

erhalten wurden, wandte man das angeführte Molarverhältnis 1 : 3 auch bei den folgenden Elementen an.

Beim Lanthan trat auch bei Verwendung von Methanol oder n-Propanol Ausscheidung von $\text{LaCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$ ein, während beim Yttrium aus Methanol oder n-Propanol sich auch bei mehrtägigem Stehenlassen nur H_2Box ausschied. Alkohol schien daher das vorteilhafteste Medium zu sein.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde bei den übrigen untersuchten Elementen wie folgt verfahren:

0,0033 gMol $\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurden in 10 ml absol. Äthanol und 0,01 gMol H_2Box in 50 ml absol. Äthanol unter Umrühren und mäßigem Erwärmen gelöst. Nach der Abkühlung auf Zimmertemp. wurden die Lösungen filtriert und vermischt. Bei La, Ce, Pr und Nd begann sich die Substanz sofort auszuschcheiden, bei den sonstigen Elementen erst nach einer Weile. Am zweiten Tag wurden die ausgeschiedenen Substanzen abgesaugt, mit Äthanol und mit Äther gewaschen, unter einer Infrarotlampe bei 40 °C getrocknet und analysiert:

	% Ln		% N		% Cl	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
$\text{YCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	10,12	10,32	4,79	5,02	12,11	11,81
$\text{LaCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	14,97	15,13	4,53	4,83	11,46	10,97
$\text{CeCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	15,08	14,97	4,52	4,76	11,45	10,98
$\text{PrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	15,17	14,95	4,52	4,48	11,45	10,94
$\text{NdCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	15,45	15,84	4,50	4,57	11,40	11,29
$\text{SmCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	16,00	16,07	4,47	4,52	11,32	11,35
$\text{EuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	16,15	16,19	4,47	4,48	11,30	11,36
$\text{GdCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	16,62	16,68	4,44	4,15	11,24	11,27
$\text{TbCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	16,76	16,90	4,43	4,36	11,22	10,91
$\text{DyCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	17,08	16,97	4,42	4,21	11,18	10,84
$\text{HoCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	17,27	17,06	4,40	4,31	11,15	10,70
$\text{ErCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	17,49	17,37	4,39	4,28	11,12	10,83

Beim Yttrium und Lanthan wurde versucht, in analoger Weise Verbindungen $\text{LnX}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$ ($X = \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{CNS}$) auf die zu isolieren; nur die Verbindung $\text{LaBr}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ wurde (in verhältnismäßig geringer Ausbeute) erhalten. In den übrigen Fällen schied sich nach einigen Tagen nur H_2Box aus, auch wenn die Versuche in CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und n-Propanol ausgeführt wurden.

$\text{LaBr}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	% La	Ber. 13,09	% N	Ber. 3,96	% Br	Ber. 22,59
		Gef. 13,13		Gef. 4,06		Gef. 22,14

Die neuen Komplexe sind — mit Ausnahme von Nd, Sm und Gd — kristallin, ihre Debyeogramme sind in der Tab. 1 angeführt.

An Hand der Thermoanalyse gewonnene Ergebnisse sind in der Tab. 2 wiedergegeben, IR-Spektren in der Tab. 3. Die Präparate sind gegenüber Wasser instabil und zersetzen sich in das Halogenid und H_2Box .

Tabelle 1. Debyeogramme der untersuchten Substanzen

$\text{YCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$		$\text{CeCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$		$\text{TbCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$		$\text{HoCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	
d	I	d	I	d	I	d	I
6,81	1	4,23	3	6,81	4	3,77	2
6,15	3	3,60	1	6,15	4	3,60	3
5,47	2	3,28	3	5,47	4	3,43	2
4,62	2	2,87	1	4,62	4	3,28	3
4,23	4	2,56	3	4,23	4	3,04	1
3,97	1	2,30	1	3,60	2	2,78	3
3,60	2	2,07	1	3,28	4	2,73	1
3,44	1			3,04	1	2,56	4
3,28	1	$\text{PrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$		2,78	1	2,39	1
3,04	2			2,73	1	2,28	4
2,87	3	d	I	2,56	3	2,13	1
2,56	4	6,81	1	2,28	3	2,04	3
2,28	3	6,15	2	2,13	1	1,98	3
2,13	1	5,47	1	2,04	2	1,93	2
2,04	2	4,62	1	1,98	2	1,82	2
1,98	2	4,23	2	1,93	1	1,75	1
1,91	1	3,60	1	1,82	1	1,72	1
		3,28	1	1,75	1	1,65	1
$\text{LaCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$		2,87	1	1,72	1	1,57	1
		2,56	2			1,53	1
		2,30	1	$\text{DyCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$		1,46	1
		2,07	1			1,41	1
d	I			d	I		
6,81	1	$\text{EuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$		6,81	2	$\text{ErCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	
6,15	3			6,15	2		
5,47	2	d	I	5,47	2	d	I
4,62	2	6,81	4	4,62	1	6,81	2
4,23	3	6,15	4	4,23	2	6,15	4
3,60	2	5,47	4	3,60	1	5,47	2
3,28	2	4,62	4	3,28	2	4,62	3
2,87	2	4,23	4	2,78	1	4,23	4
2,56	3	3,60	3	2,56	1	3,60	3
2,30	2	3,28	3	2,28	1	3,28	3
2,15	1	3,04	1	2,13	1	3,04	1
2,07	2	2,87	2	2,04	1	2,87	2
1,98	1	2,56	4	1,98	1	2,56	4
		2,30	4			2,39	4
		2,13	1	$\text{HoCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$		2,28	1
		2,04	2			2,13	3
$\text{LaBr}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$		1,98	2	d	I	2,04	3
		1,93	1	6,81	4	1,98	1
		1,82	1	6,15	4	1,93	1
		1,65	1	5,47	4	1,82	1
d	I			4,62	3		
6,81	1			4,23	4		
5,68	2						
4,23	1						
3,60	1						
2,92	2						
2,68	1						
2,13	1						

Intensität: 1 = min., 4 = max., d in Å.

Tabelle 2. Der thermische Zerfall der untersuchten Substanzen (Angaben in °C)

	DTA						GTA						Endprodukt	
	1. Exoeffekt			2. Exoeffekt			Zerfall			Plateau				E
	A	H	E	A	1H	2H	E	A	V	B				
$\text{YCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	190	200	215	385	465	—	525	170	215	410	—	720	Y_2O_3	
$\text{LaCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	210	230	245	315	440	—	480	180	230	440	470—840	640	CeO_2	
$\text{CeCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	180	220	260	320	370	410	475	160	220	370	—	—		
$\text{PrCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	210	220	230	360	425	455	470	180	220	425	480—850	—		
$\text{NdCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	220	225	240	355	450	—	480	180	225	420	480—760	—		
$\text{SmCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	190	210	260	345	430	—	480	160	220	420	540—800	980	Sm_2O_3	
$\text{EuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	180	215	225	318	395	—	460	180	215	395	530—640	960	Pu_2O_3	
$\text{GdCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	190	220	245	340	430	460	530	180	220	420	510—670	950	Gd_2O_3	
$\text{TbCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	190	210	250	360	440	485	540	180	210	420	—	920	Tb_4O_7	
$\text{DyCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	195	210	240	360	495	—	570	180	210	420	530—580	865	Dy_2O_3	
$\text{HoCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	195	210	230	370	480	—	560	180	210	420	540—640	840	Ho_2O_3	
$\text{ErCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	195	210	225	380	505	—	560	180	210	420	560—680	795	Er_2O_3	
$\text{LaBr}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Boz}$	210	225	240	340	400	—	480	180	210	400	620—850	—		

A = Anfang, H = Höhepunkt, E = Ende, V = Verlangsamung, B = Beschleunigung.

Tabelle 3. IR-Absorptionsspektren der untersuchten Substanzen

H_2Box	$YCl_3 \cdot 3 H_2Box$	$LaBr_3 \cdot 3 H_2Box$	$CeCl_3 \cdot 3 H_2Box$
695 (2)	1455 (2)	1073 (1)	1875 (1)
737 (1)	1493 (2)	1095 (2)	1944 (1)
761 (3)	1626 (3)	1195 (2)	2800 (1)
802 (2)	1745 (1)	1251 (1)	3200 (3)
835 (2)	1807 (1)	1273 (1)	
925 (2)	1867 (1)	1284 (2)	$PrCl_3 \cdot 3 H_2Box$
987 (3)	1943 (1)	1340 (1)	
1017 (2)	2690 (1)	1413 (1)	760 (2)
1033 (1)	3260 (3)	1438 (2)	810 (1)
1040 (1)		1454 (1)	841 (2)
1074 (2)	$LaCl_3 \cdot 3 H_2Box$	1495 (2)	994 (3)
1095 (2)		1630 (2)	1015 (1)
1197 (2)	764 (2)	1697 (1)	1034 (1)
1248 (2)	814 (1)	1805 (1)	1093 (1)
1281 (1)	843 (2)	1880 (1)	1195 (1)
1298 (2)	925 (1)	2682 (1)	1250 (1)
1386 (3)	993 (3)	2815 (1)	1285 (1)
1414 (3)	1010 (1)	2945 (1)	1340 (1)
1492 (3)	1035 (1)	3260 (3)	1410 (2)
1541 (1)	1075 (1)		1435 (3)
1571 (1)	1095 (2)	$CeCl_3 \cdot 3 H_2Box$	1455 (2)
1600 (1)	1160 (1)		1494 (2)
1801 (1)	1198 (2)	760 (2)	1503 (1)
1884 (1)	1250 (1)	812 (1)	1515 (1)
1946 (2)	1274 (1)	840 (2)	1537 (1)
2910 (1)	1286 (2)	990 (3)	1553 (1)
3240 (3)	1340 (1)	1075 (1)	1573 (1)
	1414 (1)	1090 (2)	1613 (1)
	1439 (2)	1155 (1)	1620 (2)
$YCl_3 \cdot 3 H_2Box$	1455 (1)	1180 (2)	1630 (1)
697 (2)	1495 (2)	1255 (2)	1657 (1)
760 (2)	1635 (2)	1276 (1)	1676 (1)
813 (1)	1695 (1)	1285 (2)	1680 (1)
843 (2)	1810 (1)	1409 (2)	1710 (1)
925 (1)	1876 (1)	1435 (3)	1726 (1)
990 (3)	2680 (1)	1455 (1)	2930 (1)
1020 (3)	2820 (1)	1490 (2)	3240 (3)
1072 (1)	2940 (1)	1507 (1)	
1095 (2)	3260 (3)	1542 (1)	$NdCl_3 \cdot 3 H_2Box$
1116 (2)		1559 (1)	
1194 (2)	$LaBr_3 \cdot 3 H_2Box$	1576 (1)	760 (2)
1253 (2)		1624 (2)	810 (1)
1272 (1)	762 (2)	1636 (1)	840 (2)
1286 (2)	813 (1)	1670 (1)	921 (1)
1325 (1)	843 (2)	1715 (1)	993 (3)
1340 (1)	925 (1)	1729 (1)	1015 (1)
1412 (2)	992 (3)	1748 (1)	1073 (1)
1436 (3)	1030 (1)	1800 (1)	1095 (2)

Fortsetzung (Tabelle 3)

$\text{NdCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	$\text{EuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	$\text{GdCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	$\text{DyCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$
1154 (1)	760 (2)	1439 (3)	1161 (1)
1195 (2)	813 (1)	1456 (2)	1198 (2)
1251 (1)	840 (2)	1495 (2)	1253 (2)
1273 (1)	923 (1)	1628 (2)	1275 (1)
1285 (2)	990 (3)	1753 (1)	1288 (2)
1338 (1)	1013 (2)	1798 (1)	1340 (1)
1412 (2)	1075 (1)	1943 (1)	1415 (2)
1437 (3)	1093 (2)	2900 (1)	1438 (3)
1455 (2)	1161 (1)	2940 (1)	1458 (2)
1493 (2)	1195 (2)	3255 (3)	1495 (2)
1545 (1)	1253 (1)		1544 (1)
1575 (1)	1285 (2)	$\text{TbCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	1632 (2)
1622 (2)	1338 (1)		1753 (1)
1715 (1)	1412 (2)	761 (2)	1800 (1)
1750 (1)	1438 (3)	813 (1)	1827 (1)
1800 (1)	1456 (2)	841 (2)	1945 (1)
1876 (1)	1495 (2)	921 (1)	2690 (1)
1942 (1)	1554 (1)	993 (3)	2876 (1)
2765 (1)	1575 (1)	1020 (3)	3260 (3)
2863 (1)	1620 (1)	1079 (1)	
3260 (3)	1633 (2)	1096 (2)	$\text{HoCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$
	1642 (1)	1161 (1)	
$\text{SmCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	1752 (1)	1195 (2)	761 (2)
760 (2)	1798 (1)	1253 (2)	812 (1)
810 (1)	1877 (1)	1273 (1)	841 (2)
840 (2)	1943 (1)	1288 (2)	921 (1)
920 (1)	2560 (1)	1338 (1)	900 (3)
994 (3)	2840 (1)	1413 (2)	1021 (2)
1017 (1)	2920 (1)	1438 (3)	1074 (1)
1073 (1)	3230 (3)	1456 (2)	1095 (2)
1094 (2)		1495 (2)	1155 (1)
1159 (1)	$\text{GdCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	1626 (2)	1196 (2)
1195 (2)	763 (2)	1800 (1)	1254 (2)
1252 (1)	813 (1)	1876 (1)	1286 (2)
1270 (1)	838 (2)	1944 (1)	1339 (1)
1285 (2)	924 (1)	2840 (1)	1421 (2)
1340 (1)	993 (3)	2920 (1)	1439 (3)
1410 (2)	1021 (2)	3238 (3)	1455 (2)
1438 (3)	1033 (1)		1494 (2)
1455 (2)	1074 (1)	$\text{DyCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$	1544 (1)
1493 (2)	1096 (2)	763 (2)	1571 (1)
1624 (2)	1162 (1)	814 (1)	1624 (2)
1750 (1)	1198 (2)	843 (2)	1749 (1)
1798 (1)	1254 (2)	923 (1)	1799 (1)
1943 (1)	1273 (1)	993 (3)	1876 (1)
2680 (1)	1288 (2)	1023 (2)	1944 (1)
2860 (1)	1342 (1)	1076 (1)	2670 (1)
3240 (3)	1413 (2)	1090 (2)	2850 (1)
			3217 (3)

Fortsetzung (Tabelle 3)

| $\text{ErCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{Box}$ |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 761 (2) | 1073 (1) | 1286 (2) | 1626 (2) |
| 812 (1) | 1090 (2) | 1337 (1) | 1750 (1) |
| 841 (1) | 1160 (1) | 1413 (2) | 1826 (1) |
| 921 (1) | 1196 (2) | 1436 (3) | 1945 (1) |
| 991 (3) | 1251 (1) | 1455 (2) | 2680 (1) |
| 1022 (2) | 1273 (1) | 1494 (2) | 3220 (3) |

Intensität: (1) = schwach, (2) = mittel, (3) = stark.

Diskussion

Die untersuchten Substanzen könnte man formal für $\text{LnCl}_3 + \text{H}_2\text{Box}$ - bzw. für $\text{LaBr}_3 + \text{H}_2\text{Box}$ -Gemische halten. Die Resultate der Thermoanalyse beweisen aber, daß dies nicht der Fall ist. Aus der *DTA*-Kurve des reinen H_2Box sehen wir zwei starke Endoeffekte, deren Höhepunkte bei 151 °C (Schmp. von α -Benzoinoxim) und bei 430 °C liegen, während *DTA*-Kurven der Präparate solche Endoeffekte überhaupt nicht aufweisen. Ganz unterschiedlich sind auch die Debyeogramme und IR-Spektren des H_2Box und der neuen Substanzen.

Die Thermoanalyse zeigt thermische Stabilität bis 160—180 °C (s. Tab. 2). Die Zersetzung wird in den *DTA*-Kurven von zwei Exoeffekten begleitet. Der erste ist kleiner, und sein Höhepunkt wandert im Bereich von 220—230 °C, der zweite dagegen ist weit kräftiger, im Falle der Ce-, Pr-, Gd- und Tb-Verbindungen, die zwei Höhepunkte besitzen, im Bereich von 370—485 °C. An den *GTA*-Kurven der La-, Pr-, Nd-, Sm-, Eu-, Gd-, Dy-, Ho-, Er-Präparate ist es möglich, knapp vor dem Abklingen der Zersetzung ein der Bildung von LnOCl und LnOBr entsprechendes Plateau zu bemerken (analytisch und durch Ablesung der Gewichtsabnahmen bei den *GTA*-Kurven bewiesen). Als Zersetzungsprodukte treten Y_2O_3 , CeO_2 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 und Er_2O_3 auf, was sowohl durch Ablesung der Gewichtsabnahmen an den *GTA*-Kurven als auch röntgenographisch durch den Vergleich von Debyeogrammen der Endprodukte mit denen der reinen Oxide bewiesen wurde. Bei den La-, Pr- und Nd-Präparaten wurde das Plateau nicht erreicht, woraus sich ergibt, daß die Zersetzung nicht völlig vollendet war und daß es offensichtlich nötig wäre, die Proben über 1000 °C zu erhitzen, was uns nicht möglich war.

In den IR-Spektren der isolierten Präparate wie auch beim H_2Box können wir eine breite Absorptionsbande bemerken, deren Maximum im Bereich von 3217—3260 cm^{-1} liegt und die man nach *Duyckaerts*² der Valenzschwingung der Hydroxylgruppe zuordnen kann. Nach demselben Autor tritt bei *Feigl's* CuBox -Komplex³, in dem beide Wasserstoffe (OH- wie auch =NOH-Gruppe) mit Cu substituiert sind, diese Bande

überhaupt nicht in Erscheinung. In unserem Fall könnte die Gegenwart des schon angeführten Scheitelwertes den Umstand bezeugen, daß die C—OH-Gruppe erhalten blieb. Im Wellenlängenbereich von 1620 bis 1630 cm^{-1} bemerken wir bei allen Präparaten eine mittelstarke Bande. Beim H_2Box selbst tritt diese Bande schwach bei 1600 cm^{-1} hervor. Auf Grund der Literatur^{1, 2, 4, 5} wurde das erwähnte Maximum einer C=N-Bindung zugeordnet. Bedeutsame Unterschiede zwischen den Spektren des H_2Box und der isolierten Substanzen bemerken wir im Wellenlängenbereich von 1386—1456 cm^{-1} . Während beim H_2Box dieses Gebiet durch eine starke, zwei kleine Scheitel (bei 1386 und 1414 cm^{-1}) aufweisende Bande charakterisiert ist, tritt bei den untersuchten Komplexen im Bereich 1409—1456 cm^{-1} eine Bande mit drei scharfen Maxima auf (Randmaxima sind schwächer, mittlere stärker). Analog zu einer Mitteilung von *Ripán* und Mitarb.⁶ betreffend Co^{3+} -Dimethylglyoximate wurde diese Bande einer Valenzschwingung der N—O-Bindung zugeordnet. Den N—O-Bindungsvibrationen kann auch laut¹ eine starke Bande zugeordnet werden, deren Maximum sich beim H_2Box bei 987 cm^{-1} befindet, bei den untersuchten Substanzen dagegen im Bereich von 990—994 cm^{-1} ; nach^{2, 6} kann man auch die bei 802 und 835 cm^{-1} befindlichen Banden des H_2Box und die in den Präparaten im Bereich von 810—814 cm^{-1} und 838—841 cm^{-1} auftretenden einer N—O-Bindung zuordnen.

Die in unseren Komplexen auftretende Frequenzverschiebung der C=N- und N—O-Bindungen gegenüber den Frequenzen der H_2Box ist wahrscheinlich durch Bildung der koordinierten $\text{Ln} \leftarrow \text{NOH}$ -Kopplung hervorgerufen. Sonstige wesentliche Unterschiede wurden nicht beobachtet.

Die röntgenographische Untersuchung hat bestätigt, daß sämtliche isolierten Substanzen (mit Ausnahme der Nd-, Sm- und Gd-Präparate) kristallinen Charakter besitzen und daß sie isomorph sind. Aus der Tab. 1 geht hervor, daß die Debyeogramme der Komplexe von Elementen mit ungerader Ordnungszahl weit mehr Diffraktionslinien zeigen als die der Elemente mit gerader Atomzahl, von denen ja sogar drei amorph erscheinen.

Experimenteller Teil

Als Ausgangssubstanzen wurden zur Herstellung der Chloride (ggf. Bromide, Jodide und Nitrate) der Seltenerdelemente die Oxide mit dem folgenden Reinheitsgrad benutzt: Y_2O_3 — 99,5%, La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Tb_4O_7 — 99,9%, Pr_6O_{11} , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3 — rein, Dy_2O_3 — 97%, Ho_2O_3 — spektral rein. Diese Oxide waren Erzeugnisse der Fa. Sojuzchimexport mit Ausnahme von Ho_2O_3 (Fa. Lachema) und Nd_2O_3 (BDH, England). α -Benzoinoxim und sämtliche benutzte Chemikalien waren p. a.-Produkte der Fa. Lachema.

Der *Ln*-Gehalt wurde komplexometrisch durch Titration mit Chelaton III auf Xylenolorange bestimmt⁷. Die Einwaage (ungefähr 0,01 g) wurde warm in der mit zwei Tropfen HNO₃ angesäuerten Äthanolmenge gelöst, mit Wasser abgespült und titriert. Bei der Chlorbestimmung wurde vorerst aus der Lösung das AgCl gefällt. Nach Durchwaschen mit Wasser wurde der Niederschlag in NH₄OH aufgelöst und in dieser Lösung Silber komplexometrisch bestimmt⁸. Ähnlich hat man auch den Bromgehalt bestimmt, den Stickstoff nach *Dumas*.

Die Thermoanalyse wurde mit der Apparatur „Derivatograph“, Typ OD 102 der Fa. MOM, Budapest, durchgeführt. Temperaturanstieg 2,3 bis 2,5 °C/min, Startspannung 62 V.

IR-Absorptionsspektren (700—4000 cm⁻¹) wurden mit dem „Infrascan“ (Fa. Hilger-Watts) unter Benutzung der KBr-Technik aufgenommen. Die Intensitätsauswertung der Absorptionsbanden wurde subjektiv auf 1—3 geschätzt. Die Röntgendiagramme wurden mit dem Gerät Mikrometa 2 (Fa. Chirana), Cu-Anode, Ni-Filter, erhalten. Kamera 57,4 mm, Expositionsdauer 1,5 Stdn. bei 24 mA und 30 kV. Die Debyeogramme wurden mit Hilfe des Negatoskops (Fa. Chirana) ausgewertet. Die Linienlagen wurden auf $\pm 0,1$ mm abgelesen, ihre Intensität wurde subjektiv mit 1 bis 4 bewertet.

Literatur

- ¹ V. Ramachandra Rao und P. Radhakrishna Murty, Indian J. Chem. **6**, 465 (1968).
- ² G. Duyckaerts, Bull. Soc. roy. Sci. Liège **21**, 196 (1952).
- ³ F. Feigl, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 135 (1923).
- ⁴ R. E. Rundle und M. Parasol, J. Chem. Physics **20**, 1487 (1952).
- ⁵ H. E. Ungnade und L. W. Kissinger, J. Org. Chem. **23**, 1794 (1958).
- ⁶ R. Ripan, Cs. Várhelyi und E. Hamburg, Stud. Univ. Babeş-Bolyai (Cluj), Ser. Chem. **9**, (2), 33 (1964).
- ⁷ R. Přebil, Chem. listy **50**, 1440 (1956).
- ⁸ R. Přebil, Komplexony v chemické analýze, S. 301, NČSAV, Praha 1957.