

## Lanthankomplexe mit 2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid

Von

**Richard Pastorek**

Institut für Anorganische Chemie, Palacký-Universität, Olmütz (Olomouc),  
ČSSR

(Eingegangen am 11. Oktober 1976)

### *Complexes of Lanthanum with 2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxide*

Compounds of the composition  $\text{La}(\text{bpyO}_2^*)_4\text{Cl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_3\text{Cl}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_2\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)\text{Cl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_4\text{Br}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_3\text{Br}_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_2\text{Br}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)\text{Br}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_4\text{I}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_4(\text{SCN})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_3(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  were isolated. They were investigated by means of thermoanalysis, I.R. spectroscopy, X-ray diffraction and molar conductivity.

Lanthankomplexe mit dem angeführten Liganden [ausgenommen  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_4(\text{ClO}_4)_3$ ] wurden bisher nicht systematisch studiert. Die vorliegende Mitteilung hat zum Ziel die Isolierung bis jetzt unbeschriebener Lanthankomplexe und ihre ausführliche Charakteristik im Wege der verfügbaren physikalisch-chemischen Methoden. Es wurde auch der Einfluß anorganischer Anionen und der Anzahl von  $\text{bpyO}_2$ -Molekeln auf die Struktur und Eigenschaften isolierter Komplexe untersucht.

### Resultate und Diskussion

Die Komplexe wurden durch Auflösung von festem  $\text{bpyO}_2$  unter dauerndem Umrühren in warmem Methanol mit Lanthansalzen in entsprechenden Molarverhältnissen (Tab. 1) bereitet. Aus der filtrierten Reaktionslösung schieden sich die La-Nitratkomplexe spontan aus, zur Abscheidung der übrigen Komplexe wurde Aceton benutzt (im Falle der Thiocyanatkomplexe Äthanol oder Äther), weil es weder durch Eindickung der Lösungen auf ein Viertel des Volumens, noch bei eintägigem Stehenlassen zur spontanen Ausscheidung kam. Nach dem Absaugen wurden die Komplexe mit Aceton (Nitratkomplexe mit Methanol) gewaschen, dann mit Äther, und bei 40 °C unter einer Infrarotlampe getrocknet. Chlorid-, Bromid- und Thiocyanat-Komplexe mit zwei, gegebenenfalls

\*  $\text{bpyO}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ .

Tabelle 1. Darstellung und Werte der durchschnittlichen Wellenzahlerniedrigung von  $\nu$  N—O Maximen der La-Komplexe mit  $bpyO_2$ 

Nr.	La <sup>3+</sup> : $bpyO_2$	Zusammensetzung	$\phi \nu$ N—O cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu =$ ( $\nu_L - \phi \nu$ N—O) cm <sup>-1</sup>	
I	1 : 4	La( $bpyO_2$ ) <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	A	1239	19
II	1 : 3	La( $bpyO_2$ ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	A	1240	18
III	1 : 2	La( $bpyO_2$ ) <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	A	1241	17
IV	1 : 1	La( $bpyO_2$ )Cl <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	A	1242	16
V	1 : 4	La( $bpyO_2$ ) <sub>4</sub> Br <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	A	1235	23
VI	1 : 3	La( $bpyO_2$ ) <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> · 8 H <sub>2</sub> O	A	1236	22
VII	1 : 2	La( $bpyO_2$ ) <sub>2</sub> Br <sub>3</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	A	1236	22
VIII	1 : 1	La( $bpyO_2$ )Br <sub>3</sub> · 4 H <sub>2</sub> O	A	1238	20
IX	1 : 4	La( $bpyO_2$ ) <sub>4</sub> I <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	A	1237	21
	1 : 3				
	1 : 2	Gemisch	⊗		
	1 : 1				
				$\Delta \nu =$ ( $\nu_L^* - \phi \nu$ N—O)	
X	1 : 4	La( $bpyO_2$ ) <sub>3</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	↓	1239	21
	1 : 3				
XI	1 : 2	La( $bpyO_2$ ) <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	↓	1242	18
	1 : 1				
XII	1 : 4	La( $bpyO_2$ ) <sub>4</sub> (SCN) <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	E	1237	23
XIII	1 : 3	La( $bpyO_2$ ) <sub>3</sub> (SCN) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	E	1237	23
XIV	1 : 2	La( $bpyO_2$ ) <sub>2</sub> (SCN) <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	E	1239	21
	1 : 1				

↓ = Die Substanz hat sich spontan abgeschieden; A = zur Abscheidung wurde Aceton angewandt; E = zur Abscheidung wurde Äther angewandt;  $\nu_L = 1258 \text{ cm}^{-1}$  . . . der Durchschnittswert  $\phi$  der Wellenzahl des N—O-Maximums  $bpyO_2$  (KBr);  $\nu_L^* = 1260 \text{ cm}^{-1}$  . . . der Durchschnittswert  $\phi$  der Wellenzahl des Nujol.

mit einem  $bpyO_2$ -Molekül waren im feuchten Zustand sehr stark hygroskopisch, schon an der Fritte wurden sie feucht, so daß sie im Vakuum-exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet werden mußten.

Das Studium der thermischen Stabilität (Tab. 2) hat gezeigt, daß die Dehydratation der Komplexe bei ungefähr 60 °C in den DTA-Kurven entweder einen (Wasser wird kontinuierlich abgespalten) oder zwei (Wasser wird zweistufig abgespalten) Endoeffekte gibt. Bei den Bromidkomplexen, die drei, zwei und ein  $bpyO_2$ -Molekül besitzen, wird das Abklingen der Dehydratation von der Zersetzung der organischen Komplexkomponente überdeckt. An den GTA-Kurven dieser Komplexe wurde aber kein der Bildung wasserfreier Substanzen ent-

Tabelle 2. *Der thermische Zerfall und die Molarleitfähigkeit der untersuchten Substanzen*

	$E, ^\circ\text{C}$	$P, ^\circ\text{C}$	$\text{LaOX},$ $^\circ\text{C}$	$\lambda_M (\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$		$T$
				$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CN}$	
I	90	150—205	650	146	unlös.	1 : 2
II	115 (— 3 H <sub>2</sub> O), 145 (— 2 H <sub>2</sub> O)	160—215	640	92	143	1 : 1
III	95	155—240	660	unlöslich		—
IV	110	205—280	650	unlöslich		—
V	105	160—220	735	225	397	1 : 3
VI	115 (— 4 H <sub>2</sub> O), 180	—	730	169	283	1 : 2
VII	140 (— 4 H <sub>2</sub> O), 180	—	785	unlöslich		—
VIII	100	—	780	unlöslich		—
IX	100	130—225	780 (La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	246	402	1 : 3
X	130, 223	155—270	—	80	129	1 : 1
XI	140	150—290	—	17,5	24	Nichtel.
XII	80 (— 2 H <sub>2</sub> O), 110 (— H <sub>2</sub> O)	140—215	—	230	399	1 : 3
XIII	90 (— H <sub>2</sub> O), 160 (— H <sub>2</sub> O)	175—220	—	130	178	> 1 : 1
XIV	175	180—230	—	60	86	> Nichtel.

$X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ ;  $E$  ... Maximum des Endoeffektes;  $P$  ... Plateau (wasserfreie Substanz);  $T$  ... Elektrolyt-Typ;  $\lambda_M$  ... Molarleitfähigkeit.

sprechendes Plateau bemerkt, wie es bei den übrigen Komplexen der Fall war. Bei den Chlorid- und Bromidkomplexen tritt in den  $GTA$ -Kurven noch ein Plateau auf, das der  $\text{LaOCl}$ - ( $\approx 650^\circ\text{C}$ ), gegebenenfalls  $\text{LaOBr}$ -Bildung ( $\approx 760^\circ\text{C}$ ) entspricht. Der Jodidkomplex zersetzt sich direkt zu  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $780^\circ\text{C}$ ). Bei den Thiocyanat-Komplexen ist die Zersetzung bis zur Ausbildung eines stabilen Sulfids auch nicht bei der Temperatur von  $900^\circ\text{C}$  völlig beendet. Bei den Nitratkomplexen kam es dagegen zu einer sehr stürmischen Zersetzung, so daß man ihr Ende nicht verläßlich identifizieren konnte. Analytisch wie auch röntgenographisch wurde aber nachgewiesen, daß das Endprodukt der Zersetzung  $\text{La}_2\text{O}_3$  ist. Ein beim  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bei  $228^\circ\text{C}$  auftretender Endoeffekt ist mit dem Schmelzpunkt dieser Verbindung identisch (auf dem *Boëtius*-Schmelzpunktapparat  $231^\circ\text{C}$ ). Vergleicht man den Beginn der Zersetzung der organischen Komponente der Komplexe (das Ende des ersten Plateaus), so zeigt sich, daß mit abnehmender Anzahl von  $\text{bpyO}_2$ -Molekeln in einer Verbindung die thermische Stabilität der wasserfreien Komplexe zunimmt.

Tabelle 3. Charakteristische IR-Werte der untersuchten Substanzen (in KBr)

<i>bpyO</i> <sub>2</sub>	I	II	III	IV	Vibration
842 (3)	842 (3)	842 (2)	844 (3)	840 (3)	δ N—O
853 (3)	857 (3)	853 (2)	856 (3)	855 (3)	
1253 (3)	1220 (3)	1217 (2)	1225 (3)	1224 (3)	ν N—O
1263 (3)	1235 (3)	1240 (3)	1237 (3)	1241 (3)	
	1261 (3)	1263 (3)	1260 (3)	1260 (3)	
	3420 (3)	3500 (3)	3410 (3)	3380 (3)	ν O—H <sup>2</sup>
V	VI	VII	VIII	IX	
840 (3)	837 (2)	840 (2)	839 (2)	835 (3)	ν N—O
852 (3)	851 (2)	855 (2)	852 (2)	848 (3)	
1215 (3)	1214 (3)	1212 (3)	1220 (3)	1224 (3)	ν N—O
1233 (3)	1236 (3)	1237 (3)	1233 (3)	1233 (3)	
1257 (3)	1259 (2)	1260 (2)	1260 (3)	1255 (3)	
3400 (3)	3410 (3)	3460 (3)	3440 (3)	3450 (3)	ν O—H

Tabelle 4. Charakteristische IR-Werte der untersuchten Substanzen (in Nujol)

<i>bpyO</i> <sub>2</sub>	X	XI	XII	XIII	XIV	
	818 (1)	820 (1)				ν <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> koordin.
840 (3)	840 (2)	840 (2)	837 (3)	838 (3)	838 (3)	δ N—O
853 (3)	855 (2)	855 (2)	850 (3)	853 (3)	853 (3)	
		1019 (1)				ν <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> koordin.
1256 (3)	1217 (2)	1225 (3)	1217 (3)	1219 (3)	1218 (3)	ν N—O
1264 (3)	1240 (3)	1241 (3)	1237 (3)	1236 (3)	1240 (3)	
	1260 (3)	1260 (3)	1257 (3)	1255 (3)	1259 (3)	
	1310 (3)	1310 (3)				ν <sub>1</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> koordin.
	1325 (3)					
	1385 (3)					ν <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ion.
			2052 (3)	2055 (3)	2058 (3)	ν C≡N <sup>2</sup>
	3400 (3)	3400 (3)	3400 (3)	3420 (3)	3380 (3)	ν O—H

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

Die in 10<sup>-3</sup>M-Nitromethan- oder gegebenenfalls -Acetonitrillösungen vorgenommene Bestimmung der Molarleitfähigkeit (Tab. 2) hat gezeigt, daß vier *bpyO*<sub>2</sub>-Molekeln enthaltende Komplexe mit den Elektrolyten vom Typ 1:3<sup>2</sup> identischen Charakter aufweisen. Eine Ausnahme stellt der Chloridkomplex vor, der sich wie ein Elektrolyt von Typ 1:2 verhält, höchst wahrscheinlich, weil das Cl<sup>-</sup> einen kleineren Ionenradius hat als Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> und SCN<sup>-</sup>, was auch seine Koordination an dem zentralen Lanthanatom ermöglicht. Auf die gleiche Weise kann auch der Umstand erklärt werden, daß der La(*bpyO*<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub> ·

Tabelle 5. *Debyeogramme der untersuchten Substanzen (d in Å)*

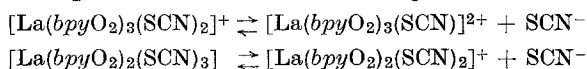
II		III		IV		IX		X		XI	
<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
6,77	3	6,81	2	6,81	3	6,15	2	6,51	4	5,10	1
5,91	3	6,33	2	6,07	2	5,91	2	5,41	1	4,40	2
5,10	2	5,48	3	5,48	2	4,87	1	4,82	1	4,00	4
4,72	2	5,15	2	4,82	1	4,44	4	4,53	2	3,60	3
4,04	4	4,77	2	4,11	3	3,97	3	4,31	4	3,33	4
3,65	3	4,62	1	3,71	2	3,77	3	3,90	3	2,67	4
3,19	3	4,04	4	3,53	1	3,48	1	3,51	2	2,41	3
2,99	2	3,77	2	3,16	3	3,25	3	3,30	3	2,25	1
2,75	2	3,53	1	3,06	1	3,02	4	3,06	3	2,14	2
2,62	2	3,43	2	2,98	1	2,85	3	2,89	2	2,04	1
2,47	1	3,08	3	2,73	1	2,73	1	2,75	2		
2,36	3	2,96	2	2,62	2	1,94	1	2,56	3		
2,22	1	2,73	1	2,52	1			2,78	1		
2,11	1	2,55	1	2,36	2			2,30	1		
2,04	4	2,31	1	2,28	1			2,19	1		
1,86	2	2,13	2	2,21	1			1,92	2		
1,77	2	1,99	3	2,00	3			1,75	1		
1,72	2	1,84	2	1,75	1			1,69	1		
1,65	1	1,75	1	1,64	1			1,63	1		
1,58	1	1,69	2					1,59	1		
		1,63	1								

Intensität: 1 = min., 4 = max. Die übrigen Substanzen sind röntgenographisch amorph.

· 5 H<sub>2</sub>O-Komplex einen Elektrolyten von Typ 1 : 1 darstellt, wogegen La(*bpy*O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Br<sub>3</sub> ein Elektrolyt von Typ 1 : 2 ist. Eine größere räumliche Konzentration von Liganden in der Umgebung des La-Zentralatoms beim La(*bpy*O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Komplex im Vergleich mit dem La(*bpy*O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O-Komplex ist offensichtlich die Ursache, daß sich der vorgenannte als Elektrolyt vom Typ 1 : 1, der letztere als ein komplexer Nichtelektrolyt verhält.

Aus den Leitfähigkeitsmessungen gezogene Schlußfolgerungen liegen bei den beiden Nitratkomplexen in guter Übereinstimmung mit den IR-Spektren (Tab. 4). Bei dem La(*bpy*O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O-Komplex wurden die Maxima der koordinierten NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe ( $\nu_6$  bei 818 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_1$  bei 1310 cm<sup>-1</sup> und 1325 cm<sup>-1</sup>), das Maximum des Ions NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  $\nu_3$ , bei 1385 cm<sup>-1</sup> gefunden. Beim La(*bpy*O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 2 H<sub>2</sub>O wurden nur Maxima der koordinierten NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe festgestellt ( $\nu_6$  bei 820 cm<sup>-1</sup> und  $\nu_1$  bei 1310 cm<sup>-1</sup>), wogegen das Maximum der ionengebundenen NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppe im IR-Spektrum dieser Substanz überhaupt fehlt. Man kann also annehmen, daß sämtliche NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Gruppen in die-

sem Komplex an ein La-Zentralatom koordiniert sind, hingegen in  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_3(\text{NO}_3)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  zwei  $\text{NO}_3^-$ -Gruppen koordiniert sind und eine ionisch ist. Die Zuordnung von Absorptionsmaxima der koordinierten Ionengruppe  $\text{NO}_3^-$  wurde auf Grund der Lit.<sup>3-5</sup> vorgenommen. Die übrigen Maxima von  $\text{NO}_3^-$ -Gruppen konnten infolge ihrer Überdeckung mit den  $\text{bpyO}_2$ -Absorptionsmaxima nicht verlässlich identifiziert werden. Der Thiocyanat-Komplex mit drei  $\text{bpyO}_2$ -Molekeln —  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_3(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  — weist eine höhere Molarleitfähigkeit auf, als einem binären Elektrolyten entspricht (laut <sup>2</sup> 75 bis  $95 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  und  $120\text{—}160 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ), analog  $\text{La}(\text{bpyO}_2)_2(\text{SCN})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  eine höhere als ein Nichtelektrolyt, was wahrscheinlich einerseits Folge eines bestimmten Anteils von ionischem  $\text{SCN}^-$  ist, andererseits Folge einer teilweisen Dissoziation dieser Komplexe in den benutzten Lösungsmitteln:



Eine ähnliche, durch teilweise Dissoziation herbeigeführte Leitfähigkeitszunahme haben auch andere Autoren beobachtet<sup>6</sup>.

In den IR-Spektren sämtlicher untersuchter Komplexe ist das Absorptionsmaximum der  $\nu \text{N—O}$ -Valenzschwingung in Richtung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und in drei Komponenten aufgespalten, was für die Koordination des organischen Liganden am La-Zentralatom über Sauerstoffatome und die Schwächung des Charakters der  $\pi$ -Bindung in der  $\text{N—O}$ -Bindung<sup>7</sup> spricht. Für Indikationszwecke der Koordination kann auch die  $\delta \text{N—O}$ -Deformationsschwingung ausgenutzt werden, die beobachteten Verschiebungen sind hier aber wesentlich niedriger als bei  $\nu \text{N—O}$ . Die Werte der durchschnittlichen Herabsetzung der Wellenzahl  $\Delta \nu$  des Maximums  $\nu \text{N—O}$  sind für die Festigkeit der Bindung La-organischer Liganden charakteristisch<sup>7</sup>. Aus der Tab. 1 geht hervor, daß die Festigkeit dieser Bindung mit wachsender Anzahl von  $\text{bpyO}_2$ -Molekeln im Molekül eines Komplexes zunimmt (von 16 auf  $23 \text{ cm}^{-1}$ ). Bei den Komplexen von Übergangselementen mit dem angeführten Liganden<sup>7</sup> beträgt diese Verschiebung  $45\text{—}55 \text{ cm}^{-1}$ , beim Perchloratkomplex<sup>8</sup>  $\text{Sc}(\text{bpyO}_2)_3(\text{ClO}_4)_3$  beträgt er  $43 \text{ cm}^{-1}$ . Man kann also darauf schließen, daß die Festigkeit der Bindung Metall— $\text{bpyO}_2$  in der Reihe Übergangselemente  $\rightarrow$  Scandium  $\rightarrow$  Lanthan abnimmt.

### Experimenteller Teil

Lanthansalze als Ausgangsprodukte wurden unter Auflösung von 99,9%  $\text{La}_2\text{O}_3$  (Sojuzchimexport) in entsprechenden verd. Säuren hergestellt, das 2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid nach *Haginawa*<sup>9</sup>. Die Trocknung der benutzten Lösungsmittel wurde nach<sup>10</sup> durchgeführt.

Der Lanthangehalt wurde komplexometrisch<sup>11</sup> bestimmt. Die übrigen analytischen und physikalisch-chemischen Untersuchungsmethoden waren dieselben wie in der Mitteilung<sup>12</sup>.

Alle Verbindungen gaben Analysenzahlen (C, H, La, N, Anion), welche mit der angegebenen Zusammensetzung in Einklang standen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *D. M. Mehs* und *S. K. Madan*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 3017 (1968).
- <sup>2</sup> *W. J. Geary*, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
- <sup>3</sup> *K. Nakamoto*, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, S. 93. New York: Wiley. 1964.
- <sup>4</sup> *P. B. Bertan* und *S. K. Madan*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3081 (1972).
- <sup>5</sup> *F. Kátek* und *B. Dušek*, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* **37**, 1967 (1972).
- <sup>6</sup> *J. A. Sylvanovich* und *S. K. Madan*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 2569 (1972).
- <sup>7</sup> *A. Vinciguera*, *P. G. Simpson*, *V. Kagiuti* und *J. V. Quagliano*, *Inorg. Chem.* **2**, 286 (1963).
- <sup>8</sup> *N. P. Crawford* und *G. A. Melson*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 141.
- <sup>9</sup> *J. Haginiwa*, *J. Pharm. Soc. Japan* **75**, 731 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 3435 (1956).
- <sup>10</sup> *J. Pitra*, *Z. Veselý* und *F. Kavka*, *Laboratorní úprava chemikálií a pomocných látek*, S. 54, 75. Praha: SNTL. 1969.
- <sup>11</sup> *R. Příbil*, *Chem. listy* **50**, 1440 (1956).
- <sup>12</sup> *R. Pastorek*, *Collect. Czechosl. Chem. Commun.* **41**, 3256 (1976).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*RNDr. R. Pastorek*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Palacký-Universität*  
*Křížkovského 10*  
*CS-77 147 Olomouc*  
*ČSSR*