

DARSTELLUNG UND SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG VON *mer*-TRIHALOGENO-CARBONYL-OXALATO-OSMATEN(III)

H. SCHULZ und W. PREETZ *

*Institut für anorganische Chemie der Christian—Albrechts-Universität, 23 Kiel 1,
Olshausenstr. 40–60 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 1. April 1982)

Summary

Upon treatment of *trans*-[OsX₄(CO)₂][−] or [OsX₅CO]^{2−} with oxalate in aqueous solution new complexes of the type *mer*-[OsX₃(CO)ox]^{2−} (X = Cl, Br, I) are formed. The IR and Raman spectra are assigned according to point group C_s. In the UV/VIS spectra, recorded at 10 K, charge transfer transitions from ligand levels, splitted by spin-orbit coupling, (π + σ)t_{1u}(X) and πt_{2u}(X) to t_{2g}(Os³⁺) are observed. Two weak bands with vibrational fine structure in the NIR region are assigned to intraconfigurational transitions within the ground term of osmium(III). The assignment is confirmed by bands of the same frequency observed in the electronic Raman spectrum.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von *trans*-[OsX₄(CO)₂][−] oder [OsX₅CO]^{2−} mit Oxalat entstehen in wässriger Lösung die neuen Komplexe des Typs *mer*-[OsX₃(CO)-ox]^{2−} (X = Cl, Br, I). Die IR- und Ramanspektren werden entsprechend der Punktgruppe C_s zugeordnet. In den bei 10 K registrierten UV/VIS-Spektren werden Charge-Transfer-Übergänge von den durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Ligandenniveaus (π + σ)t_{1u}(X) und πt_{2u}(X) nach t_{2g}(Os³⁺) beobachtet. Zwei schwache Absorptionen mit Schwingungsfeinstruktur im NIR-Bereich werden als Intraconfigurationsübergänge innerhalb des Grundterms von Osmium(III) gedeutet. Die Zuordnung wird durch Banden gleicher Frequenzen im elektronischen Ramanspektrum bestätigt.

Einleitung

In Halogenocarbonylosmaten(III) der Typen [OsX₅(CO)]^{2−} bzw. *cis/trans*-[OsX₄(CO)₂][−] (X = Cl, Br, I), sind infolge des grossen *trans*-Effekts der CO-Gruppen die diesen gegenüber angeordneten Liganden stark labilisiert. Das zeigt

sich z.B. durch die schnelle Hydrolyse in wässriger Lösung [1]. Durch die Koordinierung der zweizähligen Oxalatgruppe wird als Auswirkung des Chelateffekts eine beträchtliche Stabilisierung erreicht, so dass die sehr beständigen Komplexe $mer-[OsX_3(CO)ox]^{2-}$ entstehen. Sie werden als (TBA)- und Cs-Salze präparativ dargestellt und durch die Elektronen- und Schwingungsspektren charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Darstellung und Eigenschaften

Zur Darstellung der Komplexe der homologen Reihe $mer-[OsX_3(CO)ox]^{2-}$ ($X = Cl, Br, I$), kann sowohl von den entsprechenden *trans*-Dicarbonyl- als auch von den Monocarbonyl-Verbindungen ausgegangen werden. Die *trans*-ständige Position zu CO-Liganden ist immer stark labilisiert, so dass in wässriger Lösung in beiden Fällen momentan $[OsX_4(H_2O)(CO)]^-$ gebildet wird [1]. In Gegenwart von Oxalat erfolgt am Aquokomplex sehr schnell eine Anation, wobei die ox-Gruppe in *trans*-Stellung zum CO zunächst monodental koordiniert wird. In einem schnellen Folgeschritt stabilisiert sich das System durch Ausbildung eines Chelatrings, in dem ein *cis*-ständiger Halogenidligand substituiert wird, so dass stereospezifisch $mer-[OsX_3(CO)ox]^{2-}$ entsteht.

Aus $mer-[OsI_3(CO)ox]^{2-}$ lassen sich durch oxidativen Ligandenaustausch mit Cl_2 und Br_2 in trockenem Dichlormethan die entsprechenden Chloro- bzw. Bromo-Verbindungen darstellen. Es werden dabei charakteristische Farbänderungen von dunkelblau über grün nach gelb (Cl_2) bzw. über blaugrün nach orange (Br_2) beobachtet. Bei den Zwischentönen handelt es sich um nicht weiter identifizierte halogengemischte Komplexe, die bei entsprechender Dosierung des Oxidationsmittels direkt aus der CH_2Cl_2 -Lösung mittels Cs-Trichloracetat/Ethanol als Cs-Komplexsalze fällbar sind. Dabei liefert der oxidierende Partner selbst die für die nucleophile Substitution notwendigen Halogenidionen.

Die UV/VIS-spektrophotometrische Verfolgung der Oxidationsreaktion zeigt den schrittweisen Austausch der drei I-Liganden gegen Cl bzw. Br durch eine hypsochrome Verschiebung der CT-Übergänge an. Wird $mer-[OsI_3(CO)ox]^{2-}$ mit mehrfachem Überschuss von Cl_2 bzw. Br_2 umgesetzt, so bilden sich die entsprechenden Pentahalogeno-Carbonylkomplexe, während der Oxalatligand zu CO_2 oxidiert wird.

Die verschiedenen Wege zur Darstellung der Komplexe $mer-[OsX_3(CO)ox]^{2-}$ sind im Reaktionsschema, Fig. 1, zusammengestellt.

Die wässrig-neutralen Lösungen der drei Komplexhomologen sind bei Raumtemperatur einige Stunden haltbar. Unterhalb von $0^\circ C$ sind keine Hydrolyseprozesse mehr nachweisbar. Vor Licht geschützt, sind die festen Tetraalkylammonium- und Alkalisalze völlig stabil.

Während die Löslichkeit der Cs-Salze in Wasser mit steigendem Molekulargewicht des Komplexanions zunimmt, verhält es sich mit den insgesamt schwerer löslichen (TBA)-Salzen umgekehrt. Alle (TBA)-Salze sind ausgezeichnet in CH_2Cl_2 und Aceton löslich.

Bei der Trennung eines Gemisches von $[OsX_3(CO)ox]^{2-}$ ($X = Cl, Br, I$), am DEAE-Cellulose-Ionenaustauscher ordnen sich die drei Komplexionen nach steigendem Molekulargewicht im Streckenverhältnis von etwa 3/2/1 an. Ver-

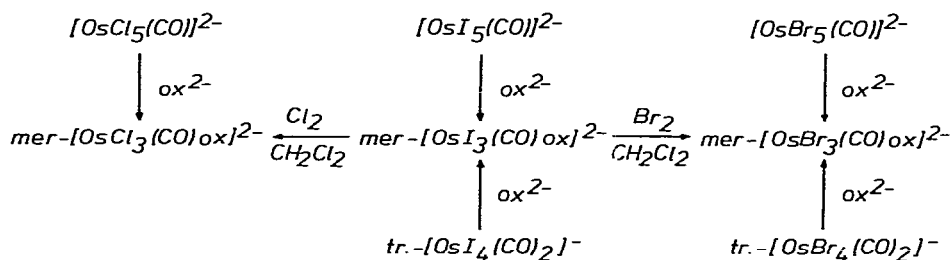


Fig. 1. Darstellung von $\text{mer-}[\text{OsX}_3(\text{CO})\text{ox}]^{2-}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

glichen mit den entsprechenden Hexahalogenokomplexen werden sie aufgrund des geringeren Molekulargewichts bedeutend schneller eluiert [3].

IR- und Ramanspektren

Die Interpretation der Schwingungsspektren von $\text{mer-}[\text{OsX}_3(\text{CO})\text{ox}]^{2-}$ erfolgt in Anlehnung an frühere Zuordnungen für die Verbindungstypen $[\text{OsX}_5(\text{CO})]^{2-}$ [2,4] und $[\text{OsX}_n\text{I}_{4-n}\text{ox}]^{2-}$ ($n = 0-4$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) [5,6,7]. Für alle drei Komplexe kann C_s -Punktsymmetrie angenommen werden. Demnach kommen nur zwei Schwingungsrassen in Betracht: die symmetrische, im Raman besonders intensiv erscheinende A' - und die vielfach nur im IR auftretende antisymmetrische A'' -Schwingung.

In Tab. 1 sind die IR- und Ramanfrequenzen von $\text{mer-}(\text{TBA})_2[\text{OsX}_3(\text{CO})\text{ox}]$ zusammengefasst und den einzelnen Normalschwingungen zugeordnet worden. Die Schwingungen des (TBA)-Kations bleiben unberücksichtigt. Die IR- und Ramanspektren von $\text{mer-}(\text{TBA})_2[\text{OsBr}_3(\text{CO})\text{ox}]$ sind in Fig. 2 wiedergegeben. Mit Ausnahme von $\text{mer-}[\text{OsI}_3(\text{CO})\text{ox}]^{2-}$ liegen die $(\text{C}\equiv\text{O})$ -Valenzschwingungen minimal niedriger als bei den entsprechenden Pentahalogenocarbonylen. Bedingt durch die abnehmende Elektronegativität der Halogenliganden in der Reihe $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ wird in zunehmendem Masse die Elektronendichte am Zentralatom erhöht und somit die Rückbindung des Carbonylliganden verstärkt. Folgerichtig wird $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ vom Chloro- zum Iodokomplex zu kleineren Wellenzahlen abgesenkt. Auf der langwelligen Seite der Carbonylschwingung wird bei der Bromo- und der Iodoverbindung eine scharfe IR-Absorption geringer Intensität registriert, die als $\nu(^{13}\text{C}\equiv\text{O})$ -Satellit interpretiert wird.

Durch die starke π -Rückbindung des zur Oxalatgruppe *trans*-ständigen CO-Liganden werden am Chelatring Elektronenverschiebungen zum Zentralatom verursacht. Gegenüber den bei $[\text{OsX}_4\text{ox}]^{2-}$ [5] registrierten Schwingungsfrequenzen erniedrigt sich deshalb $\nu(\text{C}=\text{O})$ um etwa 1%, während $\nu(\text{C}-\text{O})$ folgerichtig hypsochrom verschoben wird.

Im Spektralbereich unter 620 cm^{-1} erscheinen die charakteristischen Valenz- und Deformationsschwingungen des $\text{OsX}_3\text{O}_2\text{C}$ -Gerüsts. Für die $\text{X}-\text{Os}-\text{X}$ -Achse wird die symmetrische Valenzschwingung bevorzugt im Raman-, die entsprechende antisymmetrische nur im IR-Spektrum registriert. Die Schwingung des zum Oxalat *trans*-ständigen Halogenliganden $\nu(\text{O})\text{OsX}$ erscheint nur bei der Chloro- und Bromo-Verbindung als separate Bande. In Übereinstimmung zu den früher beschriebenen Oxalato-Osmaten(IV) [5,6,7] wird $\delta(\text{OsO}_2)$ stets als charakteristische, besonders IR-aktive Bande um 280 cm^{-1} registriert.

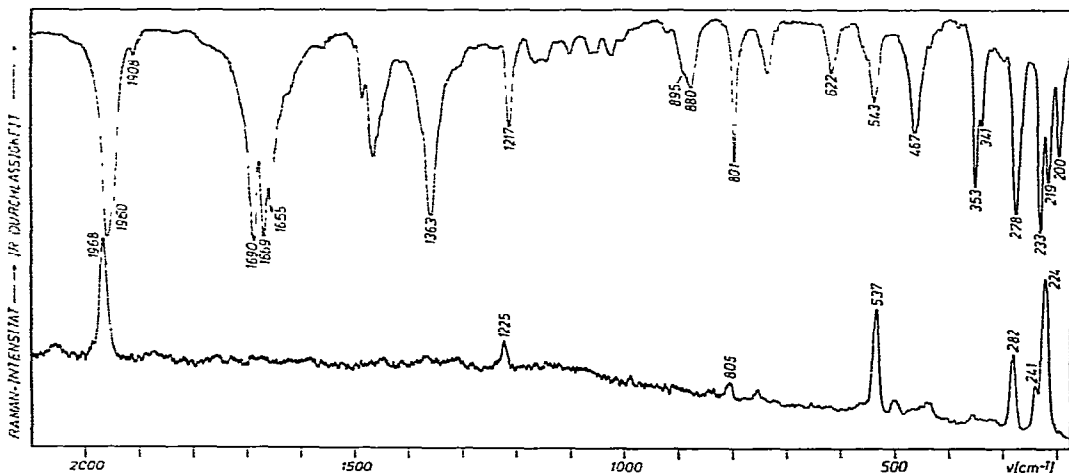
TABELLE 1

IR- UND RAMAN-SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) FÜR $\text{mer}-(\text{TBA})_2[\text{OsX}_3(\text{CO})\text{ox}]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)

$\text{mer}[\text{OsCl}_3(\text{CO})\text{ox}]^{2-}$		$\text{mer}[\text{OsBr}_3(\text{CO})\text{ox}]^{2-}$		$\text{mer}[\text{OsI}_3(\text{CO})\text{ox}]^{2-}$		Zuordnung
IR	Ra	IR	Ra	IR	Ra	
1960	1961	1960	1968	1946	1945	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1907		1908		1900		$\nu(^{13}\text{C}\equiv\text{O})$
1703	1704	1690		1691	1696	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$
1682		1669		1672		$\nu_s(\text{C}=\text{O})$
1670		1655		1660		$\nu_{as}(\text{C}=\text{O})$
1365		1363		1371	1373	$\nu_s(\text{C}-\text{O})$
1220		1217	1225	1223	1225	$\nu_{as}(\text{C}-\text{O})$
894		895		898	900	$\nu(\text{C}-\text{C})$
885		880		884	885	$\delta(\text{CO}_2)$
805		801	805	800		$\delta(\text{CO}_2)$
620		622		616	625	$\delta(\text{OsCO})$
596				585		$\nu(\text{OsC})$
544	537	543	537	530	534	$\nu(\text{OsO})$
469						Ringdef.
456		467		463		Ringdef.
354	359	353		355	355	Ringdef.
		341		339		Ringdef.
325	330		241	168	178	$\nu(\text{O})\text{OsX}$
307		233		168		$\nu_{as}(\text{OsX}_2^{tr.})$
	315	219	224		178	$\nu_s(\text{OsX}_2^{tr.})$
273	281	278	282	273	280	$\delta(\text{OsO}_2)$
		200		220	230	$\delta(\text{OsOX})$
				208	142	$\delta(\text{OsOX})$

Elektronenspektren

Die UV/VIS-Absorptionsspektren von $\text{mer}-(\text{TBA})_2[\text{OsX}_3(\text{CO})\text{ox}]$, (Fig. 3), ähneln sehr denen der früher beschriebenen Neutralkomplexe $[\text{OsX}_3(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})_2]$ [1]. Der Grund dafür ist in der gleichartigen unmittelbaren oktaedrischen Um-

Fig. 2. IR- (oben) und Raman-Spektrum (unten) von $\text{mer}-(\text{TBA})_2[\text{OsBr}_3(\text{CO})\text{ox}]$.

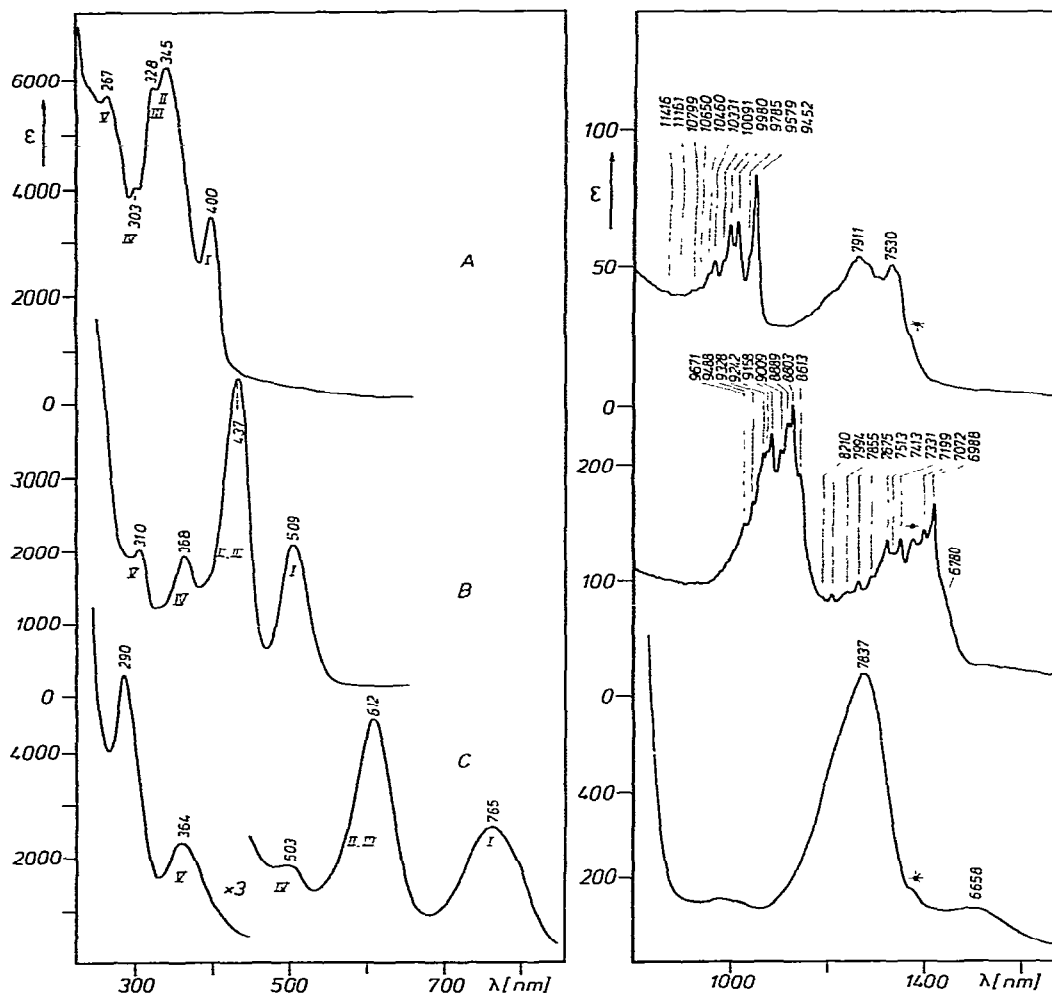


Fig. 3. Absorptionsspektren von $mer-(TBA)_2[OsCl_3(CO)ox]$ (A), $mer-(TBA)_2[OsBr_3(CO)ox]$ (B) und $mer-(TBA)_2[OsI_3(CO)ox]$ (C), (links: UV/VIS, Maxima in nm, gemessen an Filmen auf Quarzscheiben; rechts: NIR, Maxima in cm^{-1} , gemessen an KBr-Presslingen, jeweils bei 10 K) * = Quarzabsorption.

gebung des Zentralions zu sehen. Die Farbe der Verbindungen beruht auf den intensiven Charge-Transfer-Übergängen, die zum grössten Teil in den sichtbaren Spektralbereich fallen. Beim Austausch von Cl gegen Br bzw. I ist, der Abnahme der optischen Elektronegativitäten folgend, eine systematische Rotverschiebung aller Metallreduktionsbanden zu erkennen.

In Analogie zu den Bis-Aquokomplexen werden die CT-Banden I–III als erlaubte Übergänge von den infolge der Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Ligandenniveaus $(\pi + o)t_{1u}(X) \rightarrow t_{2g}(Os^{3+})$ und IV, V als $\pi t_{2u}(X) \rightarrow t_{2g}(Os^{3+})$ zugeordnet [8,9].

Im nahen infraroten Bereich (NIR) treten im Vergleich zu den sehr intensiven CT-Banden deutlich schwächere Absorptionen auf, Fig. 3, rechte Seite. Ähnlichkeiten mit den NIR-Spektren der kürzlich beschriebenen Verbindungen $[OsX_4-$

TABELLE 2
 INTRAKONFIGURATIONÜBERGÄNGE MIT SCHWINGUNGSFEINSTRUKTUR VON $(TBA)_2[OsX_3(CO)_{ox}]$, (X = Cl, Br, I)

X	λ (nm)	ν (cm^{-1})	Zuordnung	X = Br	λ (nm)	ν (cm^{-1})	Zuordnung	
X = Cl	1328	7530	$\Gamma_{3,4}$	X = Br	1475	6780	$\Gamma_{3,4}$	
	1264	7911	?		1431	6988	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsBr)$	
	1058	9452	$\Gamma_{3,4}$		1414	7072	$\Gamma_{3,4} + \delta(OsO_2)$	
	1044	9579	$\Gamma_{3,4} + \delta(OsCl_2)$		1389	7199	$\Gamma_{3,4} + 2\nu(OsBr)$	
	1022	9785	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsCl)$		1364	7331	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsO)$	
	1002	9980	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsO)$		1349	7413	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsC)$	
	991	10091	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsC)$		1331	7513	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsO) + \nu(OsBr)$	
	968	10331	$\Gamma_{3,4} + \nu(C-C)$		1303	7675	$\Gamma_{3,4} + \nu(C-C)$	
	956	10460	$\Gamma_{3,4} + 2\nu(OsO)$		1273	7855	$\Gamma_{3,4} + 2\nu(OsO)$	
	939	10650	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsCl) + \nu(C-C)$		1251	7994	$\Gamma_{3,4} + \nu(C-O)$	
	926	10799	$\Gamma_{3,4} + \nu(C-O)$		1218	8210	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsBr) + \nu(C-O)$	
	896	11161	$\Gamma_{3,4} + \nu(C=O)$		1161	8613	$\Gamma_{3,4}$	
	876	11416	$\Gamma_{3,4} + \nu(C\equiv O)$		1136	8803	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsBr)$	
	X = I	1502	6658		$\Gamma_{3,4}$	1125	8889	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsO_2)$
		1276	7837		$\Gamma_{3,4}$	1110	9009	$\Gamma_{3,4} + 2\nu(OsBr)$
						1092	9158	$\Gamma_{3,4} + \delta(OsO)$
				1082	9242	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsC)$		
			1072	9328	$\Gamma_{3,4} + \nu(OsBr) + \nu(OsO)$			
			1054	9488	$\Gamma_{3,4} + \nu(C-C)$			
			1034	9671	$\Gamma_{3,4} + 2\nu(OsO)$			

(CO)py]⁻ [10] sind unverkennbar. Demnach handelt es sich um Intraconfigurationsübergänge innerhalb des durch Spin-Bahn-Kopplung und Symmetrierniedrigung nach C_s aufgespaltenen ²T_{2g}-Grundzustands. Das für C_s-Symmetrie

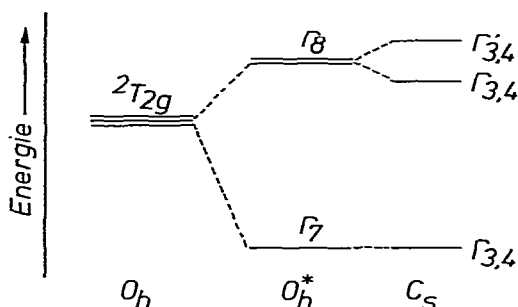


Fig. 4. Aufspaltung des ²T_{2g}(t_{2g}⁵) Grundterms durch Spin-Bahn-Kopplung und Symmetrierniedrigung.

unter Berücksichtigung von Spin-Bahn-Wechselwirkungen abgeleitete Termdiagramm (Fig. 4), weist keine bahntypischen Zustände mehr auf. Es bestehen elektronische Übergangsmöglichkeiten vom doppelt spinentarteten Grundzustand zu den beiden Kramersschen Dubletts $\Gamma_{3,4}$ und $\Gamma'_{3,4}$. Entsprechend der Stellung der Halogenliganden in der nephelauxetischen Reihe verschieben sich die Bandenpaare in den Absorptionsspektren von der Chloro- über die Bromo- zur Iodo-Verbindung bathochrom.

Für *mer*-[OsBr₃(CO)ox]²⁻ wird die Lage der wegen des Laporte-Verbots im Absorptionsspektrum nur schwachen Intraconfigurationsübergänge durch das elektronische Ramanspektrum eindeutig festgelegt. Mit der Erregerlinie 457.9 nm werden $\Gamma'_{3,4}$ bei 8610 cm⁻¹ und $\Gamma_{3,4}$ bei 6780 cm⁻¹ als scharfe Signale gefunden. Bei der entsprechenden Iodo-Verbindung sind mit keiner der zur Verfügung stehenden kurzwelligeren Laserlinien die O—O-Übergänge messbar. Für den Chlorokomplex scheitert die Messung der elektronischen Ramanbanden an apparativen Schwierigkeiten (langwellige Grenze der Empfindlichkeit von Monochromator und Empfänger).

Neben den reinen elektronischen Übergängen sind in den Absorptionsspektren von *mer*-[OsCl₃(CO)ox]²⁻ und *mer*-[OsBr₃(CO)ox]²⁻ Serien weiterer Maxima zu erkennen, die auf Kopplungen der elektronischen mit den vibronischen Wellenfunktionen zurückzuführen sind. Den Auswahlregeln entsprechend sind ausschliesslich Kopplungen mit asymmetrischen Schwingungen der Rasse A'' zu erwarten. Insbesondere bei *mer*-[OsBr₃(CO)ox]²⁻ wird für die beiden Intraconfigurationsübergänge eine weitgehend analoge Schwingungsfeinstruktur registriert, bei der Kopplungen bis hin mit $\nu_{as}(C\equiv O)$ aufgelöst sind (Tab. 2).

Experimentelles

Über die Darstellung der Ausgangssubstanzen ist früher berichtet worden [2,8]. Die Elektronenspektren wurden mit einem Acta M VII der Fa. Beckman bei 10 K als Film auf Quarzscheiben bzw. an KBr-Presslingen gemessen. Der IR-Bereich von 100–2000 cm⁻¹ wurde an dem Fourier Transform IR-Spektrometer-

system NIC-7199 der Fa. Nicolet registriert. Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit einem Cary 82 der Fa. Varian an rotierenden Proben bei 80 K [11].

mer-[OsI₃(CO)ox]²⁻

800 mg *trans*-(TBA)[OsI₄(CO)₂] werden in 100 ml Aceton gelöst und mit 30 g Oxalsäure sowie 70 ml Wasser 50 min am Rückfluss erhitzt. Die anfänglich dunkelgrüne Lösung erscheint nach beendeter Reaktion dunkelblau. Nach Abkühlen auf 3°C wird das Aceton am Rotationsverdampfer abgezogen und die auskristallisierte Oxalsäure abzentrifugiert. Zur Isolierung des blauen *mer*-[OsI₃(CO)ox]²⁻ von geringen Anteilen des Edukts und Nebenprodukten gibt man das Reaktionsgemisch auf eine DEAE-Cellulose-Ionenaustauschersäule (Elutionslösung: 2 M NaCl/0.02 N H₂SO₄, 150 ml Durchsatz pro Stunde). Der reine Komplex wird mittels einer Mischung aus Elutionslösung und Aceton im Verhältnis 1/1 von der Cellulose befreit [3]. Das Aceton wird abgezogen und das Produkt mit (TBA)HSO₄ in Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird nach mehrmaligem Waschen mit Wasser bis zur Trockne eingedampft, in wenig Ethanol aufgenommen und durch Zugabe von Diethylether *mer*-(TBA)₂[OsI₃(CO)ox] ausgefällt. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Ethanol/Ether führt zu grösseren, blauschwarz gefärbten Kristallen. Das entsprechende Cs-Komplexsalz erhält man beim Zusammengeben einer ethanolischen Cs-Trichloracetat-Lösung und einer ebenfalls ethanolischen (TBA)-Komplexsalz-Lösung.

Die Ausbeute liegt bei 90%, die Analysenergebnisse enthält Tabelle 3.

mer-[OsBr₃(CO)ox]²⁻

500 mg K₂[OsBr₅(CO)], 15 g Natriumoxalat und 15 g Oxalsäure werden in 200 ml Wasser 30 min am Rückfluss erhitzt. Die sich von dunkelbraun nach orange verfärbende Lösung wird auf 3°C abgekühlt, an einem Cellulose-Ionenaustauscher gereinigt und entsprechend der Iodo-Verbindung zu *mer*-(TBA)₂[OsBr₃(CO)ox] bzw. *mer*-Cs₂[OsBr₃(CO)ox] aufgearbeitet.

Die Darstellung von *mer*-[OsBr₃(CO)ox]²⁻ gelingt auch ausgehend von *trans*-(TBA)[OsBr₄(CO)₂], wenn analog zur Arbeitsvorschrift für [OsI₃(CO)ox]²⁻ verfahren wird.

Die Ausbeute beträgt für beide Reaktionsvarianten 80%; die Analysenergebnisse sind Tabelle 3 zu entnehmen.

mer-[OsCl₃(CO)ox]²⁻

500 mg Rb₂[OsCl₅(CO)] werden mit 10 g KCl und 60 g Oxalsäure in 100 ml

TABELLE 3

ANALYSENERGEBNISSE (Gef. (ber.) (%))

	Os	Halogen	Cs	C	O
<i>mer</i> -Cs ₂ [OsCl ₃ (CO)ox]	27.8 (28.04)	15.2 (15.68)	38.9 (39.18)	5.7 (5.31)	11.5 (11.79)
<i>mer</i> -Cs ₂ [OsBr ₃ (CO)ox]	22.9 (23.43)	29.6 (29.53)	31.8 (32.74)	4.6 (4.44)	9.3 (9.85)
<i>mer</i> -Cs ₂ [OsI ₃ (CO)ox]	19.5 (19.96)	39.6 (39.96)	27.5 (27.90)	3.8 (3.78)	8.6 (8.40)

Wasser 3 Stunden am Rückfluss erhitzt. Die erhaltene, leuchtend gelbe Lösung wird auf 3°C abgekühlt, von der auskristallisierten Oxalsäure befreit und nach Reinigung am Cellulose-Ionenaustauscher wie oben beschrieben zum (TBA)- bzw. Cs-Komplexsalz aufgearbeitet.

Die Ausbeute liegt bei 90%; die Analysenergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Dank

Für die Förderung dieser Arbeit danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie.

Literatur

- 1 F.H. Johannsen und W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 436 (1977) 143.
- 2 F.H. Johannsen und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 221.
- 3 G. Barka und W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 433 (1977) 147.
- 4 M.J. Cleare, H.P. Fritz und W.P. Griffith, *Spectrochim. Acta A*, 28 (1972) 2019.
- 5 H. Homborg, W. Preetz, G. Barka und G. Schätzel, *Z. Naturforsch. B*, 35 (1980) 554.
- 6 W. Preetz und H. Schulz, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 62.
- 7 H. Schulz und W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- 8 W. Preetz und F.H. Johannsen, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 397.
- 9 S.B. Piepho, W.H. Inskeep, P.N. Schatz, W. Preetz und H. Homborg, *Mol. Phys.*, 30 (1975) 1569.
- 10 H.-G. Greulich und W. Preetz, *J. Organometal. Chem.*, 220 (1981) 201.
- 11 H. Homborg und W. Preetz, *Spektrochim. Acta A*, 32 (1976) 709.