

## Komplexverbindungen einiger Seltenerdelemente mit *o*-Hydroxybenzoylhydrazid

Von

J. Mach

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

(Eingegangen am 11. August 1972)

### *Complexes of o-Hydroxybenzoylhydrazide with Some Rare Earth Elements*

The *o*-hydroxybenzoylhydrazide complexes of some rare earth elements of the general formula  $M(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$  (where  $M = La, Ce^{III}$  and  $Y$ ) were isolated. These compounds were identified by elementary analysis and characterized by thermogravimetric analysis and I.R. spectroscopy. It was concluded, that the coordination sites are occupied by the phenolic hydroxyl, the carbonyl oxygen and the nitrogen from the primary amino group.

Es wurden die Verbindungen einiger Seltenerdelemente mit *o*-Hydroxybenzoylhydrazid der Zusammensetzung  $M(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$  ( $M = La, Ce^{III}$  und  $Y$ ) hergestellt und durch analytische Daten, thermische Stabilität und IR-Absorptionsspektren charakterisiert. Es wurde gezeigt, daß in die Koordination außer dem phenolischen Hydroxyl der Carbonylsauerstoff und der in der primären Aminogruppe befindliche Stickstoff eintritt.

Hydrazin und seine Derivate wurden als komplexbildende Liganden, und zwar als Liganden des N-, eventuell N,O-Typs in zahlreichen Fällen benutzt, namentlich wurden aber Reaktionen mit den Elementen der ersten Übergangsreihe untersucht. Bis jetzt wurden nur wenige Untersuchungen über Komplexverbindungen von Seltenerdmetallen mit Hydrazin und mit Liganden auf Hydrazinbasis veröffentlicht.

Lanthanide der ersten Gruppe bilden mit Malondihydrazid Verbindungen<sup>1</sup> vom  $LnL_3X_3$ -Typ wo  $Ln = La, Pr, Nd, Sm$  und  $Y$ ;  $X = Cl^-, ClO_4^-$  und  $SCN^-$ ; ferner  $LaL_3X_3, PrL_3X_5$  und  $(Ln \cdot 2 H_2O)X_3$ , wo  $Ln = Nd, Sm, Y$  und  $Gd$ , und  $X = NO_3^-$ . Mit Phenylhydrazin<sup>2</sup> wurden in Wasser wie auch in der Mehrzahl von organischen Lösungsmitteln schwerlösliche Komplexe durch Reaktion mit Chloriden von einigen dreiwertigen Seltenerdelementen:  $La, Ce, Pr, Nd, Sm$  und  $Y$  hergestellt. Es wurden auch Additionsverbindun-

gen von Ce(III)-Oxalat mit Hydrazin<sup>3</sup>, Pr(III)- und Nd-Oxalat mit Hydrazin<sup>4</sup> untersucht und die Additionsverbindung  $Ce(SO_4)_2 \cdot 2 N_2H_4$  gewonnen<sup>5</sup>. *Chramov* und Mitarb.<sup>6, 7</sup> haben die Reaktion von Lanthaniden der Ce-Gruppe mit Hydrazindiacetat untersucht. Mit dem Studium der Reaktion desselben Liganden mit Nd hat sich *Vickery*<sup>8</sup> beschäftigt. Es wurde auch die Löslichkeit im  $La(NO_3)_3-N_2H_4 \cdot HNO_3-H_2O$ -System studiert<sup>9</sup>.

Im Anschluß an Studien über die Reaktion von o-Hydroxybenzoylhydrazid mit Metallen der ersten Übergangsreihe<sup>10</sup> haben wir die Reaktion einiger typischer Seltenerdelemente (La, Ce<sup>III</sup> und Y) mit diesem Liganden untersucht, vor allem das Verhalten der Verbindungen in der festen Phase, und zwar auf Grund der thermischen Zersetzung und IR-Absorptionsspektren.

Tabelle 1. Analytische Angaben über die La-, Ce- und Y-Verbindungen mit o-Hydroxybenzoylhydrazid\*

Verbindung	Metall, %		N-Gehalt, %		Wassergehalt, %	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef. **
$La(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$	21,40	21,32	13,01	12,82	8,37	8,0
$Ce(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$	21,65	21,55	12,98	12,80	8,35	7,5
$Y(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$	14,95	14,87	14,08	13,73	9,06	7,9

\* o-Hydroxybenzoylhydrazid wurde in Formeln als „o-Bh“ abgekürzt.

\*\* Der Wassergehalt wurde von den *DTG*-Kurven abgelesen.

### Ergebnisse und Diskussion

Bei La(III)-, Ce(III)- und Y(III)-Nitraten kommt es mit o-Hydroxybenzoylhydrazid in ammoniakal. Äthanollösung zur Bildung von weißen cremestichigen Fällungen, deren Zusammensetzung Tab. 1 zeigt. Die Substanzen sind in Wasser wie auch in vielen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Ferner sind sie lichtempfindlich: bei längerer Belichtung nimmt die Oberfläche der Verbindungen eine hellbraune Färbung an. Die Lichtempfindlichkeit kommt insbesondere bei der Ce(III)-Verbindung zum Ausdruck; vor allem im nassen Zustand; im Dunkeln kommt es zu keiner Farbänderung. Sämtliche Verbindungen wurden im amorphen Zustand gewonnen und mit Rücksicht auf ihre geringe Löslichkeit war es unmöglich, sie in kristalline Form zu überführen. Bei Erwärmung in Luft schmelzen die Substanzen nicht, sondern zersetzen sich unter Bildung von Oxiden:  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$  und  $Y_2O_3$ . Der Verlauf dieser thermischen Zersetzung ist in der Tab. 2 dargestellt und bei La- und Y-Komplexen fast identisch. Nach der ungefähr bei 200° abklingenden Dehydratation kommt es zur Zersetzung des organischen Molekülanteils; in der *DTA*-Kurve sind zwei Exoeffekte sichtbar, ähnlich wie bei der thermischen Zersetzung des Liganden<sup>10</sup> allein. Der erste Effekt (bei 250—270°) ist energetisch schwächer, der zweite Exoeffekt weist auf die Freisetzung der großen Energiemenge bei der Verbrennung

Tabelle 2. Thermische Zersetzung der La-, Ce- und Y-Verbindungen mit o-Hydroxybenzoylhydrazid

Verbindung	Dehydratation	2. Abnahme	3. Abnahme
La(o-Bh) <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	60—210[100 (—)]	210—285[270 (+)]	285—625[320 (+)]
Ce(o-Bh) <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	50—200[ 95 (—)]	200—310[280 (+)]	—
Y(o-Bh) <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	40—190[100 (—)]	190—280[250 (+)]	280—625[330 (+)]

Bemerkung: Die in der Tabelle angeführten Werte bedeuten °C; die Extremwerte der DTA-Kurve (Scheitelwerte): (—) bedeutet Endoeffekt, (+) bedeutet Exoeffekt.

Tabelle 3. IR-Absorptionsspektren der hergestellten Verbindungen

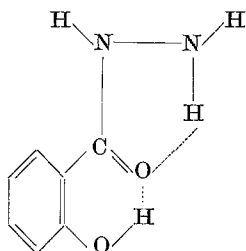
o-Bh	La(o-Bh) <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Ce(o-Bh) <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	Y(o-Bh) <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O
3300 sst	3400 m	3400 m	3400 m
3190 sst	3300 m	3300 st	3300 st
3120—3040 sst		3220 m	3200 m
2980—2760 sst	2920, 2850 s 2340 ss	2920, 2850 s 2340, 2440 ss	2920, 2850 m 2340 s
1640—1625 sst	1632 st	1635 st	1635, 1625 st
1600—1585 sst	1602 sst 1580 st	1602 sst 1568 st	1604 sst 1570 sst
1547—1532 sst	1525 st	1532 st	1523 st
1480 sst	1467 st	1467 st	1468 st
1440 sst	1440 m	1440 m	1440 m
1382—1367 sst	1385 sst	1383 sst	
1350	1335 m	1335 st	1335 m
1302 sst	1255 m	1255 m	1257 m
1250 sst	1198 s	1198 m	1198 s
1178 st	1152 s	1157 s	1152 s
1155—1135 sst	1110 ss	1115 ss	1113 ss
1090 m	1090 ss	1090 ss	1090 ss
1037 s	1035 ss	1035 s	1038 ss
952 st			
880 m	892 ss	895 ss	896 ss
843 st		867 ss	
825 sst	835 s	837 s	840 s
795 sst			
760 st	760 m	760 m	760 m

Die Wellenzahl der Absorptionsmaxima ist in cm<sup>-1</sup> angeführt. Intensität: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach.

unter gleichzeitiger Oxidbildung hin. Die thermische Zersetzung des Ce(III)-Komplexes geht nur in zwei Etappen vor sich. Nach der gegen 200° abklingenden Dehydratation kommt es zur Entzündung der Substanz, und sie verbrennt dann rasch unter Bildung von CeO<sub>2</sub>. Dem der Dehydratation entsprechenden Endoeffekt folgt nur ein einziger Exoeffekt, dessen Scheitel bei 280° liegt, also um ungefähr 50° niedriger als bei den La- und Y-Komplexen. Dieser Unterschied wie auch der Umfang des Exoeffektes sind offensichtlich davon abhängig, daß es bei der Zersetzung der Substanz zugleich zur Oxydation zu Ce<sup>IV</sup> kommt.

### IR-Absorptionsspektren

Wir haben zwar nicht versucht, eine vollkommene Spektralanalyse wiederzugeben; nichtsdestoweniger sind aber im folgenden einige Schwingungsbanden, die eine bedeutsame strukturelle Information über den Liganden geben, wie auch über den Koordinationseinfluß auf diese Bande bei den Komplexen, diskutiert und in Tab. 3 zusammengefaßt. Die wahrscheinlichste o-Hydroxybenzoylhydrazid-Struktur<sup>11</sup> ist folgende:



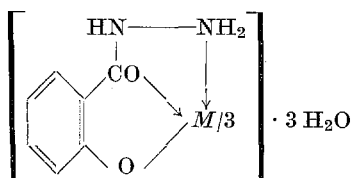
Infolge der starken intramolekularen Wasserstoffbindungen ist die Protondissoziation beim phenolischen Hydroxyl vermindert; dessen Substitution durch das Metallion hängt von der Konzentration der Wasserstoffionen in der Lösung wie auch von dem Charakter des Metalls selbst<sup>12</sup> und dessen Affinität zum Sauerstoff ab. Diese Substitution kann ausschließlich im alkalischen Medium<sup>13</sup> erfolgen.

Das IR-Spektrum des freien Liganden weist starke Banden im Bereich von 3000 bis 2600 cm<sup>-1</sup> auf, die der Valenzschwingung von O—H-Gruppen zugeordnet wurden<sup>14</sup>. Diese Zuordnung wird durch die Breite dieser Bande und durch die Größe der Verschiebung von der Normalposition der Schwingung der freien OH-Gruppe (3730—3520 cm<sup>-1</sup>) gestützt. Diese Zuordnung ist weiter durch Verschwinden dieser Absorptionsbande in den Spektren von La(III)-, Ce(III)- und Y(III)-Komplexen begründet, in denen die O—H-Bindung durch die Bindung von Sauerstoff mit dem Seltenerdelement bei der Komplexbildung ersetzt wurde. Im Bereich von 2600 bis 1700 cm<sup>-1</sup> erscheint keine bedeutsame Absorptionsbande. Die erste aufgespaltene im Bereich von 1630 bis 1640 cm<sup>-1</sup> ersichtliche Absorptionsbande, die — wie bei den Liganden — auch bei den Komplexen gefunden wurde, wurde der Valenzschwingung (C=O) zugeordnet<sup>15</sup>. Sie wurde bei niedrigeren Wellenzahlen gefunden; ihre obenangeführte Aufspaltung geht auf die starken intramolekularen Wasserstoffbindungen zurück. Diese Bande nimmt bei dem freien Koordinationspartner wie in den Komplexen ungefähr denselben Spektralbereich ein. Hingegen ist die Intensität der Absorption bei den Komplexen wesentlich herabgesetzt, und zwar infolge der durch Ver-

mittlung des Carbonylsauerstoffatoms in der Koordinationssphäre des Seltenerdelements vor sich gehenden Bindung. Auch die Aufspaltung dieser Bande verschwindet bei den Komplexen. Im Bereich von 1620 bis 1560  $\text{cm}^{-1}$  wurde eine breite Absorptionsbande gefunden, die der Deformations-schwingung ( $\text{NH}_2$ ) zugeordnet wurde. Bei den Komplexen erscheinen in diesem Bereich zwei Banden, und zwar bei 1602 und 1575  $\text{cm}^{-1}$ , von denen die erste der  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ )-Schwingung entspricht und die zweite der Absorption des aromatischen Ringes. Infolge neuer Bindungsbedingungen in den Komplexen ist es bei der Absorptionsbande  $\delta$  ( $\text{NH}_2$ ) zur Vereinfachung gekommen<sup>16</sup>. In den Bereich von 1560 bis 1520  $\text{cm}^{-1}$  fällt die Absorption der Valenzschwingung (C—N) und der Deformations-schwingung (N—H)<sup>17</sup>. Im Spektrum des Liganden sind hier vier Scheitel einer breiten Absorptionsbande ersichtlich. In den Spektren der Komplexe wurde in diesem Bereich eine einzige Bande gefunden, deren Scheitel bei 1525  $\text{cm}^{-1}$  liegt. Der Bereich von 1500 bis 1400  $\text{cm}^{-1}$  stellt den Absorptionsbereich des aromatischen Ringes vor. Im Bereich<sup>15</sup> von 1400 bis 1170  $\text{cm}^{-1}$  liegt die Absorption von Valenzschwingungen  $\nu$  (C—O) und von Deformations-schwingungen  $\delta$  (O—H), und es wurden hier auch die der (CNH)-Gruppe entsprechenden Absorptionsbanden gefunden. Bei den Komplexen weist die Absorption in diesem Bereich einen ganz unterschiedlichen Verlauf auf. Infolge der durch das Metall herbeigeführten Bindung des phenolischen Hydroxyls ist es zum Verschwinden der  $\delta$  (O—H)-Schwingung gekommen; es verbleibt hier nur eine Valenzschwingung  $\nu$  (C—O) in Form einer bei 1200  $\text{cm}^{-1}$  liegenden, nicht ausgeprägten Absorptionsbande. Die zwei übrigen Banden entsprechen der Absorption der (CNH)-Gruppe vor allem der Valenzschwingung (C—N). Diese zwei Absorptionsbanden weisen darauf hin, daß die (CO · NH)-Gruppierung in der *trans*-Stellung ist. Es handelt sich um die mittelintensiven bei 1335 und 1257  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Absorptionsbanden. Die Valenzschwingung  $\nu$  (N—N) weist<sup>18</sup> bei dem freien Liganden eine intensive bei 952  $\text{cm}^{-1}$  liegende und eine mittelstarke bei 880  $\text{cm}^{-1}$  liegende Absorptionsbande auf. Infolge neuer stereochemischer Verhältnisse in den Komplexen kommt in deren Spektren die (N—N)-Bindung bloß durch eine schwache bei 895  $\text{cm}^{-1}$  liegende Bande zum Ausdruck. Die erste starke Absorptionsbande ist völlig verschwunden. Gemeinsam mit dieser Tatsache wurde auch eine Abänderung bei der sehr intensiven im Bereich von 850 bis 780  $\text{cm}^{-1}$  liegenden Triplettbande<sup>15</sup> der ( $\text{NH}_2$ )-Gruppe verzeichnet. In den Spektren der Komplexe kann man hier nur eine einzige bei 840  $\text{cm}^{-1}$  liegende schwache Bande finden. Auf Grund dieser Änderung, wo man eine ähnliche Situation bei den Komplexen des gegebenen Liganden mit zweiwertigen Metallen der ersten Übergangsreihe<sup>10</sup> gefunden hat, kann man auf die Beteiligung des Stickstoffatoms der primären Aminogruppe am Aufbau der Koordinationssphäre schließen. Auch die übrigen Absorptionsbanden der ( $\text{NH}_2$ )-Gruppe haben beim Vergleich beider Spektrentypen die ausgeprägte Änderung gezeigt. Im Bereich von 3340 bis 3000  $\text{cm}^{-1}$  zeigt sich bei freiem Liganden eine breite, sehr intensive Absorptionsbande, die der Absorption asymmetrischer und symmetrischer Schwingungen der ( $\text{NH}_2$ )-Gruppe und der Valenzschwingung der (NH)-Gruppe entspricht<sup>19</sup>. In den Spektren der Komplexe sieht man in diesem Bereich eine weniger intensive Absorptionsbande, die im Falle des La(III)-Komplexes aufgespalten (3400 und 3300  $\text{cm}^{-1}$ ) ist; im Falle der Ce(III)- und Y(III)-Komplexe gibt es hier bloß ein bei 3300  $\text{cm}^{-1}$  liegendes, Nebenschultern bei 3400 und 3200  $\text{cm}^{-1}$  aufweisendes, Absorptionsmaximum. Die seitlichen Absorptionsbanden in symmetrischer Stellung sind viel weniger

intensiv als das Maximum. Die bei  $3300\text{ cm}^{-1}$  liegende Bande kann der  $\nu(\text{NH})$ -Valenzschwingung, weitere weniger intensive Banden den asym. und sym.  $\nu(\text{NH}_2)$ -Schwingungen zugeordnet werden. Die Intensitätsverminderung der bei  $1155\text{--}1130\text{ cm}^{-1}$  liegenden  $\tau(\text{NH}_2)$ -Absorptionsbande, die bei den Komplexen ungefähr die Hälfte der Intensität dieser Bande im Spektrum des freien Liganden erreicht, stützt diese Schlußfolgerung. Im Absorptionsbereich der Wasserstoffbrücken wurden bei den Komplexen schwache Absorptionsbanden gefunden, und zwar das bei  $2920$  und bei  $2850\text{ cm}^{-1}$  liegende Dublett und eine schwache bei  $2340\text{ cm}^{-1}$  liegende Absorptionsbande. Wir halten dafür, daß diese Absorptionsbanden auf der Wechselwirkung von Wassermolekeln mit Aminogruppen basieren.

Auf Grund der Ergebnisse der Thermoanalyse und der Analyse der IR-Absorptionsspektren kann man schließen, daß sich an der Bindung des Seltenerdelements außer dem phenolischen Sauerstoff auch Carbonylsauerstoff beteiligt, und daß an dem Aufbau der Koordinationssphäre um das Seltenerdelement auch der in der primären Aminogruppe auftretende Stickstoff laut folgendem Schema teilnimmt:



Wasser- eventuell Aminogruppen-Beteiligung wird vom Seltenerd- elementcharakter abhängig sein. Mit Rücksicht darauf, daß im alkali- schen Medium die Wasserstoff-Substitution im phenolischen Hydroxyl bevorzugt ist, macht sich unter diesen Bedingungen die Imidolstruktur des Liganden nicht geltend, wie es z. B. bei Komplexverbindungen mit Benzoylhydrazid vorkommt<sup>20</sup>, und daß deshalb auch der Ligand in der Ketoform reagiert.

### Experimenteller Teil

Die Herstellung von o-Hydroxybenzoylhydrazid wurde nach *Struve*<sup>21</sup> auf folgende Weise durchgeführt: Salicylsäureäthylester (0,05 Mol) wurde mit einem Überschuß von 85proz. Hydrazinhydrat (0,1 Mol) vermischt; ferner wurden 9 ml *EtOH* zugegeben und dieses Gemisch einige Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach 8—12stdg. Sieden wurde in 80 ml kaltes Wasser eingegossen und auf  $5^\circ\text{C}$  abgekühlt. Die weißen Kristalle wurden abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Äthanol—Wasser (1 : 4) umkristallisiert; Schmp.  $147^\circ$  im Einklang mit Literaturangaben.

Die Komplexverbindungen wurden auf folgende Weise gewonnen: 3 mMol Ligand (0,455 g) wurden in 20 ml heißem absol. Äthanol gelöst; dieser Lösung wurde eine Lösung von 1 mMol des entsprechenden Seltenerd- nitrats in 30 ml absol. *EtOH* zugefügt. Nach wiederholter Erwärmung dieser klaren Lösung zum Sieden wurde in diese ein Strom trockenen gasförmigen

Ammoniaks eingeleitet oder äthanol.  $\text{NH}_3$  eventuell benutzt. Nach Alkalisierung der Lösung schied sich eine weiße feinkörnige Substanz ab, die sofort an der Fritte abgesaugt, mehrmals mit heißem absol. Äthanol und zuletzt mit Äther durchgewaschen und dann im Vakuumexsikator getrocknet wurde.

Sämtliche benutzten Chemikalien waren analysenreine, von der Firma Lachema gelieferte Produkte.

Analysen: Der Seltenerdelementgehalt wurde im Wege der komplexometrischen Titration mit Chelaton III gegen Xylenolorange<sup>22</sup> bestimmt. Wegen der schwierigen Wasserlöslichkeit wurden die Substanzen mittels einiger Tropfen konz.  $\text{HNO}_3$  in Lösung gebracht, dann der pH-Wert mit Acetatpuffer 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  $2,5^\circ/\text{Min.}$  gegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Standard im Temperaturbereich von 20 bis  $900^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit der KBr-Technik unter Benutzung der Apparatur Infrasean, Firma Hilger & Watts, im Wellenzahlenbereich von 4000 bis  $650\text{ cm}^{-1}$  aufgenommen.

### Literatur

- <sup>1</sup> N. K. Dutt und A. Sen Gupta, J. inorg. nucl. Chem. **33**, 4185 (1971).
- <sup>2</sup> S. M. Rahman, J. Ahmad und M. Mazharul Haq, *ibid.* **33**, 4351 (1971).
- <sup>3</sup> G. V. Bezdenzhnych, E. I. Krylov, V. A. Scharov und A. D. Neujmin, J. neorg. Chim. UdSSR **15**, 629 (1970).
- <sup>4</sup> G. V. Bezdenzhnych, E. I. Krylov, V. A. Scharov und Ju. M. Ovcinnikova, J. neorg. Chim. UdSSR **15**, 2365 (1970).
- <sup>5</sup> V. T. Athavale und C. S. P. Iyer, J. inorg. nucl. Chem. **29**, 1003 (1967).
- <sup>6</sup> V. P. Chramov und G. A. Aliev, J. neorg. Chim. UdSSR **16**, 972 (1971).
- <sup>7</sup> V. P. Chramov, G. A. Aliev und L. M. Dvornikova, *ibid.* **15**, 1791 (1970).
- <sup>8</sup> R. C. Vickery, J. Chem. Soc. **1954**, 385.
- <sup>9</sup> V. P. Gorschumova und E. F. Ravlev, J. neorg. Chim. UdSSR **16**, 1700 (1971).
- <sup>10</sup> J. Mach, Acta Univ. Palack. Olomuc, im Druck (1972).
- <sup>11</sup> K. E. Jabalpurwala, K. A. Venkatachalam und M. B. Kabaldi, J. inorg. nucl. Chem. **26**, 1011 (1964).
- <sup>12</sup> K. Nagano, H. Kinoshita und A. Hirakawa, Chem. pharmac. Bull. (Tokyo) **12**, 1198 (1964).
- <sup>13</sup> K. E. Jabalpurwala, K. A. Venkatachalam und M. B. Kabaldi, J. inorg. nucl. Chem. **26**, 1627 (1964).
- <sup>14</sup> L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules. Methuen. 1954; russ. Übersetzung: Moskau: MIR. 1966.
- <sup>15</sup> N. B. Colthup, L. H. Paly und S. E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. New York: Academic Press. 1964.
- <sup>16</sup> R. M. Izzo, M. F. Shazly und M. F. Iskander, Z. anorg. allg. Chem. **354**, 90 (1970).
- <sup>17</sup> Ju. P. Kitaev, B. I. Buzikin und G. V. Troepolskaja, Uspechi Chim. **39**, 961 (1969).

- <sup>18</sup> R. C. Aggarwal und S. K. Singh, Bull. Chem. Soc. Japan **42**, 2878 (1969).
- <sup>19</sup> D. Hadzi und J. Jan, Spectrochim. Acta **23 A**, 571 (1967).
- <sup>20</sup> Ju. Ja. Charitonov und R. I. Matschhoschwili, J. neorg. Chim. UdSSR **17**, 1488 (1972).
- <sup>21</sup> G. Struve, J. prakt. Chem. **50**, 295 (1894); **52**, 170 (1895).
- <sup>22</sup> R. Přebil, Chem. listý **50**, 1440 (1956).