

Untersuchung von Kobalt(II)-Komplexen mit N-Arylthioharnstoffen

Von

Maruti H. Sonar und A. Sitaramachandra Murty

Department of Chemistry, Karnatak University, Post Graduate Centre,
Gulbarga, India

(Eingegangen am 30. August 1976)

Study of Cobalt(II) Complexes With N-Aryl Thioureas

The complexes of cobalt(II) chloride with o, m, p-tolyl thiourea (I–III); m, p-nitrophenyl thiourea (IV, V); o, m, p-hydroxy phenyl thiourea (VI–VIII); m, p-bromophenyl thiourea (IX, X); p-iodophenyl thiourea (XI) and o-bromo-p-methyl phenyl thiourea (XII) have been synthesised. The elemental analysis reveals that ligands (I–V) form bis and the rest forms tris complexes with cobalt(II). Infrared and far-infrared spectral measurements prove that sulphur is taking part in co-ordination. All complexes are nonelectrolytes in acetone as revealed by conductivity measurements. The data obtained from magnetic susceptibility measurements, electronic spectra in solution are consistent with a practically tetrahedral symmetry.

Einleitung

Über einige Komplexe von Co(II) mit Thioharnstoff (*tu*), N-Alkylthioharnstoffen und N,N'-Äthylthioharnstoff wurde bereits berichtet und ihre Struktur und Stabilität sowohl im festen Zustand als auch in nichtwässrigen Lösungsmitteln untersucht. Verschiedene Autoren^{3–6} gaben für die Bindungen eine Teilinterpretation, die sich auf eine Analyse der normalen Schwingungsarten von koordiniertem Thioharnstoff, seiner Derivate und von deuteriertem Thioharnstoff stützt. Sie folgerten, daß die Bindungen der obigen Liganden an den Schwefel erfolgten. Bekanntlich ist Co(II), anders als Ni(II) und Cu(II), in seinem stereochemischen Verhalten mit Thioharnstoff und substituiertem Thioharnstoff einheitlicher und gibt gewöhnlich eine tetraedrische Species. *Dash* und *Rao*¹⁰ kritisierten jedoch die Beobachtungen von *Cotton et al.*⁷ und wiesen darauf hin, daß Verbindungen mit der Formel $\text{Co}(tu)_4\text{Cl}_2$ immer eine oktaedrische Struktur besitzen. Dieselben Auto-

ren¹¹ berichteten auf Grund von magnetischen Daten über penta-koordinierte Co(II)-Komplexe vom Typ $Co(tu)_3X_2$. Durch *Hall* et al.¹² wurde später festgestellt, daß der Komplex $Co(tu)_3X_2$ als äquimolares Gemisch aus einer tetraedrischen und einer oktaedrischen Species vorliegt. Die Zusammensetzung der Gemische von $Co(tu)_2Cl_2$ und $Co(tu)_4Cl_2$ wurde durch chemische Analyse sowie Röntgenaufnahmen (in Pulverform) bestimmt, wobei verschiedene Thioharnstoff-CoX₂-Verhältnisse angewendet wurden. Über Komplexe von Co(II)-Halogeniden mit N-Arylderivaten des Thioharnstoffs gibt es verhältnismäßig wenige Informationen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit physikalisch-chemischen Untersuchungen von Komplexen des Typs CoL_2Cl_2 und CoL_3Cl_2 ($L = N$ -Arylthioharnstoff) mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen, magnetischer Suszeptibilität, Molekulargewichtsbestimmungen, sowie elektronischen und Infrarot-Spektraluntersuchungen.

Experimenteller Teil

Materialien und Verfahren

Alle eingesetzten Chemikalien waren Reagentien (BDH). Die Liganden wurden nach publizierten Verfahren^{14, 15} und unter Anwendung der entsprechenden Aniline, die unmittelbar vor dem Einsatz gereinigt worden waren, hergestellt.

Synthese der Komplexe

Die Komplexe vom Typ CoL_2Cl_2 (mit den Liganden I—V) wurden durch Vermischen alkoholischer Lösungen von $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ im Molverhältnis 1 : 2 erhalten, während beim Typ CoL_3Cl_2 (mit den Liganden VI—XII) das Verhältnis 1 : 3 war. Die alkoholische Lösung wurde auf ein sehr geringes Volumen eingeeengt, 10—15 ml $CHCl_3$ zugefügt und wiederum konzentriert. Nach dem Abkühlen wurde der Komplex durch Zufügen von Petroläther (60—80 °C) abgeschieden. Nach seinem Erstarren wurde filtriert, mit etwas Alkohol, sodann mit Petroläther gewaschen und im Vak. über P_2O_5 getrocknet; Ausb. 60—80%.

Analyse

Die Komplexe wurden gravimetrisch als Kobaltoxinat auf Kobalt analysiert, der Stickstoff wurde nach Kjeldahl, der Schwefel als $BaSO_4$ und das Chlor als $AgCl$ bestimmt¹⁶; alle Verbindungen gaben einwandfrei stimmende Co-, N-, S- und Cl-Werte.

Physikalisch chemische Messungen

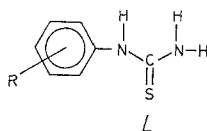
Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe der ELICO-Leitfähigkeitsbrücke vom Typ CM-82 (Zellenkonstante = 0,61) durchgeführt. Die Infrarot-Absorptionsspektren ($4000—650\text{ cm}^{-1}$) wurden im KBr mit einem Gerät von Perkin-Elmer, Modell 257, aufgezeichnet; im fernen Infrarot ($650—200\text{ cm}^{-1}$) wurde das Gerät Beckman-IR-12 für feste Proben (zwischen Platten aus Polythen in Nujolmull) benützt. Die elektronischen Spektren wurden auf einem DMR-21-Gerät in Acetonlösung aufgezeichnet.

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden nach dem Verfahren von *Faraday* unter Verwendung von Trisäthylendiamin-Nickel(II)-thiosulfat als Eichsubstanz erhalten.

Das Molekulargewicht wurde kryoskopisch in Nitrobenzol mit Hilfe eines in 0,01 °C geteilten Thermometers nach *Beckmann* bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Die monosubstituierten N-Aryl-thioharnstoffe (*L*), Formel I—XI sowie o-Brom-p-methylphenylthioharnstoff (XII) liefern mit Kobalt(II)-



R = o-CH ₃ (I)	o-OH (VI)
m-CH ₃ (II)	m-OH (VII)
p-CH ₃ (III)	p-OH (VIII)
m-NO ₂ (IV)	m-Br (IX)
p-NO ₂ (V)	p-Br (X)
	p-J- (XI)

chlorid blaue bis blaugrüne Komplexe, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln (Nitromethan, Nitrobenzol, Methanol, Äthanol und Aceton) löslich sind. Der niedrige Wert für die molare Leitfähigkeit

Tabelle 1. Schmelzpunkte (in °C) und molare Leitfähigkeiten (in Aceton, in S · cm² · Mol⁻¹)

Komplex	<i>L</i>	Schmp., °C	λ _M
CoL ₂ Cl ₂	I*	115	6,9
CoL ₂ Cl ₂	II	80	7,8
CoL ₂ Cl ₂	III*	143	6,0
CoL ₂ Cl ₂	IV*	81	23,0
CoL ₂ Cl ₂	V	100	23,9
CoL ₃ Cl ₂	VI*	105	9,0
CoL ₃ Cl ₂	VII**	110	6,9
CoL ₃ Cl ₂	VIII**	118	35,3
CoL ₃ Cl ₂	IX	92	8,1
CoL ₃ Cl ₂	X**	145	8,6
CoL ₃ Cl ₂	XI**	104	7,8
CoL ₃ Cl ₂	XII	140	8,0

* Das experimentell bestimmte Molekulargewicht (in Nitrobenzol) war gleich dem aus der Formel berechneten.

** Das experimentell bestimmte Molekulargewicht (in Nitrobenzol) war gleich der Hälfte des aus der Formel berechneten.

(Tab. 1) in Aceton-Lösung bestätigt, daß alle Komplexe Nichtelektrolyten sind; daher ist zu erwarten, daß beide Chloratome an das zentrale Metallion gebunden sind.

Infrarot-Spektren

Die Schwingungsspektren der freien Liganden und ihrer Kobalt(II)-chlorid-Komplexe (Tab. 2) zeigen im Bereich von 4000—650 cm^{-1} einige charakteristische Merkmale. Die Zuordnungen der verschiedenen Banden erfolgten auf der Basis von *Jensen* und *Nielson*¹⁷, wobei wir aber bei $\nu_{\text{asy}} \text{NCN}$, ($\nu_{\text{sym}} \text{NCN} + \nu_{\text{CS}}$) von ihnen abgewichen sind.

Die Banden bei 3400—3200 cm^{-1} werden der NH-Streck-Schwingung zugeschrieben; sie sind nicht so scharf wie beim einfachem Thioharnstoff. In den Komplexen erfährt diese Bande meistens eine leichte Verschiebung (10—60 cm^{-1}). Bei den o-Hydroxyphenylthioharnstoff- und m-Nitrophenylthioharnstoff-Kobalt(II)-Komplexen geht die Rotverschiebung mit einem Rückgang der Intensität einher. Dies läßt sich auf eine starke intramolekulare N—H \cdots S-Wasserstoffbindung¹⁸ zurückführen, die in den Komplexen in eine intramolekulare N—H \cdots Cl-Brücke übergeht.

Im allgemeinen wird eine Bindung an Schwefel erwartet. Das Vorliegen einer echten Wasserstoffbindung in diesen Komplexen wird auch aus der geringen Verschiebung der $\delta(\text{NH})_2$ (A-Bande) im Bereich von 1595—1615 cm^{-1} nach einer höheren Frequenz im Vergleich zu den freien Liganden¹⁸ offensichtlich.

Der stärker werdende Doppelbindungscharakter der CN-Bindung wird durch die Blau-Verschiebung (10—30 cm^{-1}) angezeigt, die für $\nu_{\text{asy}} \text{NCN}$ (B-Bande) bei 1490—1515 cm^{-1} beobachtet wird. Die Schwingungsart der C-Bande, $\nu_{\text{sym}} \text{NCN}$, $\delta(\text{NH}_2)$ mit einem geringen Beitrag von ν_{CS} (1350—1440 cm^{-1}), wird bei der Koordination geringfügig verändert. Diese Sachverhalte bestätigen deutlich die Schwefelkoordination des Liganden zum Metall.

Die zusammengesetzte Bande bei 1050—1100 cm^{-1} , die dem $\nu_{\text{sym}} \text{NCN}$ und ν_{CS} für freie Liganden zugeordnet wird, zeigt praktisch keine Frequenzverschiebung, sondern eine Abnahme der Intensität. Nach *Gosavi* und *Rao*⁶ kann das Fehlen einer negativen Verschiebung, wie sie bei der Schwefelkoordination eines Liganden erwartet wird, vermutlich auf den gleichen Beitrag von ν_{CS} und $\nu_{\text{sym}} \text{NCN}$ bei dieser gemischten Bande zurückgeführt werden.

Eine starke (F)-Bande bei 700—800 cm^{-1} , die dem ν_{CS} unter geringer Beteiligung von ν_{CN} zugeordnet wird, ist für N-Arylthioharnstoffe charakteristisch, die eine Rotverschiebung (10—20 cm^{-1})

Tabelle 3. *Magnetische Suszeptibilität, elektronische Spektren und davon abgeleitete Struktur-Parameter von Kobalt(II) mit N-Arylthioharnstoffen*

Komplex	<i>L</i>	ν_2, cm^{-1} ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g} (F)$	ν_3, cm^{-1} ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_{1g} (P)$	Dq, cm^{-1}	$B',$ cm^{-1}	$\beta,$	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M^{\text{corr}} \cdot 10^6$	μ_{eff} (in μ_B)
CoL_2Cl_2	I	5 464 (94)	15 100 (418)	308	756	0,775	16,62	7 887	4,41
CoL_2Cl_2	II	5 236 (91)	15 100 (396)	298	759	0,777	—	—	—
CoL_2Cl_2	III	5 464 (99)	15 100 (304)	308	756	0,775	14,63	6 968	4,15
CoL_2Cl_2	IV	5 208 (50)	15 020 (377)	298	753	0,770	15,62	8 389	4,49
CoL_2Cl_2	V	5 208 (38)	15 220 (351)	297	766	0,786	15,87	8 521	4,58
CoL_3Cl_2	VI	5 236 (119)	15 100 (196)	298	759	0,777	14,24	9 323	4,78
CoL_3Cl_2	VII	5 236 (466)	15 100 (365)	298	759	0,777	14,41	9 428	4,81
CoL_3Cl_2	VIII	5 236 (236)	15 100 (422)	298	759	0,777	14,26	9 329	4,78
CoL_3Cl_2	IX	5 479 (130)	15 270 (230)	314	754	0,773	11,01	9 392	4,80
CoL_3Cl_3	X	5 464 (111)	15 100 (344)	308	756	0,775	10,93	9 336	4,79
CoL_3Cl_2	XI	5 208 (155)	15 040 (805)	297	755	0,774	9,12	9 194	4,76
CoL_3Cl_2	XII	5 464 (112)	15 100 (550)	308	756	0,775	10,21	9 206	4,76

B wird mit 976 cm^{-1} für das freie Kobalt(II)-Ion angenommen; die molaren Extinktionskoeffizienten ($\text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) der ν_2 - und ν_3 -Banden sind in Klammern angegeben.

CoL_3Cl_2	3240 ms	1593 ms	1528 sh 1509 sbr	1320— 1330 br	1088 w	740 ms	685— 710 wbr	310 w	243 vs
<i>L</i> (VII)	3264 ms	1615 ms	1524 ms	1345 ms	1078 ms	750 vs	685 ms	—	—
CoL_3Cl_2	3268 ms	1612 ms	1532 s	1328 ms	1078 ms	745 s	675 ms	292 s	245 sbr
<i>L</i> (VIII)	3341 s	1604 s	1520 s	1340 s	1058 mbr	770 ms	682— 686 wbr	—	—
CoL_3Cl_2	3360 w	1609 ms	1532 sh 1523 s	1347 vw	1066 wbr	774 w 768 sh	680— 684 vw	315 sh	239 s
<i>L</i> (IX)	3357 s	1608 s	1502 ms	1419 sbr	1080 ms	772 s	680 s	—	—
CoL_3Cl_2	3222 s	1610 s	1508 brs	1405 s	1086 ms	776 s	658 ms	326 s	245 ms
<i>L</i> (X)	3389 ms	1611 vs	1500 sh 1494 s	1390 s	1090 ms	803 vs	680 s	—	—
CoL_3Cl_2	3234 sbr	1611 vs	1524 s	1395 ms	1100 w	791 ms	675 vw	315 s	241 ms
<i>L</i> (XI)	3239 s	1598 mbr	1500 ms	1380 ms	1047 ms	743 s	687 ms	—	—
CoL_3Cl_2	3260 br	1594 s	1525 sh	1376 ms	1040 ms	732 s	681 w	324 ms	296 ms
<i>L</i> (XII)	3340 w	1604 vs	1515 w	1445 ms	1092 w	725 ms	692 ms	—	—
CoL_3Cl_2	3364 br	1612 vs	1496 s	1445 ms	1111 wbr	700 br	674 ms	316 br	276 sh
	3384 br		1508 s						235 sh

vs = Sehr scharf, s = scharf, ms = mittelscharf, sh = Schulter, br = breit, w = schwach, vw = sehr schwach.

erleiden. Weiters ist eine Bande bei 685—712 cm^{-1} hauptsächlich dem ν_{CS} zuzuordnen, die auch unter Abnahme an Intensität nach einer niedrigeren Frequenz verschoben wird. Dies geht auf die Schwefel-Koordination des Metallions zurück.

Spektren im fernen Infrarot

Nach *Flint*¹⁹ und *Adams*²⁰ wird bei allen Kobalt(II)-Komplexen die Metall—Schwefel-Streck-Schwingung der Bande bei 240—290 cm^{-1} , und die Metall—Chlorid-Streck-Frequenz der bei 310—330 cm^{-1} zugewiesen. An der gleichen Stelle wurden auch Co—S- und Co—Cl-Banden (Tab. 2) beobachtet. Dies bestätigt ebenfalls die Koordination von Schwefel zum Metall.

Elektronen-Spektren

Die in Aceton registrierten elektronischen Spektren wurden auf molarer Basis für die CoL_2Cl_2 - und CoL_3Cl_2 -Komplexe als identisch gefunden. Die Ergebnisse stehen mit den von *Cotton et al.*⁷ für CoL_2Cl_2 -Verbindungen erhaltenen Ergebnissen in vollkommener Übereinstimmung und zeigen an, daß der Chromophor der tetraedrische Teil von CoS_2Cl_2 ist. Zwei Banden wurden bei ungefähr 5500 cm^{-1} und 15 000 cm^{-1} beobachtet, wobei die letztere sehr starke Feinstruktur aufwies, wie sie bei tetraedrischen Komplexen üblich ist^{7, 9, 21, 22}. Diese Banden kann man dem Übergang ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$, (ν_2 , 5 500 cm^{-1}) und ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ (ν_3 , 15 000 cm^{-1}) zuschreiben. Die Bande mit der niedrigsten Energie (ν_1) = 10 Dq konnte nicht beobachtet werden. Jedoch hängt die bei 30 000 cm^{-1} festgestellte Bande mit hohem ϵ -Wert mit dem Thiocarbonyl- $\pi-\pi^*$ ²³ zusammen. Die Parameter des Ligandenfeldes Dq, B und β wurden mit Hilfe der ν_2 - und ν_3 -Banden nach dem Verfahren von *Underhill* und *Billings*²⁴ bewertet (Tab. 3). Die niedrigeren 10 Dq-Werte (3 000—3 080 cm^{-1}) für diese Komplexe zeigen im Vergleich zu jenen für $\text{Co}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$ (3 480 cm^{-1}) und $\text{Co}(\text{Mtu})_2\text{Cl}_2$ (4 700 cm^{-1}) deutlich, daß diese Liganden in der spektralchemischen Reihe niedriger liegen als Thioharnstoff und Methylthioharnstoff⁹. Der Wert für B' (752—759 cm^{-1}) zeigt an, daß der Ligand an Schwefel gebunden ist und diese Ansicht wird auch für $\text{Co}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$ von *Cotton et al.*⁷ unterstützt. Die Werte für β liegen bei allen Komplexen bei $0,777 \pm 0,008$, und die enge Übereinstimmung zwischen diesen Komplexen deutet darauf hin, daß hier eine beträchtliche orbitale Überschneidung stattfindet.

Nach *Hall* und *Horrocks*¹² wird ein äquimolares Gemisch der Tris-Verbindungen $\text{Co}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$ und $\text{Co}(\text{tu})_4\text{Cl}_2$ nach einer Dissoziation in $\text{Co}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$ und Thioharnstoff Aceton in äquimolaren Mengen über-

gehen. Eine Tris-Probe ist daher im festen Zustand ein Gemisch von tetraedrischem CoL_2Cl_2 und oktaedrischem CoL_4Cl_2 , während sie im Aceton-Milieu eine Dissoziation erleidet. Die von uns untersuchten verschieden substituierten Thioharnstoffe verhalten sich sowohl im festen Zustand als auch in Lösung (in Aceton) in ähnlicher Weise.

Magnetische Daten

Alle Kobalt(II)-Komplexe sind paramagnetisch. Das magnetische Moment μ_{eff} (Tab. 3) zeigt im Bereich 4,15—4,57 μ_{B} für Komplexe des Typs CoL_2Cl_2 eine tetraedrische Struktur an. Die Mehrzahl der Komplexe vom Typ CoL_3Cl_2 weist einen μ_{eff} -Wert von rund 4,78 μ_{B} auf, der mit dem mittleren Quadratwurzelwert (4,68 μ_{B}) in guter Übereinstimmung steht, wie er für ein äquimolares Gemisch von Bis- und Tetrakis-Komplexen zu erwarten ist. Die Veränderung im magnetischen Moment verschiedener Kobaltkomplexe ist hauptsächlich einer geringen Veränderung in der Stärke des Ligandenfeldes bei den verschiedenen Liganden²¹ zuzuschreiben.

Molekulargewichtsbestimmung

Das kryoskopisch bestimmte Molekulargewicht der Bis-Komplexe ist gleich dem berechneten Formelgewicht und zeigt daher das Vorliegen der gleichen Species in der Lösung an.

Piovesana und *Furlani*¹⁸ gelangten zu den gleichen Schlußfolgerungen und bestätigten genau die tetraedrische nichtelektrolytische Natur und Anionen-Koordination für die Bis-Kobalt(II)-Komplexe von Methyl- und Dimethylharnstoff.

Bei den Tris-Komplexen findet man dagegen das halbe Formelgewicht, was die Existenz von zwei Teilchen in der Lösung anzeigt¹². Daher wird für unsere Tris-Komplexe ein ähnlicher Vorgang in Vorschlag gebracht. Da sie aber keine Leitfähigkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen, ist die Möglichkeit einer ionischen Dissoziation auszuschließen.

Danksagung

Der eine der Autoren (*M. H. S.*) dankt dem CSIR in New Delhi für den Preis der Junior Research Fellowship.

Literatur

- ¹ *G. Yagupsky, R. H. Nagrotti* und *R. Levitus*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2603 (1965).
- ² *C. D. Flint* und *M. Goodgame*, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1718.
- ³ *A. Yamaguchi, R. B. Penland, S. Mizushima, T. J. Lane, Columba Curran* und *J. V. Quagliano*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 527 (1958).

- ⁴ O. D. Saralidze, A. K. Molodkin und V. O. Muralieva, Russ. J. Inorg. Chem. **17**, 1651 (1972).
- ⁵ Yu. Ya. Kharitonov, V. D. Brega, A. V. Ablov und N. N. Proskina, Russ. J. Inorg. Chem. **19**, 1187 (1974).
- ⁶ R. K. Gosavi und C. N. R. Rao, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1937 (1967).
- ⁷ F. A. Cotton, O. D. Faut und J. T. Mague, Inorg. Chem. **3**, 17 (1964).
- ⁸ O. Piovesana und C. Furlani, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 1249 (1968).
- ⁹ P. Askalani und R. A. Bailey, Canad. J. Chem. **47**, 2275 (1969).
- ¹⁰ K. C. Dash und D. V. Raman Rao, Indian J. Chem. **5**, 80 (1967).
- ¹¹ K. C. Dash und D. V. Raman Rao, Curr. Sci. **35**, 63 (1966).
- ¹² D. D. Hall und W. D. Horrocks, jr., Inorg. Chem. **8**, 1809 (1969).
- ¹³ N. Meneces und C. R. Piriz MacColl, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3711 (1972).
- ¹⁴ Fredrick Kurzier, Organic Synthesis, Vol. **31**, S. 21. New York: Wiley. 1958.
- ¹⁵ G. M. Dyson und H. J. George, J. Chem. Soc. **1924**, 1702.
- ¹⁶ A. I. Vogel, A Text book of Quantitative Inorganic Analysis, 3. Aufl., S. 389, 256, 460, 462. Longmans, 1962.
- ¹⁷ K. A. Jensen und P. H. Nielsen, Acta Chem. Scand. **20**, 597 (1966).
- ¹⁸ O. Piovesona und C. Furlani, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 879 (1970).
- ¹⁹ C. D. Flint und M. Goodgame, J. Chem. Soc. A **1966**, 744.
- ²⁰ D. M. Adams und J. B. Cornell, J. Chem. Soc. A **1967**, 884.
- ²¹ F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame und M. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4690 (1961).
- ²² C. D. Flint und M. Goodgame, J. Chem. Soc. A **1968**, 750.
- ²³ B. C. Kashyap, A. P. Tannoja und S. K. Banargi, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 612 (1975).
- ²⁴ A. E. Underhill und D. E. Billing, Nature **210**, 834 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. A. S. R. Murty
Lektor für Analytische Chemie
Karnatak Universität
Post Graduate Centre
IND-585 105 Gulbarga
Karnataka-Indien

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien.—
Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien,
und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag,
Mölkereibastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner,
Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder,
Mölkereibastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21,
A-1070 Wien

Printed in Austria