

Herstellung wasserfreier Thiocyanate der Seltenerdmetalle

Von

K. Rossmanith

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 12. Juli 1962)

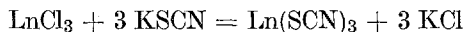
Durch Umsatz der wasserfreien Chloride mit Kaliumthiocyanat in Tetrahydrofuran (THF) konnten erstmalig wasserfreie Thiocyanate von Seltenerdmetallen als kristalline, sehr hygroskopische Substanzen isoliert werden; ihre Löslichkeit und das Verhalten im Hochvakuum wurde untersucht. Sie besaßen die Zusammensetzung $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot 4 \text{ THF}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}$) bzw. $\text{M}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{ THF} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ($\text{M} = \text{Yb}$). Der Solvatäther wurde unterhalb 150° abgegeben, wobei die solvatfreien Produkte resultierten.

Für Untersuchungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln sollten Thiocyanate von Seltenerdmetallen unter wasserfreien Bedingungen eingesetzt werden. Die Hydrate dieser Verbindungen sind zwar gut bekannt, geben ihr Kristallwasser aber nur unter Zersetzung ab; man muß daher zur Darstellung der wasserfreien Verbindungen von vornherein unter Wasserausschluß arbeiten. *Reed, Hopkins* und *Audrieth*¹ berichteten zwar, daß sich die Oxide der Lanthanide in geschmolzenem Ammoniumrhodanid lösen, stellten aber auf diese Weise keine Verbindungen her; nach den Erfahrungen der vorliegenden Arbeit sind hier auch keine reinen Stoffe zu erwarten, da das gebildete Wasser beim Schmelzpunkt des Ammoniumrhodanids (159°) zu beträchtlicher Zersetzung führen dürfte. Die vorliegende Arbeit befaßt sich daher mit der Herstellung von wasserfreien Thiocyanaten der Seltenen Erdmetalle durch doppelten Umsatz in nichtwäßrigem Lösungsmittel.

Zunächst wurde versucht, die wasserfreien Metallchloride, die sich als Ausgangsverbindungen für Reaktionen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln bewährt haben, in Tetrahydrofuran (THF) mit Silberrhodanid umzusetzen. Auch unter energischen Bedingungen ließ sich jedoch kein nennens-

¹ *J. B. Reed, B. S. Hopkins* und *L. F. Audrieth*, *J. Amer. Chem. Soc.* **57**, 1159 (1935).

werner Umsatz erreichen. Hingegen reagierten die Chloride im gleichen Lösungsmittel mit sorgfältig getrocknetem Kaliumrhodanid glatt unter Bildung der gewünschten Substanzen nach der Gleichung:



Nach Filtration des gebildeten Kaliumchlorids konnten aus dem Filtrat durch Einengen und Fällen mit Diäthyläther schön kristalline Fällungen erhalten werden, die sich als Addukte der Erdmetallrhodanide erwiesen. Diese einfache Darstellungsweise führte aber nur bei den Verbindungen von Lanthan, Cer und Praeseodym zu Stoffen von befriedigender Reinheit. Die Thiocyanate der schwereren Lanthanide enthielten bei der direkten Fällung aus der Lösung steigende Mengen von Kalium und Chlor im Verhältnis 1:1. Da sich Kaliumchlorid in reinem THF als unlöslich erwies, kann es sich bei der Beimengung nur um ein Addukt handeln oder um eine andere Verbindung, die Kalium und Chlor im Verhältnis 1:1 enthält. Die weitgehende Entfernung der Verunreinigung gelang durch Verdrängung des THF mit Benzol, wobei sich ein viel Kaliumchlorid enthaltender Niederschlag bildete, der abfiltriert werden konnte. Die Verbindungen von Neodym, Samarium und Gadolinium kristallisierten aus der Benzollösung beim Abkühlen freiwillig in gut ausgebildeten Nadeln; bei den Rhodaniden der schweren Lanthanide ist die Löslichkeit schon so groß, daß auch durch Zusatz von Diäthyläther keine Fällung mehr zu erzielen war. Die Fällung des Dysprosiumrhodanids gelang mit Petroläther, der aber bei den Verbindungen des Yttriums, Holmiums und Ytterbiums zunächst zur Ausscheidung von Ölen führte. Durch starke Kühlung konnten diese zur Erstarrung gebracht und so auch diese Verbindungen in filtrierbarem Zustand erhalten werden. Sie waren weitgehend frei von Chlorid, enthielten dafür aber meist etwas Kaliumthiocyanat.

Die dargestellten Stoffe sind sehr hygroskopisch und in Wasser extrem löslich (bei Raumtemperatur 2—4 g je ml Wasser), gut löslich in THF, weniger gut in Benzol, wobei aber besonders in letzterem Lösungsmittel die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht des Metalls stark zunimmt.

Die Analyse eingewogener Proben sowie die Untersuchung in der Hochvakuumapparatur zeigte, daß die isolierten Substanzen 4 Mol THF gebunden enthalten, welches bis etwa 150° offenbar vollständig abgegeben wird, wobei die lösungsmittelfreien Rhodanide der Seltenerdmetalle resultieren. Die schon lang bekannten Hydrate der Rhodanide enthalten 7 bzw. 6 Mol H₂O. Der THF-Dampfdruck der Solvate steigt vom Lanthan zu Erbium hin an; das Thiocyanat des Ytterbiums enthält nur mehr 3 Mol THF je Mol Yb, als vierter Ligand tritt 1 Mol relativ locker gebundenes Benzol aus. Der Anstieg des Dampfdruckes mit steigendem Atomgewicht des Metalls, also mit abnehmendem Radius des Zentralatoms, dürfte aus sterischen Gründen erfolgen.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien: Die Herstellung der wasserfreien Seltenerdmetallchloride aus den verwendeten reinsten Oxiden und die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte nach bewährten Vorschriften²; der Wassergehalt wurde mittels der Titration nach *Karl Fischer* kontrolliert. Die Einwaage und Handhabung der Präparate erfolgte in einem Schutzkasten unter trockenem N₂. Für die Herstellung von AgSCN wurde eine AgNO₃-Lösung mit KSCN gefällt, der Niederschlag abfiltriert und im Trockenschrank bei 80° 5 Stdn. lang getrocknet. KCl p. A. entwässerte man durch 3stdg. Trocknen im Hochvakuum (HV) bei 200°. KSCN purum wurde 3mal aus siedendem 96proz. Alkohol umkristallisiert, 2 Stdn. bei 0,5 mm und sodann 2 Stdn. im HV bei 100° getrocknet.

Apparatur: Die verwendete Apparatur gestattete die Durchführung aller Operationen unter trockenem, von O₂ befreitem N₂ unter Ausschluß der feuchten Außenluft und bestand aus einer verbesserten Ausführung der in ² benützten; die Anordnung wird an anderer Stelle näher beschrieben werden.

Löslichkeit von KCl in THF

2 g KCl wurden in der Apparatur in 125 ml absol. THF 5 Stdn. lang gerührt, durch Kieselgur filtriert, 100 ml des Filtrats eingedampft und mit Wasser aufgenommen; mit AgNO₃ bildete sich keine Trübung, KCl ist also bei Raumtemperatur (RT) in absolutem THF praktisch unlöslich.

Versuche zum Umsatz von SmCl₃ mit AgSCN

Der Ansatz aus 1,8 g SmCl₃ (7,0 mM), 6 g AgSCN und 80 ml THF wurde 8 Stdn. bei gleichzeitigem Rühren unter Rückfluß gekocht und durch Kieselgur filtriert; im Filtrat fanden sich nur 0,11 mM SCN.

Umsatz der wasserfreien Chloride mit KSCN

Nach zahlreichen Versuchen, bei denen unter anderem das Ansatzverhältnis, die Rührdauer und die Isolierungsmethode variiert wurde, ergaben sich folgende Arbeitsvorschriften zur Gewinnung möglichst reiner Präparate:

Vorschrift A (für La- bis Pr-Rhodanid): 2 g LnCl₃ und trockenes KSCN werden im Molverhältnis 1:2,9—3,1 im Schutzkasten zusammengewogen, gemischt und in den Reaktionskolben gebracht; dieser wird in die Apparatur eingefügt und 80 ml THF eingebracht. Es wird 8 Stdn. unter gleichzeitigem Rühren unter Rückfluß gekocht, über Nacht absitzen gelassen und der gebildete Niederschlag durch trockene Kieselgur filtriert. Das Filtrat wird auf 30—40 ml eingengt, nach dem Erkalten tropfenweise mit 40 ml wasserfr. Äther versetzt, sodann die erhaltene Fällung gut ausgerührt, abfiltriert, zweimal mit 10 ml Äther gewaschen und ½ Stde. bei etwa 0,5 mm getrocknet.

Vorschrift B (für Nd- bis Gd-Rhodanid): Es werden bei gleichem Ansatzverhältnis und gleicher Lösungsmittelmenge 2,5 g LnCl₃ eingesetzt; Beginn des Versuches wie in Vorschrift A. Nach der ersten Filtration werden jedoch zur Abscheidung der Cl-haltigen Verunreinigung 40—50 ml THF abdestilliert, 75 ml Benzol unter gutem Rühren zutropfen gelassen, nochmals 30 ml abdestilliert und noch heiß möglichst rasch filtriert. Im Filtrat tritt schon während des Erkaltes Kristallisation des Rhodanids ein, die durch Zusatz von 25 ml Äther vervollständigt wird. Es wird gut ausgerührt, das Produkt

² K. Rossmannith und E. Muckenhuber, Mh. Chem. 92, 600 (1961).

filtriert, zweimal mit 10 ml Äther gewaschen und 20 Min. an der rotierenden Ölpumpe getrocknet.

Vorschrift C (für Dy- bis Yb-Rhodanid): Die Durchführung erfolgt wie bei B mit 70 ml THF und 5–6stdg. Rühren unter Rückfluß. Zur KCl-Abscheidung werden 40 ml THF abdestilliert, unter Rühren 60 ml Benzol zugetropft und nochmals 40 ml abdestilliert, sodann unter Rühren erkalten gelassen. Nach dem Absitzen wird die erkaltete Lösung filtriert und das Filtrat vorsichtig mit Petroläther (Sdp. 60–70°) gefällt. Wenn keine Kristallisation eintritt, sondern Ölbildung erfolgt (die Petroläthermenge wechselte von Versuch zu Versuch), wird die ganze Lösung durch Kühlen auf –40° zum Erstarren gebracht, 30 Min. bei dieser Temp. belassen, dann unter Rühren aufgetaut und die Fällung durch Zusatz von weiterem Petroläther vervollständigt. Nach 1stdg. Ausrühren bei Raumtemp. wird filtriert, 2mal mit 10 ml Petroläther gewaschen und höchstens 20 Min. an der Pumpe getrocknet.

Analyse: SCN wurde nach *Volhard* titriert, gemeinsam mit einem eventuell vorhandenen Cl-Gehalt. Letzteren ermittelte man in einer Parallelprobe durch Zerstörung des SCN mittels H_2O_2 in natronalkalischer Lösung nach *Schulek*³ und nachfolgende Titration des Cl nach *Volhard*; zur Bestimmung von Seltenerdmetall und K dienten die gewöhnlichen Methoden². Die angegebenen Analysendaten sind Mittelwerte aus gut übereinstimmenden Doppelbestimmungen.

Die nach Methode A und B hergestellten Präparate enthielten als Beimengungen geringe Mengen einer Verbindung mit K:Cl = 1:1, wie sich aus zahlreichen Analysen ergab, deren Gewichtsprocente als KCl von der Einwaage abgezogen wurden. Substanzen, die nach C isoliert werden mußten, wiesen zum Teil ein Verhältnis Seltenerdmetall:SCN größer als 3 auf. Um den dadurch angezeigten Gehalt an KSCN zu ermitteln, mußte hier auch K bestimmt werden. Manchmal wurde das Auftreten einer anderweitig bekannten gelben, stark färbenden und teilweise löslichen Substanz beobachtet, die offenbar durch Zersetzung des SCN-Ions bei der KCl-Abscheidung entsteht (kurz als „SCN-Gelb“ bezeichnet).

Die richtige Trocknung der Endprodukte, vor allem der nach C isolierten, an der rot. Ölpumpe war schwierig durchzuführen: zu kurze Trockenzeit ließ überschüssiges Lösungsmittel zurück, bei zu langer traten bereits THF-Verluste auf wegen des relativ hohen Dampfdrucks. Die Mitte wurde nicht immer genau getroffen; so mußten die Er- und Y-Verbindung wegen überschüssigen Lösungsmittels (wie dann auch im HV bestätigt) mit einem zusätzlichen Mol THF berechnet werden, wobei natürlich nicht gesagt ist, daß der Überschuß wirklich THF war. Die Berechnung des Ansatzverhältnisses erfolgte unter Vernachlässigung des geringen Oxidchloridgehaltes der wasserfreien Chloride; nur bei Yb mußte dieser in Rechnung gestellt werden.

Darstellung von $La(SCN)_3 \cdot 4 THF$

Ansatz 2,0 g $LaCl_3$ (8,13 mM), 2,4 g KSCN (1:3,04). Fällung des Produktes mit 20 ml Äther: farblose, verfilzte Nadeln. Ausb.: 1,80 g = 37,7%; enthält 2,7% KCl.

Ber. La 23,10, SCN 28,96. Gef. La 22,87, SCN 28,69.

³ E. Schulek, Z. Analyt. Chem. **112**, 415 (1938).

Darstellung von Ce(SCN)₃ · 4 THF

Ansatz 2,0 g CeCl₃ (8,11 mM), 2,4 g KSCN (1:3,05). Fällung mit 20 ml Äther: farblose, verfilzte Nadeln. Ausb.: 2,02 g = 39,9%; 2,2% KCl.

Ber. Ce 23,25, SCN 28,90. Gef. Ce 22,88, SCN 28,59.

Darstellung von Pr(SCN)₃ · 4 THF

Ansatz 2,0 g PrCl₃ (8,10 mM), 2,45 g KSCN (1:2,99). Blaßgrüne, verfilzte Nadeln. Ausb.: 2,05 g = 40,8%; 2,2% KCl.

Ber. Pr 23,35, SCN 28,87. Gef. Pr 23,24, SCN 28,58.

Darstellung von Nd(SCN)₃ · 4 THF

Ansatz 2,5 g NdCl₃ (9,97 mM), 2,9 g KSCN (1:3,00). Blaßviolette, verfilzte Nadeln. Ausb.: 1,77 g = 28,9%; 2,2% KCl.

Ber. Nd 23,77, SCN 28,71. Gef. Nd 23,87, SCN 28,29.

Darstellung von Sm(SCN)₃ · 4 THF

Ansatz 2,5 g SmCl₃ (9,73 mM), 3,0 g KSCN (1:3,18). Fällung des Präparats mit 40 ml Äther. Hellgelbe Nadeln, zu Büscheln vereinigt. Ausb.: 3,37 g = 55,4%; 2,4% KCl.

Ber. Sm 24,52, SCN 28,42. Gef. Sn 24,70, SCN 28,29.

Darstellung von Gd(SCN)₃ · 4 THF

Ansatz 2,5 g GdCl₃ (9,48 mM), 2,9 g KSCN (1:3,15). Gelbliche, verfilzte Nadeln, enthielt etwas „SCN-Gelb“. Ausb.: 2,97 g = 49,8%; 2,2% KCl.

Ber. Gd 25,37, SCN 28,11. Gef. Gd 25,54, SCN 28,26.

Darstellung von Dy(SCN)₃ · 4 THF

Ansatz 2,5 g DyCl₃ (9,29 mM), 2,8 g KSCN (1:3,10). Insgesamt nur 65 ml abdestilliert, Fällung mit 75 ml Petroläther ohne Kühlung. Hellgelbe Nadeln, zu Büscheln vereinigt, enthielten etwas „SCN-Gelb“. Ausb.: 3,08 g = 52,6%; 2,1% KCl.

Ber. Dy 26,00, SCN 27,87. Gef. Dy 26,27, SCN 27,71.

Darstellung von Y(SCN)₃ · 4 THF

Ansatz 2,0 g YCl₃ (10,2 mM), 3,0 g KSCN (1:3,01). Fällung mit insgesamt 50 ml Petroläther unter Kühlung. Feine, leicht gelbliche Nadeln, enthielten etwas „SCN-Gelb“. Ausb.: 2,06 g = 55,7%; 1,3% KCl.

Insgesamt 30 Min. an der Pumpe, enthielt trotzdem noch überschüssiges Lösungsmittel; stimmt formal genau auf 5 THF.

Ber. Y 14,28, SCN 27,95. Gef. Y 14,25, SCN 27,65.

Darstellung von Ho(SCN)₃ · 4 THF

Ansatz 2,5 g HoCl₃ (9,22 mM), 2,75 g KSCN (1:3,07). Feinkristalline, hellbraune Masse, aus dem Filtrat große, durchsichtige Prismen. Ausb.: 3,75 g = 63,8%, 1,3% KCl, 4,7% KSCN. Obgleich nur 20 Min. an der Pumpe, doch schon THF-Verlust; mußte auf 3,60 THF berechnet werden.

Ber. Ho 25,74, SCN 29,10. Gef. Ho 27,55, SCN 28,65.

Darstellung von Er(SCN)₃ · 4 THF

Ansatz 2,5 g ErCl₃ (0,14 mM), 2,6 g KSCN (1:2,93). Fällung des Produkts mit nur 25 ml Petroläther; insgesamt 30 Min. an der Pumpe, enthielt trotz-

dem noch überschüssiges Lösungsmittel, mußte wieder formal auf 5 THF berechnet werden. Hellrosa, kristalline Masse, aus dem Filtrat große, klare, rosafarbene Kristalle. Ausb.: 2,95 g = 45,5%, 0,5% KCl, 1,3% KSCN.

Ber. Er 23,82, SCN 24,82. Gef. Er 24,00, SCN 24,44.

Darstellung von $\text{Yb}(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{THF} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$

Ansatz 3,0 g YbCl_3 (20% YbOCl) (8,58 mM), 2,5 g KSCN (1:3,00). Die Fällung gelang mit nur 10 ml Petroläther; insgesamt 30 Min. an der Ölpumpe. Die oben angeführte Formel wird später begründet werden. Farblose, kristalline Substanz. Ausb.: 3,65 g = 71,1%, 4,4% KSCN.

Ber. Yb 26,96, SCN 27,15. Gef. Yb 27,28, SCN 27,45.

Löslichkeiten der isolierten Verbindungen

Die Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln wurden mit kleinen Proben im Schutzkasten qualitativ geprüft. Alle Verbindungen waren gut löslich in THF, weniger gut in Benzol, wobei die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht der Erdmetalle stark zunahm; in Äther und Petroläther war sie offenbar sehr gering. Die Löslichkeit in Wasser wurde durch Zusatz von steigenden Mengen H_2O zu gewogenen Proben bis zur völligen Auflösung angenähert bestimmt. Auch hier scheint die Löslichkeit mit steigender Ordnungszahl des Lanthanids zuzunehmen; sie betrug für die Verbindungen des La—Pr etwa 2, für die Sm, Dy, Ho und Er etwa 3 und für die des Yb rund 4 g je ml H_2O .

Verhalten beim Erhitzen im HV

Die Untersuchung erfolgte in der in ⁴ beschriebenen HV-Apparatur, bestehend aus einem abnehmbaren Abbaugefäß mit Hahn in Verbindung mit einer Kühlfalle, dem Manometerrohr mit geschlossenem Hg-Manometer, dem Zusatzvolum und einem verschleißbaren Ansatzgefäß. Die Anlage stand über eine Kühlfalle mit einer Hg-Dampfstrahl-Diffusionspumpe in Verbindung; alle Volumina waren genau bekannt. Die Substanz wurde im Schutzkasten in das Abbaugefäß gebracht, dessen Schliff mit Apiezon T gedichtet war (für die übrigen Schliffe wurde Apiezon L verwendet). Nach dem Ansetzen an die Apparatur wurde der Hahn geöffnet und das ganze System bei Raumtemp. (RT) gut evakuiert. Bei den Rhodaniden der höheren Lanthanide, welche schon bei RT einen beträchtlichen Dampfdruck aufweisen, mußte dieses Evakuieren kurz gehalten werden (1—2 Min. für das kleine Gefäß); hierbei zu kühlen, erschien im Hinblick auf die nachfolgende Dampfdruckmessung nicht geraten, die durch anhaftendes Lösungsmittel gestört würde. Das beeinträchtigte etwas die Genauigkeit der bei dieser vorläufigen HV-Studie erhaltenen Werte, die aber doch das Wesentliche genügend sicher zeigen dürfte. Bei den Verbindungen des Y und Er war, wie schon oben erwähnt, überschüssiges Lösungsmittel vorhanden, welches bei RT allmählich abgepumpt wurde, wodurch hier die Dampfdrucke etwas unsicher wurden. Yb lieferte schon bei 20° C einen konstanten Dampfdruck von rd. 14 mm, wobei offenbar Benzol wegging, zusammen mit etwas THF (Dampfdruck dieses Gemisches 79 mm bei 19,4° C). Nach dem Evakuieren bei RT bzw. nach Abpumpen des überschüssigen Lösungsmittels wurde die Temp. langsam gesteigert und jene Temp. bestimmt, bei welcher der Dampfdruck bei 3 mm lag. Sodann wurde die Falle mit Alkohol—Trockeneis gekühlt und zur Ab-

⁴ K. Rossmannith, Mh. Chem. **92**, 768 (1961).

gabe der Hauptmenge des Solvatäthers 2 Stdn. auf 140—150° (La—Pr), 130—140° (Nd—Gd) bzw. 120—130° (übrige) gehalten, wobei vor allem bei den höheren zur Vermeidung des Spritzens die Temp. am Anfang langsam gesteigert werden mußte. Die Lösungsmittelabgabe war stets mit einer beträchtlichen Aufhellung der Farbe verbunden. Die abgegebene Flüssigkeit wurde für die spätere Dampfdruckmessung in das Ansatzgefäß kondensiert und die Temp. mit 1°/min weiter gesteigert (Ölbad). Hierbei zeigten alle untersuchten Substanzen eine mehr oder weniger scharfe Temp., bei der unter Sinterungserscheinungen starke Volumsverminderung eintrat. 10—20° höher trat meist teilweises Flüssigwerden auf, einhergehend mit beginnender Zersetzung. Ein völliges Schmelzen konnte nie erreicht werden. Die vereinigten Lösungsmittelfractionen (Hauptteil und der bis zur Sintertemp. abgegebene Rest, meist etwa 5%) wurden durch ihren Dampfdruck als THF identifiziert (im Mittel 128 mm bei 20°).

Die folgende Tab. faßt die erhaltenen Ergebnisse kurz zusammen: p = Dampfdruck in mm Hg bei t ° C, gef. = gefundene Menge THF in Mol, grav. Diff. = zum Vergleich die aus der gravimetrischen Differenzbestimmung ermittelte Adduktmenge, Sint.-Temp. = Sintertemperatur.

Verbindung	p	t	Mol, gef.	grav. Diff.	Sint.-Temp.
La(SCN) ₃ · 4 THF	3	91	3,95	4,01	190°
Ce(SCN) ₃ · 4 THF	3	89	3,76	4,12	185°
Pr(SCN) ₃ · 4 THF	2	71	3,80	4,05	180°
Nd(SCN) ₃ · 4 THF	3	65	3,56	3,93	190°
Sm(SCN) ₃ · 4 THF	3	60	2,97	3,98	190°
Gd(SCN) ₃ · 4 THF	3	58	3,51	3,93	205°
Dy(SCN) ₃ · 4 THF	4	51	3,44	3,95	210°
Y(SCN) ₃ · 4 THF	3	40	3,49	5,02	205°
Ho(SCN) ₃ · 4 THF	3	47	3,31	3,64	185°
Er(SCN) ₃ · 4 THF	4	44	3,34	4,98	220°
Yb(SCN) ₃ · C ₆ H ₆ · 3 THF	3	60	{ 1,19* + 2,62**	3,92	165°

* C₆H₆. ** THF.

Ogleich die erhaltenen Werte aus den oben erwähnten Gründen keine große Genauigkeit beanspruchen können und nur zum ersten Überblick dienen sollten, ist doch sicher, daß der Dampfdruck der Addukte mit 4 THF mit steigendem Atomgewicht des Metalls zunimmt. Wie zu erwarten, sind die durch Abbau gefundenen Werte alle zu niedrig, und zwar um so mehr, je höher der Dampfdruck ist. Die Sintertemp. scheint zwar mit steigendem Atomgewicht anzusteigen, doch dürften diese Werte stark von den wechselnden Gehalten an Restverunreinigungen und von der Gegenwart von Wasser Spuren abhängen.