

KOORDINATIONSVERBINDUNGEN VON CER(III)-SALZEN MIT 2,2'-BIPYRIDYL-N,N'-DIOXID

R. PASTOREK

*Institut für anorganische und physikalische Chemie,
Palacký-Universität, 771 47 Olomouc*

Eingegangen am 17. Februar 1976

Prof. Dr. S. Škramovský zum 75. Geburtstag gewidmet.

Es wurden Substanzen mit folgender Zusammensetzung isoliert: $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2\text{Br}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4\text{I}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2(\text{SCN})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Sie wurden mit Hilfe der thermischen Analyse, des Pulverdebyeogramms, der Magnetochemie, der Infrarotabsorptionsspektren und der Molleitfähigkeit untersucht.

Der Bidentat O,O-Ligand des 2,2'-Bipyridyl-N,N'-dioxids (bpyO_2) wurde beim Cer vorläufig lediglich zur Stabilisierung seiner Vierwertigkeit herangezogen, wo Verbindungen mit der Zusammensetzung $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_4$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{NO}_3)_4$, $(\text{HbpyO}_2)_2\text{CeCl}_4$, $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2\text{Cl}_4$ siehe¹ bzw. $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_3(\text{NO}_3)_2(\text{ClO}_4)_2$ siehe² isoliert wurden. Da Cer(III)-Komplexe mit dem angeführten Liganden bisher nicht untersucht wurden, wurde von uns der Versuch unternommen, diese Verbindungen zu isolieren und sie mit Hilfe zugänglicher physikalisch-chemischer Methoden eingehender zu überprüfen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Chemikalien und Apparate. Als Ausgangsverbindung bei der Herstellung der zugrunde liegenden Cer(III)-salze gelangte $\text{CeCl}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ *p.a.* (Apolda, DDR) zur Anwendung. Durch Lösen des aus ihm frisch hergestellten Cer(III)-hydroxids in verdünnten Säuren wurden die übrigen Salze gewonnen. Die Jodwasserstoff- und Thiocyanssäure wurden aus wäßrigen Kaliumjodid-, bzw. Ammoniumthiocyanatlösungen unter Verwendung eines Kationenaustauschers (Dowex 50, Fluka) der vorher mit Hilfe von 20%igem HCl in die H-Form überführt wurde, hergestellt. 2,2'-Bipyridyl-N,N'-dioxid wurde mittels der Methode nach Haginiwa³ gewonnen. Das Trocknen des Lösungsmittels wurde nach⁴ durchgeführt.

Die Pulver-Debyeogramme wurden mittels des Apparates „Mikrometa 2“ (Chirana) unter Verwendung einer Cu-Anode mit Ni-Filter konstruiert. Der Kammerdurchmesser betrug 57,4 mm, die benützte Stromintensität 24 mA und die Spannung 30 kV. Die Auswertung der Linien wurde mit Hilfe des Negatoskops (Chirana) mit einer Ablesepräzision von $\pm 0,1$ mm durchgeführt.

Die thermische Zersetzung wurde mittels des Apparates „Derivatograph“, Typ OD 102 (MOM, Budapest) untersucht. Der Temperaturanstieg bewegte sich im Intervall von 2,3–2,5°C/min, die Einwaagen betragen 110–120 mg. Die Zusammensetzung der thermisch stabilen Zwischenprodukte und der Endprodukte der Zersetzung wurde einerseits auf Grund der Massenabnahmen aus den GTA-Kurven, andererseits analytisch nachgewiesen. Die Endprodukte (CeO_2) wurden darüberhinaus röntgenographisch durch Vergleichen ihrer Debyeogramme mit den Debyeogrammen von 99,9% CeO_2 nachgewiesen. Die Infrarotspektren wurden mittels des Zeiss-Spektrometers „UR 20“ mit Nujol-Technik im Wellenzahlintervall von 400–4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Mollleitfähigkeit wurde mittels des Konduktoskops „Typ Kondu 4“ bei der Temperatur von $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$ gemessen. Die magnetochemische Messung wurde mit Hilfe von in den Entwicklungslaboratorien und UP-Werkstätten in Olomouc hergestellten und mit einem Elektromagneten (Pylatex, Karl-Marx-Stadt, DDR) ausgestatteten Magnetowaagen, Typ A4–20, (Meopta, Prag) durchgeführt. Die Messung wurde mittels der Goyuschen Methode bei der Temperatur von 25°C vorgenommen. Die Eichung des Apparates wurde mit Hilfe einer festen-Substanz $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ durchgeführt. Die gemessenen Werte wurden mittels Diamagnetismus der anwesenden Atome unter Benützung der Pascalschen Konstanten korrigiert⁵

Analysen. Der Cergehalt⁶ wurde ebenso wie die Chloride⁷ komplexometrisch bestimmt. Gravimetrisch⁸ wurden Bromide als AgBr , Jodide als AgJ , Thiocyanate als AgSCN , Nitrate und Perchlorate mit Hilfe von Nitron bestimmt. Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden mittels organischer Analysenmethoden ermittelt.

Präparationen. Die Komplexe wurden durch Lösen des festen 2,2'-Bipyridyl-N,N'-dioxids unter gleichzeitigem Rühren in warmer methanolischer Cer(III)salzlösung im entsprechenden Molverhältnis $\text{Ce}^{3+} : \text{bpyO}_2$ hergestellt; Die Komplexe (Zusammensetzung siehe Tab. I) I, IV, VII, X (1 : 4, 1 : 3); II, V, VIII, XI (1 : 2); VI (1 : 4); IX (1 : 4, 1 : 3, 1 : 2); III (1 : 1). Die Verwendung des Molverhältnisses 1 : 1 führte, bis auf die oben angegebene Ausnahme, zum Entstehen eines Gemisches. Die gewonnenen Lösungen wurden filtriert. Die Präparate des Nitrats, Jodids, Perchlorats und das Präparat des Thiocyanats mit der Zusammensetzung $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4 \cdot (\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ schieden sich aus den Reaktionslösungen spontan aus, zur Ausscheidung der übrigen Komplexe wurde Azeton, ggf. Äther verwendet, wobei das Fällungsmittel beim Entstehen der Trübung zugegeben wurde. Am nächsten Tag wurden die ausgeschiedenen Stoffe abgesaugt, mit Aceton (bei spontaner Ausscheidung der Stoffe mit Methanol) und mit Äther gewaschen und bei 40°C unter der Infralampe getrocknet. Der Komplex $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ erwies sich im feuchten Zustand als stark hygroskopisch und mußte im Vakuumexsikkator über konz. H_2SO_4 vorgetrocknet werden. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle I angeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Nachweis der Dreiwertigkeit des Cers wurde einerseits qualitativ, andererseits quantitativ magnetochemisch durch Messen des magnetischen Moments durchgeführt. Nach⁹ beträgt für die paramagnetischen Verbindungen des dreiwertigen Cers der theoretisch berechnete Wert des magnetischen Moments $\mu_{\text{ef}} = 2,56 \text{ BM}$, wobei sich die experimentellen Werte der ebendort angeführten Ce(III)-Komplexe in Grenzen von 2,10–2,77 BM bewegen. Wie aus Tabelle II ersichtlich ist, fügen sich sämtliche von uns bestimmten Werte gut in das oben angeführte Intervall ein.

Die Dehydratation der Komplexe beginnt ungefähr bei der Temperatur von 60°C und wird auf den GTA-Kurven von einem nicht besonders großen Endoeffekt

begleitet (die Ergebnisse der thermischen Analyse sind in Tabelle II angeführt) mit dem Scheitel im Temperaturbereich von 70–140°C. Ihr Verlauf ist bei sämtlichen Präparaten kontinuierlich. Bei den Komplexen $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2(\text{SCN})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist das Dehydratationsende mit der Zersetzung des organischen Liganden überdeckt, womit die Tatsache bestätigt wird, daß an ihren GTA-Kurven ein der Existenz einer wasserfreien Substanz entsprechendes Plateau, wie dies bei den übrigen Komplexen der Fall ist, nicht verzeichnet wurde. Der beim $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei 220°C verzeichnete Endoeffekt entspricht dem Schmelzpunkt dieser Verbindung (Schmelzpunkt mittels des Boetischen Schmelzpunkt-

TABELLE I

Analysenergebnisse der Cer(III)-komplexe mit bpyO_2

X = Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SCN^- , (Molmasse).

Nr	Komplex	Berechnet/Gefunden				
		% Ce	% X	% N	% C	% H
I	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (1 089)	12,86	9,76	10,29	44,11	3,89
		12,68	9,53	10,30	43,51	3,61
II	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (642)	21,84	16,57	8,73	37,44	2,83
		21,65	16,03	8,86	36,88	2,91
III	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (489)	28,67	21,77	5,73	24,58	2,89
		28,62	22,15	5,49	25,14	2,58
IV	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4\text{Br}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1 169)	11,99	20,51	9,59	41,11	3,40
		12,38	20,28	9,47	40,48	3,19
V	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2\text{Br}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (811)	17,27	29,55	6,99	29,98	2,77
		17,42	28,96	6,81	29,29	2,50
VI	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4\text{I}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (1 328)	10,55	28,67	8,44	36,19	2,89
		10,50	29,11	7,86	35,56	2,71
VII	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (927)	15,05	20,07	13,60	38,88	3,05
		15,05	20,46	13,73	38,27	2,83
VIII	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (721)	19,43	26,38	13,91	33,30	2,52
		19,49	26,02	13,60	32,63	2,43
IX	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (1 245)	11,25	23,87	9,01	38,58	3,08
		11,21	24,30	9,03	38,43	2,65
X	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (1 103)	12,70	15,79	13,93	46,82	3,29
		12,56	15,25	13,77	46,16	3,07
XI	$\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2(\text{SCN})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (764)	18,35	22,82	12,83	36,18	3,17
		18,25	22,50	13,26	36,10	2,82

apparates bei 221°C bestimmt). Wie die Versuchsdaten zeigen, verschiebt sich der Scheitel des Endoeffektes mit wachsender Zahl der gebundenen Wassermoleküle im Komplex zu den niedrigeren Temperaturen hin. Die mit über 200°C liegenden Temperaturen beginnende Zersetzung der organischen Komponente ist auf den GTA-Kurven von den höchsten Massenabnahmen und auf den DTA-Kurven von einem oder mehreren Exoeffekten begleitet. Als Endprodukt der Zersetzung wurde in der Mehrzahl der Fälle Cer(IV)-oxid nachgewiesen. Bei den Thiocyanatkomplexen zeigte sich, offensichtlich zufolge des Entstehens eines thermisch merklich stabilen Sulfids, keine Zersetzung und wurde selbst bei 700°C nicht vollständig beendet (bei höheren Temperaturen wurde keine Untersuchung durchgeführt). Demgegenüber wurde eine merkliche Beschleunigung der thermischen Zersetzung bei beiden Nitratkomplexen festgestellt, bei denen das Zersetzungsende bei Temperaturen von 450–460°C verzeichnet wurde. Beim Perchloratkomplex wurde bereits durch vorhergehende Überprüfungen festgestellt, daß die Zersetzung explosiv verläuft. Durch Vergleichen des Zersetzungsbeginns der organischen Komponenten (Plateau-

TABELLE II

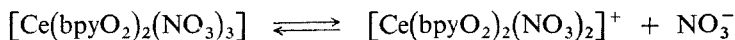
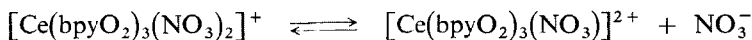
Untersuchungsergebnisse der thermischen Analyse, der Magnetochemie und der Molleitfähigkeit der hergestellten Substanzen

Substanz	E ^a , °C	P ^b , °C	K ^c , °C	μ_{ef} (BM)	$\lambda_M, \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$		T ^d
					CH ₃ NO ₂	CH ₃ CN	
I	95	140–200	520	2,45	165	246	1 : 2
II	110	155–245	510	2,39	unlöslich		
III	120	205–250	515	2,42	unlöslich		
IV	110	165–195	535	2,42	241	363	1 : 3
V	95	150–210	540	2,43	unlöslich		
VI	70	140–220	480	2,52	260	402	1 : 3
VII	80 220	180–240	460	2,50	100	163	1 : 1
VIII	140	—	450	2,42	23,5	31	>Nichtelekt.
IX		nicht untersucht		2,76	273	419	1 : 3
X	85	130–205	—	2,52	231	365	1 : 3
XI	70	—	—	2,44	58	96	>Nichtelekt.

^a Scheitel des Endoeffektes, ^b Plateau (wasserfreie Substanz), ^c Zersetzungsende, ^d Elektrolyt vom Typ, >Nichtel ... λ_M ist höher, als dem Nichtelektrolyten entspräche, aber niedriger als der vollen Dissoziation in die 1. Stufe entspricht, μ_{ef} bei 25°C gemessen.

-Ende) kann konstatiert werden, daß die thermische Stabilität der dehydratisierten Komplexe mit sinkender Zahl der 2,2'-Bipyridyl-N,N'-dioxide im Komplexmolekül steigt.

Wie die an 10^{-3} M Lösungen in Nitromethan, bzw. Acetonitril durchgeführte Messung zeigte (Tab. II), verhalten sich Komplexe mit vier Molekülen des organischen Ligands in beiden Lösungsmitteln wie Elektrolyten vom Typ 1 : 3 (siehe¹⁰). Eine Ausnahme bildet lediglich der Chloridkomplex, der sich wie ein Elektrolyt vom Typ 1 : 2 verhält. Es ergibt sich dies offensichtlich zufolge der Tatsache, daß das Chloridanion einen geringeren Halbmesser als das Bromid-, Jodid-, Perchlorat- Thiocyanation besitzt, womit seine Koordination am Cerzentralatom ermöglicht wird. Die Vergrößerung der Raumeinheit der Liganden in der Umgebung des Cerzentralatoms beim Komplex $Ce(bpyO_2)_3(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ mit Bezug auf den Komplex $Ce(bpyO_2)_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ erklärt offensichtlich die Tatsache, daß sich der erstere wie ein Elektrolyt vom Typ 1 : 1, der zweite hingegen wie ein komplexer Nichtelektrolyt verhält. Die aus den Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Schlüsse stehen mit den Ergebnissen der Infrarotspektroskopie in guter Übereinstimmung (Tab. III). Beim Komplex $Ce(bpyO_2)_3(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ können sowohl die Maxima der koordinierten NO_3^- -Gruppe (ν_6 bei 820 cm^{-1} , ν_1 bei 1307 cm^{-1} und 1327 cm^{-1}) als auch das Maximum der Ionen- NO_3^- -Gruppe ν_3 bei 1388 cm^{-1} verlässlich identifiziert werden. Beim Komplex $Ce(bpyO_2)_2(NO_3)_3 \cdot H_2O$ wurden lediglich Maxima der koordinierten NO_3^- -Gruppe (ν_6 bei 818 cm^{-1} und ν_1 bei 1308 cm^{-1}) verzeichnet, während das Maximum der ionenmäßig gebundenen NO_3^- -Gruppe im Infrarotspektrum dieser Substanz vollkommen fehlt. Es kann demnach geschlossen werden, daß sämtliche NO_3^- -Gruppen in diesem Komplex am Cerzentralatom koordiniert sind, während beim Komplex $Ce(bpyO_2)_3(NO_3)_3 \cdot 2 H_2O$ zwei NO_3^- -Gruppen koordiniert sind und eine ionenmäßig gebunden ist. Die Zuordnung der Absorptionsmaxima der Ionen- und koordinierten NO_3^- -Gruppen wurde auf Grund der Arbeiten¹¹⁻¹³ durchgeführt. Die verbliebenen Absorptionsmaxima der NO_3^- -Gruppe konnten zufolge ihrer Überdeckung mit den Absorptionsmaxima des organischen Liganden nicht verlässlich identifiziert werden. Beide Nitratkomplexe weisen einen unerheblich höheren Wert der Moleleitfähigkeit auf, als den Nichtelektrolyten, bzw. den Elektrolyten vom Typ 1 : 1 ($75-95\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ in CH_3NO_2 und $120-160\ \Omega^{-1}\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$ in CH_3CN) entspräche¹⁰. Es ist dies offensichtlich die Folge einer teilweisen Dissoziation des Komplexes im gegebenen Lösungsmittel:



Eine derartige Leitfähigkeitserhöhung wurde auch von anderen Autoren¹⁴ bei der Untersuchung von Komplexen der Nitrats der Seltenerdelemente mit Oktamethyl-

pyrophosphamid beobachtet. Der Komplex $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_2(\text{SCN})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zeigt in beiden Lösungsmitteln eine Leitfähigkeit, die sich dem Wert der in der Literatur¹⁰ angeführten Molleitfähigkeit für den Elektrolyten vom Typ 1 : 1 nähert, wobei dies wahrscheinlich als Folge eines gewissen Anteils der ionenmäßig gebundenen Thiocyanatgruppe zu werten ist. Beim Komplex $\text{Ce}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entspricht der Singlett-

TABELLE III

Infrarotspektren der untersuchten Komplexe (I–XI)

Intensität: (1) schwach, (2) mittelstark, (3) stark.

bpyO ₂	Komplexe					Zuordnung
	I	II	III	IV	V	
840(3)	839(3)	835(3)	838(3)	836(3)	836(3)	δ N—O
853(3)	852(3)	847(3)	854(3)	848(3)	846(3)	
1 256(3)	1 217(3)	1 217(3)	1 213(3)	1 220(3)	1 215(3)	ν N—O
1 264(3)	1 228(3)	1 230(3)	1 240(3)	1 238(3)	1 237(3)	
	1 262(2)	1 266(3)	1 260(3)	1 256(2)	1 249(3)	
			1 268(2)		1 262(3)	
	3 380(3)	3 205(3)	3 330(3)	3 425(3)	3 350(3)	ν O—H ¹¹
Komplexe						
VI	VII	VIII	IX	X	XI	
			627(3)			ν ₄ ClO ₄ ⁻
	820(2)	818(2)				ν ₆ NO ₃ ⁻ koord.
845(3)	837(3)	840(3)	836(3)	836(3)	837(3)	δ N—O
850(3)	850(3)	853(3)	848(3)	850(3)	848(3)	
			1 095(3)			ν ₃ ClO ₄ ⁻
1 223(3)	1 215(3)	1 222(3)	1 215(3)	1 215(3)	1 220(3)	ν N—O
1 235(3)	1 232(3)	1 240(3)	1 238(3)	1 237(3)	1 238(3)	
1 256(3)	1 239(3)	1 257(3)	1 262(3)	1 260(3)	1 259(3)	
	1 258(3)					
	1 307(3)	1 308(3)				ν ₁ NO ₃ ⁻ koord.
	1 327(3)					
	1 388(3)					ν ₃ NO ₃ ⁻ Ion
				2 056(3)	2 060(3)	ν C≡N ¹¹
3 380(3)	3 350(3)	3 450(3)	3 420(3)	3 400(3)	3 400(3)	ν O—H ¹¹

charakter der Absorptionsmaxima den Valenzschwingungen ν_3 ClO_4^- bei 1095 cm^{-1} und ν_4 bei 623 cm^{-1} dem ionenmäßig gebundenen Perchloranion¹⁵, u. zw. wiederum in guter Übereinstimmung mit den Mollleitfähigkeitswerten, aus denen hervorgeht, daß sich der angeführte Komplex wie ein Elektrolyt vom Typ 1 : 3 verhält. In den Infrarotspektren aller untersuchten Komplexe wurde mit Bezug auf das freie 2,2'-Bipyridyl-N,N'-dioxid eine von einer Spaltung auf drei bis vier Komponenten begleitete Verschiebung des Absorptionsmaximums der Valenzschwingung $\nu\text{N—O}$ verzeichnet, wodurch die Koordination des organischen Liganden an das Cerzentralatom mittels der Sauerstoffatome bestätigt wird; sie wird dem Absinken des Charakters der π -Bindung in der N—O-Bindung zugeschrieben¹⁶. Zur Koordinationsindikation kann auch die Deformationsschwingung $\delta\text{N—O}$ herangezogen werden, die verzeichneten Verschiebungen sind hier jedoch wesentlich niedriger als beim $\nu\text{N—O}$.

Auf Grund der angeführten Pulver-Debyeogramme kann gesagt werden, daß die Komplexe I, V, XI röntgenographisch amorph sind. Die übrigen sind kristallisch, eine gegenseitige Isomorphie konnte jedoch nicht beobachtet werden.

LITERATUR

1. Březina F.: diese Zeitschrift 39, 2162 (1974).
2. Miller V. W., Madan S. K.: J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 3710 (1970).
3. Haginiwa J.: J. Pharm. Soc. Japan 75, 731 (1955), Chem. Abstr. 50, 3435 (1956).
4. Pitra J., Veselý Z., Kavka F.: *Laboratorní úprava chemikálií a pomocných látek*, S. 54, 75. Herausgegeben von SNTL, Prag 1969.
5. Lewis J., Wilkins R. G.: *Modern Coordination Chemistry, Principles and Methods*, S. 403, 409. Interscience, London—New York 1960.
6. Přibil R.: Chem. Listy 50, 1440 (1956).
7. Přibil R.: *Komplexony v chemické analýze*, S. 301. Herausgegeben vom Nakladatelství ČSAV, Prag 1957.
8. Tomiček O.: *Kvantitativní analýza*. Herausgegeben von SZN, Prag 1958.
9. Serebrennikov V. V., Aleksejenko L. A.: *Kurs Khimii Redkozemelnych Elementov*, S. 53. Izd. Tomsk. Univ., Tomsk 1963.
10. Geary W. J.: Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).
11. Nakamoto K.: *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, S. 93. Wiley, New York 1964.
12. Bertan P. B., Madan S. K.: J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3081 (1972).
13. Kůtek F., Dušek B.: diese Zeitschrift 37, 1967 (1972).
14. Sylvanovich J. A., Madan S. K.: J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2569 (1972).
15. Speca A. N., Pytlewski L. L., Karayannis N. M.: J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 1227 (1974).
16. Vinciguerra A., Simpson P. G., Kagiuti V., Quagliano J. V.: Inorg. Chem. 2, 286 (1963).

Übersetzt von K. Grundfest.