

## Tris-(salicylaldehydato)-Komplexe einiger Seltenerdelemente mit o-Hydroxybenzoylhydrazid

Von

J. Mach

Aus dem Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
der Palacký-Universität, Olmütz (Olomouc), ČSSR

(Eingegangen am 13. Juli 1973)

### *Tris-(Salicylaldehydato)-Complexes of Some Rare Earth Elements with o-Hydroxybenzoylhydrazide*

Complexes of some rare earth elements (La, Ce<sup>III</sup> and Y) with salicylaldehyde and o-hydroxybenzoylhydrazide of formula La(o-Bh)<sub>3</sub>(Sald)<sub>3</sub> · 4 H<sub>2</sub>O, La(o-Bh)<sub>6</sub>(Sald)<sub>3</sub>, Ce(o-Bh)<sub>6</sub>(Sald)<sub>3</sub>, and Y(o-Bh)<sub>5</sub>(Sald)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O were isolated. These complexes were identified by elementary analysis and characterized by X-ray crystallography, thermogravimetric analysis and IR absorption spectroscopy. Coordination sites of o-hydroxybenzoylhydrazide are discussed with reference to the characteristic IR absorption bands of the CONHNH<sub>2</sub> and phenolic OH groups.

Wie schon unlängst veröffentlicht<sup>1, 2</sup>, wurden Tris-(salicylaldehydato)-Komplexe einiger Lanthanide mit Neutralliganden (Phenanthrolin, Bipyridin, Chinolin und Pyridin) untersucht. Rohatgi und Gupta haben gleichfalls solche Typen von Verbindungen wie Tris-(salicylate) mit Phenanthrolin untersucht<sup>3, 4</sup>.

In unserer vorangehenden Mitteilung<sup>5</sup> haben wir über Verbindungen des Typs\*  $M(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$  ( $M = La, Ce^{III}$  und Y) publiziert. Im Anschluß daran wird in dieser Mitteilung über Doppelligandenverbindungen des La, Ce<sup>III</sup> und Y berichtet, in welchen Salicylaldehyd als Anion, o-Hydroxybenzoylhydrazid dagegen als Neutralligand auftritt.

### Ergebnisse und Diskussion

Es gelang nicht, aus der Äthanollösung eines Gemisches von La(III)-, Ce(III)- oder Y(III)-Chlorid (oder Nitrat) mit o-Hydroxybenzoylhydrazid (o-Bh) eine definierte Verbindung zu isolieren, weil offensichtlich das Addukt

\* o-Bh = o-Hydroxybenzoylhydrazid, Sald = Salicylaldehyd.

mit *o-Bh* gut löslich ist und beim Verdampfen des Lösungsmittels wieder zerfällt (Polareffekt von Äthanol). Zur Substitution H in einer phenolischen OH-Gruppe ist die Gegenwart einer Base<sup>6</sup>, wie z. B. Piperidin, nötig.

Wenn aber dieses Reaktionsgemisch tropfenweise der Lösung von K-Salicylaldehyd im Äquivalenzverhältnis 10 : 1 in 50proz. Äthanol zugefügt wurde, kam es bei La und Y zur Ausscheidung eines fein-

Tabelle 1. *Analytische Daten der Präparate*

Verbindung	Metall- gehalt (%)		Stickstoff- gehalt (%)		Wasser- gehalt (%)	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
La( <i>o-Bh</i> ) <sub>3</sub> ( <i>Sald</i> ) <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	13,50	13,44	8,16	8,07	7,0	7,95*
La( <i>o-Bh</i> ) <sub>6</sub> ( <i>Sald</i> ) <sub>3</sub>	9,83	9,83	11,87	11,68	—	—
Ce( <i>o-Bh</i> ) <sub>6</sub> ( <i>Sald</i> ) <sub>3</sub>	9,89	9,86	11,86	11,58	—	—
Y( <i>o-Bh</i> ) <sub>5</sub> ( <i>Sald</i> ) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	7,12	7,09	11,22	11,02	2,89	3,14*

\* Der Wassergehalt wurde aus der *GTA*-Kurve abgelesen, wo an die Dehydratation die Zersetzung der organischen Komponente anschließt, so daß die angeführten Werte aus diesem Grund höher als die berechneten sind.

Tabelle 2. *Pulverdiagramme der kristallinen Präparate*

La( <i>o-Bh</i> ) <sub>6</sub> ( <i>Sald</i> ) <sub>3</sub>			Ce( <i>o-Bh</i> ) <sub>6</sub> ( <i>Sald</i> ) <sub>3</sub>			Y( <i>o-Bh</i> ) <sub>5</sub> ( <i>Sald</i> ) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O		
2	I	d	2	I	d	2	I	d
15,4	3	5,753	15,4	3	5,753	15,4	3	5,753
18,6	3	4,770	18,6	3	4,770	18,6	3	4,770
21,6	3	4,114	21,6	3	4,114	21,6	3	4,114
25,8	4	3,453	25,8	4	3,453	25,8	4	3,453
			28,1	2	3,175	28,1	2	3,175
			30,5	1	2,931	30,5	1	2,931

körnigen gelben, bei Cer eines braunen Niederschlags (Zusammensetzung und analytische Daten vgl. Tab. 1). Lanthan bindet neben 3 Salicylaldehydmolekeln noch 3 oder 6 *o-Bh*-Molekeln. Yttrium, das kleinere sterische Koordinationsmöglichkeiten aufweist, nur 5 Molekel *o-Bh*, u. zw. wie der bei dem Äquivalenzverhältnis 10 : 1. Bei dem Verhältnis 3 : 1 kam es zur Bildung der Substanz Y(*o-Bh*)<sub>3</sub> · 3 H<sub>2</sub>O. Das Cer ergab beim Verhältnis 3 : 1 einen der Yttriumverbindung entsprechenden Komplex mit 6 *o-Bh*-Molekeln.

Die neuen Komplexe sind in den üblichen organischen polaren wie auch unpolaren Lösungsmitteln unlöslich. Bei der Auflösung in

Mineralsäuren kommt es zu ihrer Zersetzung. Die Debyeogramme der Verbindungen mit 6 *o-Bh* weisen einige Interferenzlinien auf, deren identischer Abstand und Intensität eine identische kristalline Struktur beweist (s. Tab. 2).

Die Lanthanverbindung mit drei *o-Bh*-Molekeln zeigt ein recht diffuses Debyeogramm.

Die sechs *o-Bh*-Molekeln enthaltenden La- und Ce(III)-Verbindungen wie auch die fünf *o-Bh*-Molekeln enthaltende Y-Verbindung haben definierte Schmelzpunkte, u. zw. die La-Verbindung bei 283 °C, die Ce-Verbindung bei 273 °C und für Y-Verbindung bei 278 °C. Wie sich aber beim Studium der Verbindungen mit Hilfe der thermischen Gewichts- und Differenzanalyse gezeigt hat, schmelzen die Substanzen unter gleichzeitiger Zersetzung.

### Thermische Differenz- und Gewichtsanalyse

Die Zersetzung von  $\text{La}(\text{o-Bh})_3(\text{Sald})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , über 40 °C beginnend, geht in zwei Stufen kontinuierlich vor sich. Bis ungefähr 130° kommt es zur Abspaltung von 2 Wassermolekeln. An die Abspaltung der restlichen Wassermolekeln schließt sich die Zersetzung des organischen Anteils an. Diese Zersetzung verläuft in drei, in der *DTA*-Kurve durch drei Exoeffekte charakterisierten Stufen. Die erste liegt bei 255°, die zweite, die einen hohen Energiegehalt besitzt, weist den Scheitel bei 335° auf, und die dritte — schwache — erreicht einen bei 445° liegenden Scheitelwert. Der Endpunkt der thermischen Umwandlung trat in der *GTA*-Kurve bei 660° auf, wobei als Endprodukt das  $\text{La}_2\text{O}_3$  entsteht.

Die Zersetzung von  $\text{La}(\text{o-Bh})_6(\text{Sald})_3$  und  $\text{Ce}(\text{o-Bh})_6(\text{Sald})_3$  geht zweistufig vor sich. Die erste von 100 bis 280° (bei Ce bis 290°) sich erstreckende Stufe wird durch einen Exoeffekt von geringerer Energie bei 255° (bei Ce bei 250°) charakterisiert. Die zweite (280—410°, bei Ce 290—430°) Stufe wird durch einen sehr energiereichen Exoeffekt charakterisiert, dessen Scheitel sich bei 340° (bei Ce bei 350°) befindet. Im Verlauf dieser Zersetzung kommt es zum Schmelzen der Verbindungen zwischen den beiden Zersetzungsstufen (wie mit Hilfe des *Boëtius*-Schmelzpunktapparat festgestellt wurde). Als Endprodukt der Zersetzung entsteht  $\text{La}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{CeO}_2$ .

Die Zersetzung von  $\text{Y}(\text{o-Bh})_5(\text{Sald})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  weist drei Stufen auf. Die Dehydratation verläuft von 40—125°. Die Verbrennung des organischen Molekülanteils nimmt einen den vorangehenden zwei Verbindungen ähnlichen zweistufigen Verlauf. Die erste, durch einen Endoeffekt bei 245° charakterisierte Stufe geht kontinuierlich in eine zweite, bei 315° beginnende Stufe über. Diese wird an der *DTA*-Kurve durch

einen energiereichen, zwei Scheitel (bei 305 bzw. 445°) aufweisenden Exoeffekt charakterisiert; der Endpunkt der Zersetzung der organischen Komponente wird bei 465° erreicht. Als Endprodukt der thermischen Zersetzung erscheint hier  $Y_2O_3$ . Im Verlauf der ersten Zersetzungsstufe der organischen Komponente kommt es zum Schmelzen der Substanz im Temperaturbereich von 278°.

Die bei der Yttriumverbindung auftretende Dehydratation ist von der weiteren Zersetzung durch ein ausgeprägtes Plateau getrennt. Aus der Temperatur der Dehydratation kann man schließen, daß die Wassermolekeln nur mit schwachen Gitterenergiekräften gebunden sind, daß es sich daher um keine Koordination handelt. Der Dehydratationsverlauf von  $La(o-Bh)_3(Sald)_3 \cdot 4 H_2O$  besagt, daß zwei sich bei der niedrigeren Temperatur abspaltende Wassermolekeln schwächer gebunden sind, im Gegensatz zu den zwei restlichen Molekeln, die deutlich höher, bei 130—200° abgespalten werden und die deshalb offensichtlich am Aufbau der Koordinationssphäre des Komplexes teilnehmen.

Die Zersetzung des organischen Anteils der Komplexe wurde mit der Zersetzung von freiem *o-Bh*,  $La(Sald)_3$  und  $La(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$  verglichen (s. Tab. 3); es ist klar, daß das *o-Bh* nicht durch bloße Addition gebunden ist, sondern daß es gemeinsam mit dem Salicylaldehydrest die Koordinationssphäre der Komplexe bildet.

### IR-Absorptionsspektren

Die Wellenzahlen der Absorptionsbanden, die sich im Bereich von 4000—650  $cm^{-1}$  befinden, sind mit ihren Intensitäten in der Tab. 4 zusammengestellt. Zum Vergleich wurden auch die Spektren von *o-Bh*,  $La(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$  und  $La(Sald)_3$  angeführt.

In den IR-Spektren von Komplexverbindungen, in denen als Ligand das *o-Bh* auftritt, sind die Absorptionen der drei Bausteine ihrer Molekeln, d. h. die Absorption der  $CONHNH_2$ -Gruppe, der phenolischen OH-Gruppe und des aromatischen Rings, gegf. die Valenzvibrationen Metall—Oxid, Metall—Stickstoff, wie auch die Absorption der in den Mischkomplexen vorkommenden Aldehydgruppe feststellbar. Die Zuordnung von Wellenzahlen der Banden der bei nichtgebundenen Acylhydraziden erscheinenden Vibrationszustände wurde in der Literatur diskutiert<sup>7</sup>, ebenso auch die zum Auftreten der „Imidol“- oder Ketoform bei der  $CONHNH_2$ -Gruppe nötigen Bedingungen<sup>8</sup>.

In unserem Fall erlaubten die Reaktionsbedingungen, daß die Ketoform des *o*-Hydroxybenzoylhydrazids auftritt. Darum wurden auch die Spektren der Komplexverbindungen von diesem Standpunkt aus bewertet. In diesem Fall kann in der  $CONHNH_2$ -Gruppe der

Tabelle 3. Thermische Zersetzung von Verbindungen mit *o*-Hydroxybenzoylhydrazid und Salicylaldehyd

Verbindung	Dehydratation	Zersetzung der organischen Komponente
<i>o</i> -Bh		
La(Sald) <sub>3</sub>		150—240 [225(+)] 240—300 [290(—)] 300—430 [390(+)]
La( <i>o</i> -Bh) <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O		245—370 [305(+)] 370—700
La( <i>o</i> -Bh) <sub>3</sub> (Sald) <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	60—210[100 (—)]	210—285 [270(+)] 285—625 [320(+)]
La( <i>o</i> -Bh) <sub>6</sub> (Sald) <sub>3</sub>	40—130	130—280 [255(+)] 280—660 [445(+)]
Ce( <i>o</i> -Bh) <sub>6</sub> (Sald) <sub>3</sub>		100—280 [225(+)] 280—410 [340(+)]
Y( <i>o</i> -Bh) <sub>5</sub> (Sald) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	40—125	150—290 [250(+)] 290—430 [350(+)]
		180—315 [245(—)] 315—465 [385(+)] [445(+)]

Maxima der DTA-Kurve in °C: (—) bezeichnet den *Endo*-Effekt, (+) bezeichnet den *Exo*-Effekt.

Tabelle 4. IR-Daten im Bereich von 4000—650 cm<sup>-1</sup>

<i>o-Bh</i>	$\text{La}(\text{Salt})_3$	$\text{La}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{o-Bh})_3(\text{Salt})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{o-Bh})_6(\text{Salt})_3$	$\text{Ce}(\text{o-Bh})_6(\text{Salt})_3$	$\text{Y}(\text{o-Bh})_5(\text{Salt})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
3420 m	3430 m	3400 m	3430 m	3430 m	3430 m	3430 m
3320 st		3300 st	3260 m	3230 m	3230 m	3220 m
3270 st		3200 m				3160 m
3050 m	3050 s		3060 m	3050 st	3050 m	3060 st
2925 m	2925 m	2920 m	2930 st	2940 m	2920 st	2920 st
2860 m	2860 m	2850 m	2860 m	2860 m	2860 m	2860 m
2760 m	2765 s		2740 s	2710 m	2700 m	2710 m
2600 s				2590 s	2590 s	2590 m
1645 st	1650 sst					
1627 st		1632 st	1630 sh, st	1633 sst	1630 sst	1630 sh, sst
1590 sst		1602 sst	1612 sst	1613 sst	1612 sst	1610 sst
	1600 st	1580 st	1575 st	1572 st	1570 st	1570 sst
1533 sst	1535 st	1525 st	1545 st	1550 sst	1546 sst	1545 sst
1487 sst		1467 st	1490 m	1490 st	1487 st	1488 st
	1462 sst		1467 m	1466 st	1465 m	1468 st
	1450 sst			1456 st	1453 st	1454 st
1443 m		1440 m	1440 m	1440 m	1438 m	1442 st
	1406 m		1402 s			
			1392 s	1392 m	1398 s	
1370 st		1385 sst	1373 m	1374 st	1370 m	1373 st
1355 st					1352 s	
1305 m		1335 m	1313 m	1312 st	1307 st	1308 st
		1313 sst	1276 s	1275 m	1273 m	1274 st
			1250 s			1253 st
1256 st	1250 s	1255 m	1235 s	1237 st	1234 m	1236 st
1242 st						1220 st

1182 s	1195 m	1198 s	1200 s	1207 m	1207 m	1205 st
1157 s	1150 s	1152 s	1155 m	1156 m	1154 m	1155 st
1140 m	1120 m	1110 ss	1123 s	1127 ss		
1092 s		1090 ss	1103 s	1104 s	1104 s	1100 s
1040 ss	1034 s	1035 ss	1038 s	1039 s	1036 s	1037 s
965 m			965 ss	966 ss	965 ss	962 ss
	940 ss		935 ss	931 ss	927 ss	928 ss
	900 m		895 s		898 ss	895 s
887 ss		892 ss		886 m	884 s	884 m
853 s	860 ss		862 ss	858 ss	855 ss	856 s
827 m		835 s		828 s		826 s
798 m	773 m			786 m	785 s	786 m
765 st	760 st	760 m	757 st	756 sst	755 st	755 sst
	685 m					

Intensität der Absorptionsbande: sst = sehr stark, st = stark, m = mittelstark, s = schwach, ss = sehr schwach;  
sh = Schulter.

Carbonylsauerstoff und das primäre Stickstoffatom bindend werden; weiters ist auch die Substitution des Wasserstoffs der Phenolgruppe möglich.

Für die im phenolischen Hydroxyl verlaufende Wasserstoffsubstitution ist das Verschwinden einer sehr starken bei 1480—1490  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Bande maßgebend<sup>9</sup>. Diese tritt in den Spektren folgender Verbindungen in Erscheinung: *o-Bh*,  $\text{La}(\text{o-Bh})_3(\text{Sald})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{o-Bh})_6(\text{Sald})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{o-Bh})_6(\text{Sald})_3$  und  $\text{Y}(\text{o-Bh})_5(\text{Sald})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . In den Spektren von  $\text{La}(\text{Sald})_3$  und  $\text{La}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , in denen die erwähnte Wasserstoffsubstitution schon erfolgt ist, erscheint diese Absorptionsbande nicht. Die Absorption des einfachen nicht verbrückten Phenylsauerstoffes<sup>10</sup> tritt bei 1530  $\text{cm}^{-1}$  hervor, wo es auch zur starken Absorption der N—H-Gruppe kommt, und wo eine Absorption der Valenzvibration  $\nu(\text{C—N})$  vorliegt<sup>11</sup>. Bei dem  $\text{La}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  tritt diese Bande bei 1525  $\text{cm}^{-1}$  auf. Bei  $\text{La}(\text{Sald})_3$ , wo die Möglichkeit quasiaromatischen Ringschlusses<sup>1, 12</sup> wegen der La-Affinität zum Sauerstoff vorliegt, ist die Wellenzahl dieser Bande erhöht. Bei sämtlichen untersuchten Verbindungen kommt es zur Verschiebung dieser Bande bis zu 1545—1550  $\text{cm}^{-1}$ . Hierbei wird es sich vor allem um Auswirkung der Absorption der Imidgruppe wegen der im Wellenbereich von 1480—1490  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Absorption der freien OH-Gruppe handeln. Sehr bemerkenswert ist ferner die Position von Banden der Valenzvibration  $\nu(\text{C=O})$  und  $\delta(\text{NH}_2)$ , wenn man Komplexe mit den Mischliganden mit  $\text{La}(\text{Sald})_3$  bzw. *o-Bh* vergleicht. Beim *o-Bh* entspricht der gegebenen  $\nu(\text{C=O})$ -Valenzvibration eine in 1645 und 1627  $\text{cm}^{-1}$  gesplante Bande. Eine sehr starke bei 1590  $\text{cm}^{-1}$  auftretende Bande entspricht vor allem der Absorption der Deformationsvibration von  $\delta(\text{NH}_2)$ , doch gleichzeitig erscheint hier die Absorption des aromatischen Rings. Bei den die Bindung mit Carbonylsauerstoff zeigenden Komplexverbindungen kommt es offensichtlich zur Änderung der bei der CONH-Amidgruppe eintretenden Elektronendichte, was durch einen Frequenzabfall der Valenzvibration  $\nu(\text{C=O})$  auf 1630  $\text{cm}^{-1}$  wiedergegeben wird. Die Wellenzahl der im Bereich von 1530  $\text{cm}^{-1}$  befindlichen Imidgruppe wird dabei erhöht (s. oben). Die Bande der Deformationsvibration  $\delta(\text{NH}_2)$ , die bei den Mischkomplexen bei 1610—1613  $\text{cm}^{-1}$  zu finden ist, ist sehr intensiv, so daß sie die bei 1600  $\text{cm}^{-1}$  liegende Bande des aromatischen Kerns überdeckt. Die Wellenzahl der  $\nu(\text{N—N})$ -Valenzvibration<sup>13</sup>, die beim *o-Bh* mäßig intensiv bei 965  $\text{cm}^{-1}$  erscheint, fehlt bei  $\text{La}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . Bei den übrigen Verbindungen dagegen kommt sie, wenn auch in Form einer schwachen Bande zum Ausdruck. Intensitätserniedrigung, ja vollkommenes Verschwinden dieser Bande spricht für die Wechselwirkung mit dem Stickstoff der primären Aminogruppe. Beim  $\text{La}(\text{Sald})_3$



sowie bei den Mischkomplexen erscheint eine starke, bei  $1310\text{ cm}^{-1}$  liegende Absorption von  $\nu(\text{C—O})^1$ . Durch den Eintritt von Neutral-liganden kommt es zu einer mäßigen Verschiebung dieser Bande. Das *o-Bh* besitzt eine intensiv gespaltene, für sekundäre Amide bei  $1370$  und  $1355\text{ cm}^{-1}$  charakteristische Bande. In diesem Bereich befindet sich bei den Komplexen eine einfache bei ungefähr  $1370\text{ cm}^{-1}$  liegende Bande, charakteristisch für die (NCO)-Gruppe<sup>14</sup>. Im Bereich um  $1250\text{ cm}^{-1}$  kommt beim *o-Bh* eine intensive gespaltene Bande vor, die der Absorption der (CHN)-Gruppe, u. zw. überwiegend der Valenzvibration von  $\nu(\text{CN})^{11}$  entspricht. Bei den Komplexen tritt hier wieder eine einfache Bande auf, bei einer Wellenzahl, die durchschnittlich um  $15\text{ cm}^{-1}$  vermindert ist.

Die Deformationsvibration der  $\text{NH}_2$ -Gruppe weist bei den Hydraziden mehrere Formen auf, die gewöhnlich als „bending, twisting, wagging und rocking“ je nach der Raumorientierung bezeichnet werden. Für die nichtplanare  $\text{NH}_2$ -Gruppe wird eine um  $1300\text{ cm}^{-1}$  auftretende „twisting“<sup>7</sup> Vibration maßgebend. Beim *o-Bh* findet man diese Bande bei  $1305\text{ cm}^{-1}$ ; sie weist eine mittlere Intensität auf. Beim  $\text{La}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3\text{ H}_2\text{O}$  kommt es infolge Bindung des La an die  $\text{NH}_2$ -Gruppe zur Verschiebung zur höheren Wellenzahl ( $1335\text{ cm}^{-1}$ ). Bei den Mischkomplexen ist diese Bande durch eine sehr intensive  $\nu(\text{C—O})$ -Absorption des Phenolsauerstoffes überdeckt. Im Bereich von  $1225$  bis  $950\text{ cm}^{-1}$  kann man „in plane“ Deformationsvibrationen von C—H finden. Die bei ortho-Derivaten auftretenden „out-of-plane“-Vibrationen von C—H weisen eine charakteristische, im Bereich von  $765$  bis  $755\text{ cm}^{-1}$  bei allen Präparaten auftretende Intensivabsorption auf. Drei Absorptionen des aromatischen Kerns liegen im Gebiet von  $1500$  bis  $1450\text{ cm}^{-1}$  (bei ungefähr  $1465$ ,  $1455$  und  $1440\text{ cm}^{-1}$ ); die vierte Bande befindet sich im Bereich von  $1570$ — $1600\text{ cm}^{-1}$ , die fünfte bei  $3050$  bis  $3060\text{ cm}^{-1}$ . Im Bereich über  $3150\text{ cm}^{-1}$  findet man 2 bis 3 mittelintensive (meistens breite) Banden, die den Valenzvibrationen der  $\text{NH}_2$ - und  $\text{NH}$ -Gruppen entsprechen; deren Intensität ist gegenüber dem Spektrum des freien Liganden ungefähr um 50% vermindert.

### Schlußfolgerung

Das *o*-Hydroxybenzoylhydrazid wird in den Tris-(salicylaldehydato)-Komplexen der Seltenerdelemente in Form des neutralen Liganden gebunden, was auch durch Gegenwart der Absorptionsbande der freien OH-Gruppe in den IR-Spektren bewiesen wurde. Ferner kommt es infolge der Bindung des Carbonylsauerstoffes in der Koordinationssphäre der Metallionen zur Energieerniedrigung der Bande der Valenzvibration  $\nu(\text{C=O})$ . Bei der Deformationsvibration  $\delta(\text{NH}_2)$  kommt es im Ver-

gleich mit  $\text{La}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  zur Verschiebung durchschnittlich um  $10 \text{ cm}^{-1}$  in der Richtung zu höheren Wellenzahlen. Beim freien *o-Bh* wurde diese Bande bei  $1590 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Falls die Deformationsvibration der freien  $\text{NH}_2$ -Gruppe bei den Monoacylhydraziden bei  $1620 \text{ cm}^{-1}$  absorbiert<sup>15, 16</sup>, spricht die bei den Mischligand-Komplexen gegebene Wellenzahl dieser Absorptionsbande für die Gegenwart des nichtgebundenen Hydrazidrestes  $-\text{NHNH}_2$ . Dafür spricht auch die Gegenwart der Bande der Valenzvibration  $\nu(\text{N}-\text{N})$  in allen Mischliganden enthaltenden Komplexen sowie beim freien *o-Bh*, und seine Abwesenheit im Spektrum von  $\text{La}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , in dem auf Grund dieses Umstandes Bindung an das Stickstoffatom der primären Aminogruppe anzunehmen ist. Die negative Wellenzahlenverschiebung von Valenzvibration  $\nu(\text{N}-\text{H})$  ist wahrscheinlich mit einer Wasserstoffbrücke zwischen der  $\text{NH}_2$ -Gruppe und dem phenolischen Hydroxyl oder zwischen zwei  $\text{NH}_2$ -Gruppen begründet. Diese intermolekulare Assoziation wird ferner durch eine positive Verschiebung der Bande  $\delta(\text{NH}_2)$ <sup>22, 24</sup> sowie durch eine Intensitätserniedrigung von Banden  $\nu(\text{N}-\text{N})$  gestützt. Auch die Absorption der „wagging“-Vibration der  $\text{NH}$ -Gruppe<sup>11</sup>, die sich beim  $\text{La}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bei  $1525 \text{ cm}^{-1}$  befindet, wird bei den Mischligand-Komplexen um  $20-25 \text{ cm}^{-1}$  erhöht. Angesichts der die Koordinationsmöglichkeiten der komplexbildenden Metallionen beeinflussenden stereochemischen Verhältnisse kann man schließen, daß das *o-Bh* die Koordinationssphäre von Komplexionen bildet und daß der Salicylaldehydato-Rest durch eine Ionenbindung gebunden ist. Da die Tris-Salicylaldehydate wie die untersuchten Komplexe in den benutzten Lösungsmitteln unlöslich sind, konnte diese Behauptung nicht durch konduktometrische Untersuchungen geprüft werden. Jedenfalls ist das *o-Bh* in den Tris-(salicylaldehydato)-Komplexen von La, Ce(III) und Y als O-Ligand über den Carbonylsauerstoff gebunden.

### Experimenteller Teil

Das *o*-Hydroxybenzoylhydrazid wurde nach *Struve* wie in <sup>5</sup> dargestellt.

$\text{La}(\text{o-Bh})_3(\text{Sald})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ :

Eine Lösung von 1 mmol  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in 10 ml *EtOH* wurde mit der Lösung von 3 mmol *o-Bh* in 20 ml *EtOH* vermischt, kurz gekocht, auf Zimmertemp. abgekühlt; diese Lösung wurde unter Umrühren in eine klare Lösung von K-Salicylaldehyd (1 g Salicylaldehyd, 5 ml 1,0 M-wäßr. KOH, 15 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 10 ml 95proz. *EtOH*) eingetroppt. Der binnen 30 Min. quantitativ ausfallende feinkörnige gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit 50proz. *EtOH*, dann mit absol. *EtOH* und Äther durchgewaschen, zuletzt bei  $40^\circ\text{C}$  unter einer Infrarotlampe getrocknet.

$\text{La}(\text{o-Bh})_6(\text{Sald})_3$ : 1 mmol  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wurde wie oben mit einer Lösung von 6 mmol *o-Bh*, dann mit K-Salicylaldehyd umgesetzt. Wie oben abgetrennt.

Die analoge Cer(III)-Verbindung ist schokoladebraun.

Im Falle des Yttriums wurde die Reaktion mit 6 und mit 10 Äquivalenten pro 1 Metalläquivalent durchgeführt. Dabei entstand immer nur  $Y(o-Bh)_3(Sald)_3 \cdot 2 H_2O$ , das ähnlich wie die La-Verbindung hellgelb ist. Die Ausbeuten waren immer fast 100%. Chemikalien: „Lachema, analysenrein“.

*Analysen:* Der Seltenerdelementgehalt wurde komplexometrisch mit Chelaton III gegen Xylenorange<sup>17</sup> bestimmt. Mit Rücksicht auf die Wasserunlöslichkeit der Präparate wurde die für Analyse bestimmte Probeneinwaage mittels einiger Tropfen konz.  $HNO_3$  in Lösung gebracht oder zu Oxid verbrannt und in konz.  $HNO_3$  gelöst. Unter Benutzung eines Acetapuffers wurde dann der pH-Wert auf 5 eingestellt.

N wurde nach *Dumas* (Mikromethode) bestimmt.

*Apparatur:* Die thermische Stabilität der Substanzen wurde mittels eines Derivatographs, System Paulik, Paulik & Erdey, Firma MOM, Budapest (Ungarn), untersucht. Sämtliche Operationen wurden mit derselben Probe beim Temperaturgradienten  $2,5^\circ/Min.$  gegen  $Al_2O_3$ -Standard im Temperaturbereich von 20 bis  $900^\circ C$  durchgeführt.

Pulver-Debyeogramme wurden mit Hilfe des Rtg-Geräts Mikrometa I der Fa. Chirana, Prag, mit Cu-Anode und Ni-Filter bei 24 mA/30 kV erhalten. Die Debyeogramme wurden mit Hilfe des Komparators derselben Firma subjektiv ausgewertet.

Der Schmelzpunkt wurde mit der *Boetius*-Apparatur (Fa. Franz Küstner, Dresden, DDR) beim Temperaturgradienten von  $4^\circ C/Min.$  bestimmt.

IR-Absorptionsspektren wurden mit KBr-Technik unter Benutzung der Apparatur Infrascan, Fa. Hilger & Watts, Schweiz, im Wellenzahlenbereich von  $4000-650\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Analyse von Spektren einzelner Verbindungen wie auch die Wellenzahlezuordnung von Absorptionsbanden ihrer charakteristischen Bindungsgruppen wurden auf Grund der bekannten Spektren des Hydrazins<sup>13</sup> und seiner Substitutionsprodukte<sup>11, 18</sup> wie auch seiner Verbindungen mit Metallsalzen<sup>19</sup>, der Spektren von Acylhydraziden<sup>7, 14-16</sup> und ihrer Komplexverbindungen mit Übergangsmetallen wie auch mit Seltenerdmetallen<sup>20</sup>, ferner auf Grund der Spektren von Salicylaldehyd und seiner Verbindungen mit Metallen<sup>6, 12</sup> und von Salicylsäure und ihrer Komplexverbindungen mit Metallen<sup>8, 9, 21</sup>, endlich auch auf Grund der in der Grundliteratur<sup>22, 23</sup> angeführten Daten durchgeführt.

## Literatur

- <sup>1</sup> K. K. Rohatgi und S. K. Sen Gupta, J. inorg. nucl. Chem. **34**, 3061 (1972).
- <sup>2</sup> K. K. Rohatgi und S. K. Sen Gupta, J. Indian Chem. Soc. **46**, 579 (1969).
- <sup>3</sup> K. K. Rohatgi und S. K. Sen Gupta, J. inorg. nucl. Chem. **32**, 2247 (1970).
- <sup>4</sup> K. K. Rohatgi und S. K. Sen Gupta, *ibid.* **31**, 1203 (1969).
- <sup>5</sup> J. Mach, Mh. Chem. **104**, 564 (1973).
- <sup>6</sup> R. G. Charles, J. inorg. nucl. Chem. **26**, 2298 (1964).
- <sup>7</sup> M. Mashima, Bull. Chem. Soc. Japan **35**, 332, 338, 423, 1882 (1962).
- <sup>8</sup> K. E. Jabalpurwala, K. A. Venkatachalam und M. B. Kabaldi, J. inorg. nucl. Chem. **26**, 1627 (1964); P. V. Gogorischwili, Ju. Ja. Charitonov,

*M. V. Karkarischvili* und *R. I. Matschoschwili*, *J. neorg. Chim. UdSSR* **1969**, 2891; *Chem. Abstr.* **72**, 36430 p (1970); *R. M. Isso*, *M. F. El Shazly* und *M. F. Iskander*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **354**, 90 (1967) und weitere dort angeführte Literaturzitiierungen.

<sup>9</sup> *A. K. Babko* und *L. L. Schevtschenko*, *J. neorg. Chim. UdSSR* **9**, 42 (1964); *Chem. Abstr.* **60**, 8781 (1964).

<sup>10</sup> *C. M. Harris* und *E. Sinn*, *J. inorg. nucl. Chem.* **30**, 1805, 2723 (1968); *T. Tokii*, *Y. Muto*, *M. Kato*, *K. Imai*, und *H. B. Jonassen*, *ibid.* **34**, 2377 (1972).

<sup>11</sup> *G. R. Burns*, *Inorg. Chem.* **7**, 277 (1968).

<sup>12</sup> *L. J. Bellamy* und *R. F. Branch*, *J. Chem. Soc. [London]* **1954**, 4491; *L. J. Bellamy* und *L. Beecher*, *ibid.* **1954**, 4487.

<sup>13</sup> *K. Brodersen* und *H. J. Becher*, *Chem. Ber.* **89**, 1487 (1956); *K. Brodersen*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **290**, 24 (1959); *D. Nicholls*, *M. Rowley* und *R. Swindels*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 950; *C. H. Stapfer* und *R. W. D'Andrea*, *Inorg. Chem.* **10**, 1224 (1971).

<sup>14</sup> *R. C. Aggarwal*, *B. N. Yadav* und *T. Prasad*, *J. inorg. nucl. Chem.* **35**, 427 (1973).

<sup>15</sup> *J. B. Jensen*, *Acta Chem. Scand.* **10**, 667 (1956).

<sup>16</sup> *D. Prevoršek*, *Bull. Soc. Chim. France* **1958**, 795.

<sup>17</sup> *R. Přibil*, *Chem. listý* **50**, 1440 (1956).

<sup>18</sup> *S. M. F. Rahman*, *J. Ahmad* und *M. M. Haq*, *J. inorg. nucl. Chem.* **35**, 1011 (1973); **33**, 4351 (1971); *J. R. Durig*, *S. Chatterjee*, *J. M. Casper* und *J. D. Odoom*, *ibid.* **34**, 1805 (1972).

<sup>19</sup> *D. Glavič*, *J. Slivnik* und *A. Bole*, *ibid.* **35**, 427 (1973); *C. H. Stapfer*, *R. W. D'Andrea* und *R. H. Herber*, *Inorg. Chem.* **11**, 204 (1972).

<sup>20</sup> *G. C. Percy* und *D. A. Thorton*, *J. inorg. nucl. Chem.* **34**, 3357 (1972) mit Literaturzitiierungen in <sup>5</sup>.

<sup>21</sup> *N. K. Dutt* und *D. Majumdar*, *J. inorg. nucl. Chem.* **34**, 657 (1972).

<sup>22</sup> *L. J. Bellamy*, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. London: Methuen & Ltd. 1954.

<sup>23</sup> *N. B. Colthup*, *L. H. Paly* und *S. E. Wiberley*, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*. New York: Academic Press. 1964.

<sup>24</sup> *B. S. Panu* und *S. L. Chopra*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **398**, 83 (1973).