2586 (1967).
11. Strauch B.: *Dissertation*. Karlsuniversität, Prag 1967.
12. Crawford N. P., Melson G. A.: J. Chem. Soc. A 1970, 141.
13. Schmaus G., Specker H.: Z. Anorg. Allgem. Chem. 364, 1 (1969).
14. Madan S. K., Miller W. V., King-Wen Kuo: J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3855 (1970).

Übersetzt von K. Grundfest.