

Komplexverbindungen von Pr(III) und Nd(III) mit o-Hydroxybenzohydrazid und Salicylaldehyd

Von

J. Mach

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

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 26. Juni 1974)

Complex Compounds of Pr(III) and Nd(III) with o-Hydroxybenzohydrazide and Salicylaldehyde

Reaction of Pr(III) and Nd(III) with o-hydroxybenzohydrazide yields either tris-(o-hydroxybenzohydrazidato) compounds of type $M(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$, where $M(III)$ is Pr or Nd, or tris-(salicylaldehydato) compounds: $Pr(o-Bh)_3(Sald)_3 \cdot 4 H_2O$, $Pr(o-Bh)_6(Sald)_3$ and $Nd(o-Bh)_3(Sald)_3 \cdot 2 H_2O$, $Nd(o-Bh)_6(Sald)_3$. The metal to ligand ratio in the compounds formed with neutral o-hydroxybenzohydrazide was either 1 : 3 or 1 : 6, and their formation was followed spectrophotometrically. Compounds isolated were identified by elementary analysis and characterized by thermogravimetric analysis and IR-absorption spectroscopy. Coordination sites of o-hydroxybenzohydrazide are discussed with reference to the characteristic IR-absorption bands of the $-CONHNH_2$ and phenolic groups.

Durch Reaktion von Seltenerdmetall-Ionen mit Alkali-salzen von Salicylaldehyd bildet sich in wäßr.-äthanol. Lösung ein gelbgefärbter Niederschlag*, in dem auf ein Metalläquivalent ein Äquivalent deprotonierten Salicylaldehyds kommt¹. Diese Umsetzung wurde auch bei der Herstellung von Salicylaldehydato-Mischkomplexen einiger Lanthanide mit neutralen N-Liganden^{2, 3} und N,O-Liganden⁴ benutzt.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Komplexverbindungen der Übergangs- sowie der Seltenerdmetalle haben wir in der vorliegenden Arbeit unsere Aufmerksamkeit auf die Absorptionsspektren der Pr(III)-

* In den Formeln bedeutet o-Bh o-Hydroxybenzohydrazid $C_6H_4(OH)CONHNH_2$, Sald den deprotonierten Salicylaldehyd, $C_7H_5O_2$.

und Nd(III)-Verbindungen mit *o*-Hydroxybenzoylhydrazid im sichtbaren und infraroten Spektralbereich und ihre Tris-(salicylaldehydato)-Mischkomplexe gerichtet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexbildung von Pr(III) und Nd(III) mit *o*-Hydroxybenzoylhydrazid wurde spektrophotometrisch im sichtbaren Spektral-

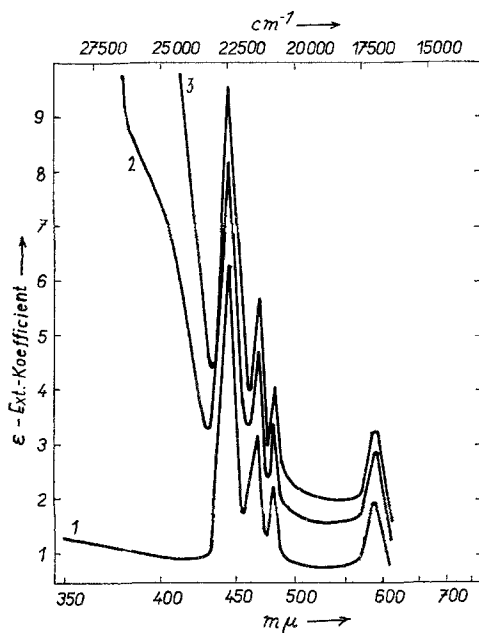


Abb. 1. Absorptionsspektrum des Systems $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\text{-}o\text{-Bh}$; Kurve 1: Molarverhältnis Pr : *o*-Bh = 1 : 0, $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2] = 6,42 \cdot 10^{-2}$ Mol/l; Kurve 2: Molarverhältnis Pr : *o*-Bh = 1 : 3, $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2] = 3,21$ Mol/l; Kurve 3: Molarverhältnis Pr : *o*-Bh = 1 : 6, $[\text{Pr}(\text{NO}_3)_2] = 3,21$ Mol/l

bereich verfolgt. In Äthanollösung wurden die Systeme bei den Metall—Ligand-Molverhältnissen 1 : 3 und 1 : 6 studiert. Die Absorptionsspektren zeigt Abb. 1 und 2.

Bei der Untersuchung des Charakters von Lanthaniden-Absorptionsspektren wird die Aufmerksamkeit gewöhnlich bloß den sog. „hypersensitiven“ Absorptionsbanden gewidmet⁵, welche die Bindungen im Ligandenfeld komplexbildender Metallionen am besten charakterisieren.

Beim Pr(III) liegt eine hypersensitive Bande bei 473 nm; sie entspricht dem Elektronenübergang ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{P}_1$. Die durch den Molar-

extinktionskoeffizienten ausgedrückte Intensität dieser Bande ist bei verschiedenem Ligandverhältnis folgendermaßen gegeben:

Pr : o-Bh	Wellenlänge (nm)	Wellenzahl (cm^{-1})	ϵ [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
1 : 0	468	21 367	3,17
1 : 3	469	21 322	4,70
1 : 6	470	21 277	5,64

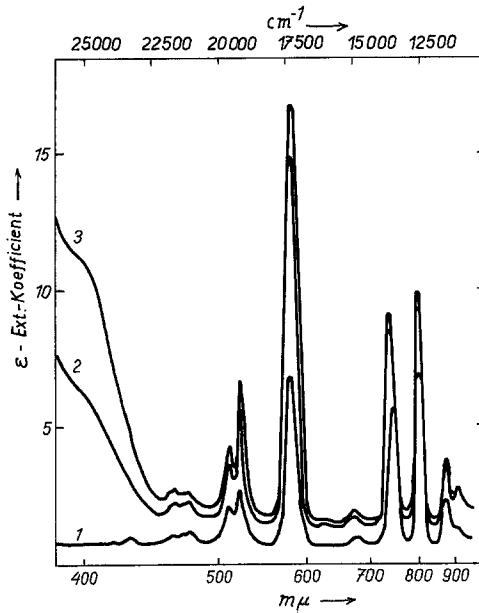


Abb. 2. Absorptionsspektrum des Systems NdCl_3 —o-Bh; Kurve 1: Molarverhältnis $\text{Nd} : \text{o-Bh} = 1 : 0$, $[\text{NdCl}_3] = 7,68 \text{ Mol/l}$; Kurve 2: Molarverhältnis $\text{Nd} : \text{o-Bh} = 1 : 3$, $[\text{NdCl}_3] = 3,84 \text{ Mol/l}$; Kurve 3: Molarverhältnis $\text{Nd} : \text{o-Bh} = 1 : 6$, $[\text{NdCl}_3] = 3,84 \text{ Mol/l}$

Offensichtlich ist die neue Qualität des durch o-Bh gebildeten Ligandenfeldes einerseits durch Verschiebung zum roten Bereich, andererseits durch Intensitätserhöhung des gegebenen Übergangs charakterisiert. Der Spektralcharakter bleibt sogar erhalten, wenn das Äquivalentverhältnis Ligand zu Metall 6 wird, und keine von den gefundenen Absorptionsbanden ändert ihre Aufspaltung. Besondere Aufmerksamkeit verdient das Vorhandensein einer ziemlich intensiven Schulter der im Wellenbereich von 390—400 nm liegenden Absorptionsbande, die im Falle von 3 Liganden den Molarabsorptionskoeffizienten $\epsilon = 8,23$, im Falle von 6 Liganden den Koeffizienten

$\varepsilon = 13,28$ aufweist. Wie schon bei Salicylaldehydato-Komplexen von Co(II), Ni(II) und Cu(II) gefunden wurde³, befindet sich im Bereich von 380—410 nm eine für das Salicylaldehydato-Ion in äthanolischer Lösung charakteristische Absorptionsbande, die den Charakter der intramolekularen Übertragung der Ladung besitzt und auf die Gegenwart eines Phenolat-Ions in Molekeln von Komplexverbindungen hinweist.

Bei Nd(III)-Verbindungen weisen hypersensitiven Charakter⁵ die Absorptionsbanden auf, die den beiden Wellenlängen 579 und 525 nm (d. h. bei 17 271 und 19 171 cm^{-1}) liegenden Übergängen: $^4I_{9,3} \rightarrow ^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ entsprechen und durch bemerkenswerte Änderungen der Intensität in verschiedenen Lösungsmitteln gekennzeichnet sind. Wenn sich *o-Bh* im System befindet, verändert sich die Form der Absorptionsbanden; ihre Intensität nimmt mit wachsendem Verhältnis von Ligand zu Metall in folgender Weise zu:

Nd: <i>o-Bh</i>	Wellenlänge (nm)	Wellenzahl (cm^{-1})	ε [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]
1:0	522	19 157	2,84
1:3	522	19 157	5,96
1:6	522	19 157	6,62
1:0	579	17 271	6,91
1:3	578	17 301	14,90
1:6	578	17 301	16,92

Im durch das *o*-Hydroxybenzoylhydrazid gebildeten Ligandenfeld kommt es zu mehr als zweifacher Absorptions-Intensität der angeführten Übergänge; die Absorptionsbanden sind aber im Vergleich mit dem Spektrum von Nd^{3+} in Äthanol selbst keiner weiteren Aufspaltung unterworfen. Wie beim Pr(III) tritt auch bei Nd(III) im Bereich von 400 nm eine intensive Absorption (in Form einer Schulter) in Erscheinung, die bei 3 Liganden den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 6,3$, bei 6 Liganden den Koeffizienten $\varepsilon = 11,0$ aufweist. Ihre Anwesenheit hat denselben Ursprung, wie er im Falle des Praseodyms angegeben wurde. In Richtung zu kürzeren Wellenlängen, in den UV-Bereich, kommt es zu hohem Absorptionsanstieg, der durch die Ladungsübertragung hervorgerufen wird.

Thermische Differenz- und Gewichtsanalyse

Die die thermische Stabilität der Präparate betreffenden Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Der Zersetzungsbeginn ist von der Hydratationsstufe abhängig. Bei den hydratisierten Verbindungen

Tabelle 1. Thermische Zersetzung* der Verbindungen mit *o*-Hydroxybenzoyldrazid und Salicylaldehyd

Verbindung	Dehydratation	Zersetzung der org. Komponente
$\text{Pr}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	40—130	200—470 [255 (+), 310 (+), 425 (+)]
$\text{Pr}(\text{o-Bh})_3(\text{Sald})_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	40—125	195—465 [260 (+), 340 (+), 380 (+), 410 (+), 450 (+)]
$\text{Pr}(\text{o-Bh})_6(\text{Sald})_3$	—	200—280 [260 (+)], 280—440 [340 (+), 380 (+), 420 (+)]
$\text{Nd}(\text{o-Bh})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	40—165	190—440 [255 (+), 340 (+)]
$\text{Nd}(\text{o-Bh})_3(\text{Sald})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	40—200	200—290 [260 (+)], 290—410 [345 (+)]
$\text{Nd}(\text{o-Bh})_6(\text{Sald})_3$	—	220—290 [270 (+)], 290—425 [340 (+), 390 (+)]

* Temperaturen in °C; Maxima der DTA-Kurve: (+) bezeichnet Exzeffekt; (—) Endoeffekt.

kommt es zur Wasserabspaltung im Bereich von 40—130 °C, mit Ausnahme von $\text{Nd}(\text{o-Bh})_3(\text{Sald})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, bei dem die Dehydratation erst bei ungefähr 200 °C endet. Bei ungefähr 200 °C beginnt der Zerfall der organischen Komponente, welcher über einige Exoeffekte bis zum Temperaturbereich von 470° vor sich geht. Gewichtsabnahmen bei noch höheren Temperaturen sind auf Umwandlung in das Oxid zurückzuführen.

IR-Absorptionsspektren

Die im Wellenzahlenbereich von 4000 bis 650 cm^{-1} aufgenommenen IR-Absorptionsspektren der festen Proben sind in Tab. 2 wiedergegeben. Sie wurden unter denselben Aspekten ausgewertet wie in einer vorausgehenden Mitt.⁴ Wir werden daher in der vorliegenden Abhandlung bloß diejenigen Absorptionsbanden diskutieren, die eine wichtige Aussage über den Bindungszustand des Liganden wie auch über den auf diese Banden bei den Komplexen ausgeübten Koordinationseinfluß erlauben.

Es wurden Komplexe zweier Formen untersucht: In der ersten Form wird das *o-Bh* durch den Phenolatsauerstoff gebunden, beim zweiten Typ handelt es sich um *o-Bh*-Bindung in Form eines eine undissoziierte OH-Gruppe besitzenden Neutralliganden; die Bindung kommt also in dem Molekelteil zustande, der durch die Gruppe $-\text{CONHNH}_2$ gebildet wird. Zum Vergleich wurden in der Tab. 2 auch die Absorptionsspektren von *o-Bh* und $\text{La}(\text{Sald})_3$ angeführt.

Die Wellenzahl der Absorptionsbande der Valenzvibration der Carbonylgruppe $\nu(\text{C}=\text{O})$ ist gegenüber der im Spektrum des freien *o-Bh* vorkommenden Wellenzahl wie auch im Vergleich mit $\text{La}(\text{Sald})_3$ auf den Wert von 1635—1630 cm^{-1} herabgesetzt. Zu dieser Verschiebung kommt es infolge Bindung des Carbonylsauerstoffs an Metall, die die zwischen Kohlen- und Sauerstoff herrschende Elektronendichte und dadurch auch die Energie der $(\text{C}=\text{O})$ -Valenzvibration herabsetzt; diese Verschiebung ist von einer Intensitätserniedrigung der Absorptionsbande begleitet. Beim Absorptionsband der Deformationsvibration $\delta(\text{NH}_2)$ kommt es bei den Mischliganden enthaltenden Komplexen zur Verschiebung in positiver Richtung, welche — mit dem Spektrum des nichtgebundenen Liganden verglichen — ungefähr 20 cm^{-1} beträgt. Diese Verschiebung kann entweder mit einer intramolekularen Wasserstoffbindung zu der nichtgebundenen Phenol-OH-Gruppe oder mit einer intermolekularen, zwischen nichtgebundenen $-\text{NH}_2$ -Gruppen vorhandenen Wasserstoffbindung erklärt werden. Im Spektrum von Komplexen, die Mischliganden enthalten, tritt eine Absorptionsbande des nichtgebundenen bei 1480—1490 cm^{-1} liegenden Phenyl-

Tabelle 2. IR-Absorptionsspektren im Bereich von 4000—650 cm⁻¹ (KBr-Technik)

o-Bh	La(Sald) ₃	Pr(o-Bh) ₃ · · 3 H ₂ O	Pr(o-Bh) ₃ · · (Sald) ₃ · · 4 H ₂ O	Pr(o-Bh) ₆ · · (Sald) ₃	Nd(o-Bh) ₃ · · 3 H ₂ O	Nd(o-Bh) ₃ · · (Sald) ₃ · · 2 H ₂ O	Nd(o-Bh) ₆ · · (Sald) ₃
3420 m	3430 m	3400 b, st	3400 m	3400 b, m	3400 sh, st	3420 b, st	3420 m
3320 } st		3350 st			3300 sst	3200 st	
3270 } st		3270 b, st			3200 st	3150 st	3240 m
3050 m	3050 s		3220 st	3200 st		3020 st	3060 m
2925 m	2925 m	2930 m	2920 st	2930 st		2930 st	2930 m
2860 m	2860 m	2860 m	2850 st	2850 st		2840 st	2860 m
2760 m	2765 s		2670 m	2670 m			2720 m
2600 s			2580 m	2580 m			2590 s
			1925 ss	1930 s			
1645 } st	1650 sst		1630 sh, sst	1630 sh, sst	1635 sst	1632 sh, sst	1630 sh, sst
1627 } st		1632 sst	1613 sst	1609 sst	1607 sst	1608 sst	1612 sst
1590 sst	1600 sst	1600 sst	1570 sst	1570 sst	1572 sst	1570 sst	1575 sst
1533 sst	1535 st	1528 b, sst	1550 sst	1545 sst	1530 sst	1547 sst	1549 sst
1487 sst			1480 st	1488 st		1488 st	1490 st
			1465 sst	1467 } st	1470 sst	1467 st	1470 m
			1450 } sst	1455 } st		1458 st	1458 m
1443 m	1406 m	1440 st	1440 st	1440 st	1445 st	1440 st	1442 m
		1413 m			1398 s	1390 m	1393 s
1370 } sst	1370 s	1385 sst	1375 st	1372 st		1375 st	1375 m
1355 } sst	1385 m	1333 st			1336 st	1347 m	
1305 m	1313 sst		1312 st	1306 st		1308 st	1310 m

1256 } st	1250 s	1273 st	1273 st	1275 st	1275 m
1242 } st	1255 st	1255 } st	1250 } m	1258 st	
1182 s	1195 m	1233 } st	1232 } st	1234 m	1237 m
1150 s	1198 m	1205 st	1203 m	1208 m	1212 m
1140 m	1152 m	1155 st	1155 m	1153 m	1157 m
1092 s	1110 s	1103 m	1100 m	1105 s	1105 s
1040 ss	1082 s	1080 s		1088 s	
	1035 s	1038 m	1038 s	1037 s	1040 s
				1005 ss	985 ss
965 m	940 ss	967 s	965 s	960 ss	968 ss
	900 m	933 s	928 ss	932 ss	930 ss
				898 s	895 s
887 ss	890 s	888 m	883 m	885 s	887 s
853 s	860 ss	860 s	860 ss	855 s	860 ss
827 m	815 s	810 s	820 ss	828 s	
798 m					
765 st	773 m				
	760 st				

Intensität der Absorptionsbanden: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, b = breit, sh = Schulter.

hydroxyls⁶ in Erscheinung, ähnlich wie es beim Liganden der Fall ist, was die Gegenwart des neutralen *o-Bh* in diesen Verbindungen bezeugt. Bei Tris-(*o*-hydroxybenzohydrazidato)-Komplexen fehlt diese Absorptionsbande.

Eine sehr intensive bei 1370—1375 cm^{-1} vorkommende und dem Amid III [d. h. $\nu(\text{C—N})$ und $\delta(\text{N—H})$] zugeordnete Absorptionsbande liegt bei Tris-(salicylaldehydato)-Komplexen in demselben Wellenzahlenbereich wie im Spektrum des freien *o-Bh*. Im Absorptionsbereich der Valenzvibration⁷ $\nu(\text{N—N})$ bei 880—1050 cm^{-1} ist bei Tris-(salicylaldehydato)-Komplexen die Intensität der Absorptionsbande bei 965 cm^{-1} herabgesetzt; zugleich ist die Intensität der Absorptionsbande bei 1030—1040 erhöht. Diese Bande kann man mit der gleichen, bei Bis-(*o*-hydroxybenzohydrazido)-Komplexen der zweiwertigen Übergangsmetalle⁸ erscheinenden Bande vergleichen. Auch die Wellenzahlerniedrigung der Absorptionsbanden $\nu(\text{NH}_2)$ und $\nu(\text{NH})$ bei 3200 cm^{-1} zeigt, daß das *o*-Hydroxybenzohydrazid in diesen Verbindungen in der Amido-Form — mit dem Carbonylsauerstoff und dem Stickstoffatom der End-Aminogruppe als Donor-Atomen — gebunden ist.

In den IR-Spektren der Tris-(*o*-hydroxybenzohydrazidato)-Verbindungen wurde eine bedeutsame Verschiebung des Absorptionsbandes im Bereich von 1300—1350 cm^{-1} (auf 1335 cm^{-1}) vermerkt. Angesichts der intensiven Absorption des phenolischen Sauerstoffs in diesem Bereich³ kann man diese Verschiebung dem Einfluß der Metall—Phenolsauerstoff-Bindung zuschreiben⁹. Zugleich wird diese Bindung durch die höhere Wellenzahl und Verbreiterung der Absorptionsbande im Bereich von 1530 cm^{-1} , wo außerdem die Amid II-Absorption [d. h. $\delta(\text{N—H})$ und $\nu(\text{C—N})$] auftritt, angezeigt. Die Wellenzahlen der Valenzvibrationen $\nu(\text{NH}_2)$ und $\nu(\text{NH})$ sind herabgesetzt und zugleich intensiver. Eine sehr intensive Absorptionsbande der Deformationsvibration $\delta(\text{NH}_2)$ wurde gegenüber dem freien *o-Bh* zu größeren Wellenzahlen im Bereich 1600 cm^{-1} , ähnlich wie bei allen oben diskutierten Komplexverbindungen, verschoben. Auch die Absorption im Bereich 1300—650 cm^{-1} ist analog, wie in den Spektren der Bis-(*o*-hydroxybenzohydrazidato)-Co(II)-, -Ni(II)- und -Cu(II)-Verbindungen¹⁰. Bei den Komplexen fehlt die bei 965 cm^{-1} liegende Absorptionsbande der Valenzvibration $\nu(\text{N—H})$ des freien *o-Bh*, die Absorption im Bereich von 1035—1040 cm^{-1} ist intensiver und verbreitert. Diese Veränderungen führen zu dem Schluß, daß bei den Tris-(*o*-hydroxybenzohydrazidato)-Komplexen vorwiegend Wasserstoff-Substitution in der phenolischen OH-Gruppe eingetreten ist; angesichts der Absorptionsbandenverschiebungen kann man das *o-Bh* als dreibasischen Liganden, dessen Koordinationsplätze Carbonyl-

sauerstoff, Stickstoffatom der End-Aminogruppe und phenolischer Sauerstoff vorstellen, annehmen. So erreichen Pr und Nd in diesen Verbindungen die Koordinationszahl 9, die ggf. durch die Koordination von 3 Wassermolekeln auf 12 erhöht sein kann.

Experimenteller Teil

Die Herstellung von o-Hydroxybenzohydrazid nach *Struve*¹¹ erfolgte im Sinne des kürzlich¹² beschriebenen Vorgangs aus p. a.-Chemikalien der Fa. Lachema.

Tabelle 3. *Analytische Daten der Präparate*

Verbindung	Metall, %		N, %		H ₂ O, %	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.*
Pr(o-Bh) ₃ · 3 H ₂ O	21,66	21,57	12,90	12,90	8,29	9,0
Pr(o-Bh) ₃ · (Sald) ₃ · 4 H ₂ O	13,65	13,61	8,14	8,05	6,98	8,0
Pr(o-Bh) ₆ · (Sald) ₃	9,95	9,89	11,86	11,72	—	—
Nd(o-Bh) ₃ · 3 H ₂ O	22,05	22,00	12,83	12,76	8,25	9,0
Nd(o-Bh) ₃ · (Sald) ₃ · 2 H ₂ O	14,42	14,34	8,40	8,31	3,60	3,5
Nd(o-Bh) ₆ · (Sald) ₃	10,16	10,13	11,83	11,76	—	—

* Der Wassergehalt wurde an der *TG*-Kurve abgelesen; da sich an die Dehydratation Zersetzung der organischen Komponente anschließt, sind die gef. Werte meist höher als die berechneten.

Komplexverbindungen des Typs $M(o-Bh)_3 \cdot 3 H_2O$ wurden folgenderweise hergestellt: 1 mMol *Ln*(III)-chlorid (ggf. -nitrat) wurde mit 3 mMol Ligand in 50 ml absol. Äthanol zum Sieden erwärmt. Der nach mit Äthanol. NH₃ durchgeführten Alkalisierung ausgeschiedene weiße feinkörnige Niederschlag wird sofort abgesaugt, mit Äthanol und Äther gewaschen und anschließend im Vakuumexsikk. unter der Infrarotlampe bei 40 °C getrocknet.

Komplexverbindungen von *Ln*-Tris-salicylaldehydaten mit o-Hydroxybenzohydrazid wurden wie folgt hergestellt: 1 mMol *Ln*(III)-chlorid (-nitrat) wurde in etwa 30 ml Äthanol mit 3 bzw. 6 mMol o-Bh zum Sieden erwärmt. Dabei nahm die Lösung einen mäßig gelben Stich an. Sie wurde dann auf 20 °C abgekühlt und tropfenweise unter ständigem Umrühren mit dem gleichen Volumen wäbr. K-Salicylaldehyd-Äthanollösung versetzt. Diese Lösung wurde so erhalten, daß 1 g Salicylaldehyd mit dem Gemisch von 5 ml 1,0M-wäbr. KOH, 15 ml Wasser und 10 ml 95proz. Äthanol vermischt wurde.

Beim Vermischen der beiden Lösungen scheidet sich quantit. der feinkörnige gelbe Niederschlag ab, der in der Lösung noch 30 Min. gerührt wurde; dann wird abgesaugt, mit wäbr. 50proz. Äthanol, schließlich mit absol. EtOH und Äther gewaschen. Die Waschäther wurde dann im Vak.-Exsikkator abgedampft, und das Präparat unter der Infrarotlampe bei 40 °C getrocknet und analysiert (N, *Ln*). Der Wassergehalt wurde aus der thermogravimetrischen Kurve abgelesen (Tab. 3).

Analysen. Der Seltenerdelementgehalt wurde komplexometrisch mit

Chelaton III gegen Xylenolorange¹³ bestimmt. Mit Rücksicht auf die Wasserunlöslichkeit der Präparate wurde die Probe unter Benutzung einiger Tropfen konz. HNO₃ in Lösung übergeführt oder zum Oxid verascht und mit Hilfe von HNO₃ in Nitrat umgewandelt. Mit Acetattpuffer wurde der pH-Wert der Lösung vor der Titration auf 5 eingestellt.

Der Stickstoff wurde nach *Dumas* (Mikromethode) bestimmt.

Apparatur. Die thermische Stabilität der Substanzen wurde mittels eines Derivatographs, System Paulik, Paulik und Erdey, Fa. MOM, Budapest (Ungarn), untersucht. Sämtliche Operationen wurden mit derselben Probe beim Temperaturgradienten 2,5°/min gegen Al₂O₃-Standard bei 20 bis 900 °C durchgeführt.

Die Elektronenspektren wurden mit Spektrophotometer Spectromom 202, Fa. MOM, Budapest (Ungarn), aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde absol. Äthanol benutzt. Die sich aus dem *Lambert—Beerschen* Gesetz ergebenden Meßbedingungen wurden eingehalten. Die Ablesung von Extinktionswerten wurde visuell an der Skala des Kompensationspotentiometers vorgenommen.

Die IR-Absorptionsspektren wurden mit KBr-Technik unter Benutzung der Apparatur Infrascan (Hilger und Watts) im Wellenbereich von 4000 bis 650 cm⁻¹ aufgenommen. Die Auswertung der Spektren einzelner Verbindungen gleichwie die Wellenzahlezuordnung der Absorptionsbanden ihrer Bindungsgruppen wurde auf Grund der in ⁴ angeführten Literaturangaben realisiert.

Literatur

- ¹ R. G. Charles, J. inorg. nucl. Chem. **26**, 2298 (1964).
- ² K. K. Rohatgi und S. K. Sen Gupta, J. Indian Chem. Soc. **46**, 579 (1969).
- ³ K. K. Rohatgi und S. K. Sen Gupta, J. inorg. nucl. Chem. **34**, 3061 (1972).
- ⁴ J. Mach, Mh. Chem. **104**, 1539 (1973).
- ⁵ D. G. Karraker, Inorg. Chem. **6**, 1863 (1967).
- ⁶ A. K. Babko und L. L. Schevtschenko, J. neorg. Chim. UdSSR **9**, 42 (1964).
- ⁷ K. Brodersen, Z. anorg. allgem. Chem. **290**, 24 (1959); D. Nicholls, M. Rowley und R. Swindels, J. Chem. Soc. **A 1966**; 950; L. Sacconi und A. Sabatini, J. inorg. nucl. Chem. **25**, 1389 (1963); J. Goubeau und U. Kull, Z. anorg. allgem. Chem. **316**, 182 (1962); A. Braibanti, F. Dallavalle, M. A. Pelighelli und E. Leporati, Inorg. Chem. **7**, 1430 (1968); R. C. Aggarwal und A. Bahadur, Indian J. Chem. **7**, 1038 (1969).
- ⁸ J. Mach, Acta Univ. Palack. Olomuc. **41**, 27 (1973).
- ⁹ T. Tokii, Y. Muto, M. Kato, K. Imai und H. B. Jonassen, J. inorg. nucl. Chem. **34**, 3377 (1972).
- ¹⁰ J. Mach, Acta Univ. Palack. Olomuc. (im Druck).
- ¹¹ G. Struwe, J. prakt. Chem. **50**, 295 (1894); **52**, 170 (1895).
- ¹² J. Mach, Mh. Chem. **104**, 564 (1973).
- ¹³ R. Přibíl, Chem. listy **50**, 1440 (1956).

Dr. J. Mach
 Institut für Anorganische
 und Physikalische Chemie
 Palacký-Universität
 Křížkovského
 ČS-77147 Olomouc
 ČSSR