

Isomerie von Nickel(II)-komplexen. VI. Über zwei isomere Formen des $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Chinolin})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

E. JÓNA, T. ŠRAMKO und J. GAŽO

*Lehrstuhl für anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
880 37 Bratislava*

Eingegangen am 20. Dezember 1971

*Gewidmet dem Korrespondierenden Mitglied der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften M. Gregor zu seinem 70. Geburtstag*

Durch unterschiedliche Kristallisationstemperatur wurden aus einer wäßrig-alkoholischen Lösung zwei isomere Formen von $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{Chinolin}$) bereitet. Aus Diffraktions-Pulveraufnahmen wurde festgestellt, daß das Isomer *I*, das durch Kristallisation bei 70°C gebildet wurde, nach Zerreiben und Stehenlassen bei 20°C in das thermodynamisch stabilere Isomer *II* übergeht. Aus den Reflexionsspektren geht hervor, daß beide Komplexe eine hexakoordinierte, pseudooktaedrische Struktur aufweisen. Die Ultrarotabsorptionsspektren zeigen, daß beim Isomer *I* die NCS-Gruppe endständig gebunden ist, was die Zusammensetzung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Q}_2]$ erforderlich macht, während beim Isomer *II* die NCS-Gruppe sowohl endständig gebunden als auch in Brückenbindung vorhanden ist, was wiederum die Zusammensetzung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ notwendig macht. Aus den strukturellen Unterschieden kann man schließen, daß es sich hier um ein Paar von Hydratisomeren handelt.

Two isomeric forms of $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Q} = \text{quinoline}$) were prepared at different crystallization temperatures from aqueous-alcoholic solutions. It was found on the basis of diffraction powder patterns that the isomer *I* prepared by crystallization at 70°C turned to the thermodynamically more stable isomer *II* after trituration and standing at 20°C. It follows from the diffuse reflectance spectra that both complexes have a six-coordinate, pseudooctahedral structure. The infrared absorption spectra have shown that in the isomer *I* there are the terminal NCS groups what corresponds to the composition $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Q}_2]$ while in the isomer *II* there are the terminal NCS groups as well as NCS bridges what requires the composition $[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. It ensues from structural differences that these two forms have the character of hydrate isomers.

Wenn auch bisher schon eine große Zahl von Nickel(II)-komplexen mit verschiedenen Liganden bereitet wurde, so kommen in der Literatur doch nur selten Angaben über verschiedene Modifikationen dieser Stoffe vor. Das Auffinden von Arbeitsvorgängen, die zur Herstellung von verschiedenen isomeren Nickel(II)-verbindungen führen, würde

deren Anzahl erweitern, zur Erkenntnis des Mechanismus ihrer Entstehung und damit gleichzeitig auch des Mechanismus der Substitutionsreaktionen bei Nickel(II)-komplexen beitragen [1–3].

In den vorangegangenen Arbeiten [4–7] haben wir gezeigt, daß für Nickel(II)-komplexe am typischsten die Konfigurationsisomere sind, und daß für deren Bildung insbesondere Liganden mit delokalisierten π -Bindungen (NCS-Gruppe, Chinolin und dessen Derivate u. dgl.) geeignet erscheinen. Weiter haben wir festgestellt, daß es oft möglich ist, zwei Isomere durch Kombination einer homogenen und einer heterogenen Reaktion darzustellen, gegebenenfalls auch nur durch eine heterogene Reaktion unter verschiedenen Bedingungen [5, 8, 9]. Beim Studium der Konfigurationsisomere von $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ stellten wir zwei strukturell voneinander abweichende Komplexe von $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dar. Die Erklärung für diese strukturellen Unterschiede (mit Hilfe indirekter physikalisch-chemischer Methoden) sowie der Bedingungen für ihre Entstehung hat sich die vorliegende Arbeit zum Ziel gesetzt.

Experimenteller Teil

Chemikalien und analytische Methoden

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a., KNCS p. a. und Chinolin p. a. waren tschechoslowakische Erzeugnisse. Das Chinolin wurde von der Verwendung durch Destillation bei vermindertem Druck gereinigt.

Der Gehalt an Nickel wurde komplexometrisch gegen Murexid bestimmt. Der Gehalt an Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff wurde nach gebräuchlichen Methoden der organischen Elementaranalyse ermittelt.

Darstellung der Verbindungen

Bei der Darstellung der beiden Komplexe $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (*I* und *II*) sind wir von den bei der Darstellung von $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5], sowie der analogen Komplexe mit Lepidin [6] gewonnenen Erkenntnissen ausgegangen.

Bei der Darstellung des Komplexes *I* wurde folgendes Verfahren angewandt: 0,04 Mol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurden in 80 ml Äthanol gelöst und 0,08 Mol zerriebens festes KNCS hinzugefügt. Das ausgeschiedene KCl wurde abfiltriert und zur klaren Lösung von $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ wurden 10 ml Chinolin zugesetzt. Die entstandene Lösung wurde im Trockenschrank bei einer Temperatur von 70°C eingedickt. Die in 24 Stdn. ausgeschiedenen dunkelgrünen, stäbchenförmigen Kriställchen wurden mit Äthanol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Durch Zerreiben und Stehenlassen von Komplex *I* an der Luft für die Dauer von 7–10 Tagen entsteht der Komplex *II*. Dieser Komplex kann aber auch durch Kristallisation aus der Lösung (ein analoges Verfahren wie beim Komplex *I*, jedoch bei Laboratoriumstemperatur) während 14 Tagen bereitet werden. Zugleich mit diesem Komplex kristallisiert indessen auch der Komplex $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus, so daß für die Darstellung des Komplexes *II* in reiner Form der vorher geschilderte Vorgang vorteilhafter ist.

Für $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (469,24) berechnet: 12,50% Ni, 12,15% N, 51,20% C, 3,87% H; gefunden: Komplex *I*: 12,49% Ni, 12,01% N, 50,80% C, 4,10% H; Komplex *II*: 12,40% Ni, 12,21% N, 51,42% C, 3,93% H.

Apparatur

Die Diffraktions-Pulveraufnahmen der zu untersuchenden Proben wurden mit dem Pulver-Diffraktographen GON II (Chirana) mit automatischer Registrierung der diffraktionierten Strahlung gemessen. CuK_α -Strahlung wurde angewandt. Bedingungen des Röntgenaufnahmeverfahrens: Spannung 36 kV, Strom 10 mA, Zeitkonstante des Geräts 8, Empfindlichkeit 500. Die Schiebungsgeschwindigkeit des Schenkels und des Papiers betrug $1^\circ/\text{Minute}$.

Die Reflexionsspektren der Pulverproben im sichtbaren Bereich wurden auf dem Spektralphotometer SF-10 sowjetischer Erzeugung gemessen.

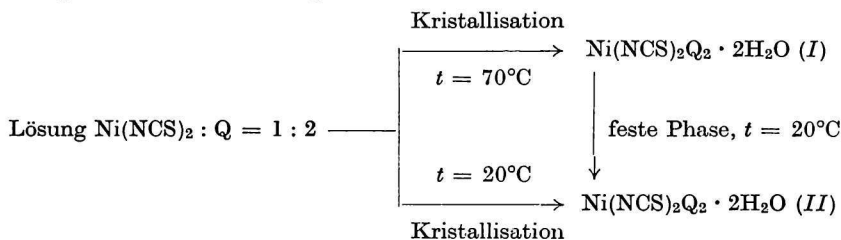
Die Ultrarotabsorptionsspektren der festen Proben wurden mittels KBr-Technik und in Nujol mit einem Doppelstrahl-Spektralphotometer UR-10 (Zeiss, Jena) im Bereich von $650-900$, bzw. $2000-2200 \text{ cm}^{-1}$ gemessen. Beide Techniken gaben übereinstimmende Absorptionsspektren.

Ergebnisse und Diskussion

Im Zusammenhang mit dem Studium der isomeren Koordinationsverbindungen tritt das Problem ihrer Darstellung und Identifizierung in den Vordergrund.

Die Darstellung von Isomeren aus einer Lösung in reinem Zustand wird allgemein [10] durch die geringe Geschwindigkeit der Isomerisierung und durch die beträchtlich unterschiedliche Löslichkeit der einzelnen Isomere bedingt. Deshalb sind sehr wenige Arbeiten über die Darstellung von Isomeren kinetisch labiler Koordinationsverbindungen bekannt, zu denen auch die Komplexe von Ni(II) gehören.

In der vorliegenden Arbeit sind wir vor allem von den Erkenntnissen ausgegangen, die wir bei der Darstellung analoger Komplexe mit Lepidin [6] erhalten haben, bei denen wir durch Änderung der Temperatur mehrere Hydrate der Isothiocyanatonickel(II)-komplexe mit Lepidin darstellen konnten. Im Falle des $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ haben wir in Abhängigkeit von der Temperatur zwei isomere Formen (*I* und *II*) bereitet. Ihre Bildung kann schematisch folgend veranschaulicht werden:



Zur Identifizierung dieser Verbindungen benutzten wir Diffraktions-Pulveraufnahmen, Reflexions- und Ultrarotabsorptionsspektren.

Die Diffraktions-Pulveraufnahmen des Komplexes *I* in Abhängigkeit von der Zeit, und des Komplexes *II* sind in Abb. 1 dargestellt. Für den Komplex *I* sind insbesondere die Diffraktionslinien bei $2\theta = 8^\circ30'$ (sehr intensiv); $10^\circ24'$; $11^\circ30'$; $16^\circ54'$ und $22^\circ30'$ charakteristisch. Nach Zerreiben der Probe und nach ihrem Stehenlassen an der Luft sinkt allmählich die Intensität der angeführten Banden und zwei neue Banden treten bei $2\theta = 12^\circ42'$ und $20^\circ54'$ auf (Abb. 1b), die wiederum für den Komplex *II* charakteristisch sind. Aus den angeführten Aufnahmen geht hervor, daß der Gehalt an dem Ausgangskomplex *I* nach und nach abnimmt und daß die einzig entstehende kristalline Komponente der strukturell abweichende Komplex *II* ist.

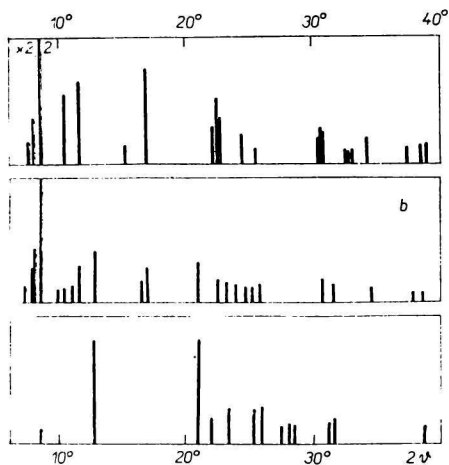


Abb. 1. Diffraktogramme
des Komplexes I (a); I und II. (b); II (c).

Information über die Gestalt des Koordinationspolyeders der beiden Komplexe haben wir aus den Reflexionsspektren und aus den Ergebnissen der magnetischen Messungen [1] erhalten. Wie aus Abb. 2 hervorgeht, sind die analogen Reflexionsspektren der beiden Komplexe durch eine zusammengesetzte Absorptionsbande mit einem Maximum bei $14\,700\text{ cm}^{-1}$ und einer Seiten-Schulter bei $\sim 13\,800\text{ cm}^{-1}$ (Komplex I), resp. bei $15\,100$ und $\sim 14\,100\text{ cm}^{-1}$ (Komplex II) charakterisiert. Die Absorptionsbande im Bereich von $25\,000\text{ cm}^{-1}$ (mit einem Maximum unterhalb 400 nm) wird teilweise durch die Bande der Ladungsübertragung [11, 12] überdeckt. Auf Grund der obigen Ausführungen sowie der Ergebnisse der magnetischen Messungen des Komplexes II ($\mu_{\text{eff}} = 3,23\text{ B. M.}$ bei Laboratoriumstemperatur) [4] besteht die Möglichkeit, diese beiden Isomere als paramagnetische, pseudooktaedrische Komplexe zu betrachten. Nachdem die Messungen nicht bei Wellenzahlen durchgeführt wurden, die niedriger als $13\,000\text{ cm}^{-1}$ und höher als $25\,000\text{ cm}^{-1}$ lagen, ist es nicht möglich, die Absorptionsbanden eindeutig zu identifizieren, jedoch in Anbetracht der in Erwägung gezogenen heterogenen, primären Koordinationsosphäre, wird bei den beiden Isomeren eine erhebliche tetragonale Distorsion angenommen und in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [13, 14] kann man die Absorptionsbanden bei $\sim 13\,800$, resp. bei $14\,000\text{ cm}^{-1}$ und bei $14\,700$, resp. $15\,100\text{ cm}^{-1}$ den Übergängen ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$, resp. ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g(F)$, und die Bande im Bereich von $25\,000\text{ cm}^{-1}$ dem Übergang ${}^3B_{1g} \rightarrow {}^3E_g(P)$ im schwachen, tetragonalen Symmetriefeld D_{4h} zuzuschreiben. Eine analoge Spaltung der ersten Bande im angeführten Bereich wird auch im Reflexionsspektrum des pseudooktaedrischen, paramagnetischen Isomers $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ [5], $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Lepidin})_2$ [6, 7] sowie auch des $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{Thiosemicarbazid})_2$ [15] wahrgenommen, bei welchem die tetragonale Distorsion des Grundpolyeders auch durch die Röntgenstrukturanalyse [16] bestätigt wurde.

Die Reflexionsspektren und die magnetische Suszeptibilität des Komplexes II [4] weisen auf eine pseudooktaedrische Konfiguration dieser Verbindungen hin. Aus den angeführten Angaben kann indessen nicht auf die Zusammensetzung ihrer Koordinationsosphäre gefolgert werden. Bei den Erwägungen zu dieser Frage gingen wir von der Analogie mit dem Komplex $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aus, wo wir auf Grund eigener Ergebnisse mit Hilfe indirekter Methoden [8] sowie von Literaturangaben [17] resp. von Mißerfolgen bei der Darstellung der Komplexe NiX_2Q_4 ($X = \text{Halogenid}$) aus sterischen Gründen [18] die Zusammensetzung der primären Koordinationsosphäre des $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Q}_2]$

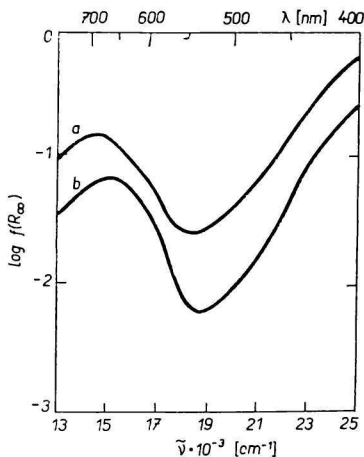


Abb. 2. Reflexionsspektren des Komplexes I (a) und II (b).

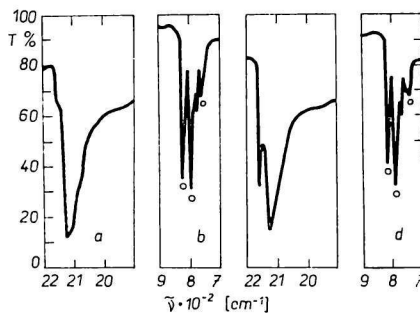


Abb. 3. Ultrarotabsorptionsspektrum des Komplexes I (a, b) und II (c, d).

angenommen haben, wobei wir das verbleibende Chinolin, das außerhalb der Koordinationssphäre gebunden ist, als einen Bestandteil der kristallinen Phase [8] angesehen haben. Eine derartige Zusammensetzung der primären Koordinationssphäre anzunehmen wäre auch im Falle der Komplexe von $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ möglich. Allerdings deuten die magnetischen Eigenschaften des thermodynamisch stabileren Komplexes II ($\Theta = -18$ K, das Anwachsen des magnetischen Moments mit dem Sinken der Temperatur) [4], die analog zu denen des grünen Isomers $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ sind, wiederum darauf hin, daß diese beiden Komplexe hinsichtlich der Funktion der Liganden eine analoge Struktur aufweisen. Es ist also durchaus gängig anzunehmen, daß im Komplex $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) die Wassermoleküle nicht zum Ni(II) koordiniert, sondern in der sekundären Sphäre gebunden sind. Bei der Lösung des Problems der Zusammensetzung der primären Koordinationssphäre haben wir uns auf die Art und Weise der Bindung der NCS-Gruppe in diesen Komplexen eingestellt. Zu diesem Zweck benutzten wir Ultrarotabsorptionsspektren. Wir untersuchten insbesondere die Bereiche von 1900–2200 cm^{-1} ($\tilde{\nu}(\text{C}-\text{N})$) und von 700–900 cm^{-1} ($\tilde{\nu}(\text{C}-\text{S})$).

Beim Komplex I beobachtet man (Abb. 3a) bei 2125 cm^{-1} eine intensive Bande, die der Schwingung C–N entspricht. Bei den analogen Komplexen mit 4-Methylchinolin (Lepidin) mit der primären Koordinationssphäre von $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Lep}_2]$ wurden gleichermaßen [6] Banden erst bei 2122, resp. 2125 cm^{-1} festgestellt. Die Verschiebung dieser Banden in Richtung der Wellenzahlen, die höher sind als für die Koordination M–NCS [19, 20] angegeben wird, haben wir [6] durch die Anwesenheit von Wasser in der primären Koordinationssphäre zu erklären versucht. Bei weiteren Komplexen mit Lepidin, in denen in der primären Koordinationssphäre keine Wassermoleküle vorkommen, wurden nämlich Banden der Schwingungen C–N unterhalb 2100 cm^{-1} wahrgenommen. Auf Grund dieser Angaben sowie auch der abgelesenen $\tilde{\nu}(\text{C}-\text{S})$ bei 775 cm^{-1} (Abb. 3b) ist es möglich, beim Komplex I anzunehmen, daß die NCS-Gruppe endständig über das Stickstoffatom gebunden ist, weil die Absorptionsbande im Bereich von 960–730 cm^{-1} , die für die Konfiguration von Ni–SCN angegeben wird, fehlt [19, 21]. Die endständig gebundene NCS-Gruppe beim Komplex I macht jedoch die Zu-

sammensetzung der primären Koordinationssphäre von $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Q}_2]$ erforderlich. Bei der Koordination der Wassermoleküle zum Metallatom treten im Bereich von $700\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ weitere Banden in Erscheinung, die der Schwingung $\text{M}-\text{O}$ entsprechen. So wurde z. B. bei den Komplexen $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ und $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ eine entsprechende Bande bei 810 cm^{-1} [22], beim Komplex $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Q}_2] \cdot 2\text{Q}$ bei 823 cm^{-1} [6] beobachtet. Eine solche Bande haben wir jedoch beim Isomer *I* direkt nicht festzustellen vermocht, aller Wahrscheinlichkeit nach zufolge deren Überdeckung durch die Banden des Chinolins (in Abb. 3b, d mit einem Ringlein bezeichnet), die die Interpretation des Spektrums im angeführten Bereich komplizieren. Es scheint, daß es sich hier um die Bande des Chinolins bei 823 cm^{-1} handelt, die in Richtung zu höheren Wellenzahlen, als die bei analogen Komplexen mit Chinolin [5] beobachtet wurden, verschoben ist.

Beim Komplex *II* werden im Bereich der Schwingungen $\text{C}-\text{N}$ (Abb. 3c) zwei intensive Banden bei 2125 und 2158 cm^{-1} beobachtet, von denen die zweite Bande deutlich in Richtung zu höheren Wellenzahlen, als die bei analogen Komplexen des Typs $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{L}_2$ [23] festgestellt wurden, verschoben ist. Auf Grund dieser Verschiebung sowie auch der Existenz von zwei Schwingungen $\text{C}-\text{S}$ bei 777 und 760 cm^{-1} (Abb. 3d) nehmen wir an, daß beim Komplex *II* zwei koordinativ verschiedenartig gebundene Rhodangruppen vorhanden sind, u. zw. eine endständig gebundene (über den Stickstoff) und eine mit Brückenbindung, wahrscheinlich tridentat, wie beim $\text{Ni}(\text{NCS})_2$ ($\bar{\nu}(\text{C}-\text{N})$ bei 2165 cm^{-1}) [24]. Analog wurden beim pseudooktaedrischen Isomer von $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2$ zwei Banden der Schwingungen $\text{C}-\text{N}$ bei 2114 und 2153 cm^{-1} festgestellt und gleichermaßen interpretiert [5]. Die verschiedenen gebundenen NCS-Gruppen beim Komplex *II* schließen das Vorhandensein von Wasser in der primären Koordinationssphäre aus, was mit den magnetischen Messungen [4] übereinstimmt.

Beim Studium der thermischen Eigenschaften beider Isomere wurde festgestellt, daß die für das Ablösen der Wassermoleküle und für die Reorganisation des Aufbaues des Isomers *I* notwendige Energie wesentlich niedriger ist als jene beim Isomer *II* [25]. Dies ist im Einklang mit den Erkenntnissen [26] über das thermische Verhalten der Hydrate von Übergangsmetallen, die koordiniertes und Strukturwasser enthalten.

Folglich kann abschließend konstatiert werden, daß man durch unterschiedliche Temperatur bei der Kristallisation aus wäßrig-alkoholischer Lösung zwei isomere Formen des Komplexes $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tetragonal-bipyramidaler Struktur) darzustellen vermag, die sich durch eine unterschiedliche Anordnung der primären Koordinationssphäre voneinander unterscheiden. Beim thermodynamisch weniger stabilen Isomer *I* ist die NCS-Gruppe endständig gebunden, was die Zusammensetzung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Q}_2]$ erforderlich macht, wohingegen beim Isomer *II* die NCS-Gruppe endständig gebunden und auch in Brückenbindung erscheint, was wiederum die Zusammensetzung des Komplexes $[\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{Q}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als notwendig erscheinen läßt. Der Fall dieser Isomere kann deshalb durch eine Hydratisomerie erklärt werden.

Literatur

1. Jóna, E., Šramko, T. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **22**, 648 (1968).
2. Jóna, E., Jesenák, V. und Šramko, T., *Chem. Zvesti* **23**, 420 (1969).
3. Jóna, E., Šramko, T., Gažo, J. und Sirota, A., *Proceedings of the III. Conference on Coordination Chemistry*, S. 155. Smolenice—Bratislava 1971.
4. Kohout, J., Kohútová, M. und Jóna, E., *Z. Naturforsch.* **25**, 1054 (1970).
5. Jóna, E., Šramko, T., Kohout, J., Sirota, A. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **25**, 241 (1971).
6. Jóna, E., Jamnický, M., Šramko, T. und Gažo, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 3679 (1972).

- Šramko, T., Jóna, E. und Sirota, A., *Proceedings of the II. Conference on Coordination Chemistry*, S. 239. Smolenice—Bratislava 1969.
- Šramko, T. und Jóna, E., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 1645 (1972).
9. Sirota, A., Jóna, E. und Šramko, T., *Proceedings of the XIII. International Conference on Coordination Chemistry*, S. 356. Cracow—Zakopane 1970.
10. Sirota, A., *Dissertation*, S. 11. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1971.
11. Nelson, S. M. und Shepherd, T. M., *Inorg. Chem.* **4**, 813 (1965).
12. Di Sipio, L., Oleari, L. und De Michelis, G., *Coord. Chem. Rev.* **1**, 7 (1966).
13. Maki, G., *J. Chem. Phys.* **29**, 162 (1958).
14. Lever, A. B. P., *Coord. Chem. Rev.* **3**, 119 (1968).
15. Sirota, A., Šramko, T. und Kohout, J., *Chem. Zvesti* **20**, 752 (1966).
16. Garaj, J. und Dunaj-Jurčo, M., *Chem. Commun.* **1968**, 518.
17. King, H. C. A., Kőrös, E. und Nelson, S. M., *J. Chem. Soc. (A)* **1964**, 4832.
18. Goodgame, D. M. L. und Goodgame, M., *J. Chem. Soc.* **1963**, 207.
19. Poraj-Košic, M. A., *Kristallochimija* **1965**, S. 192. Itogi nauki, Ser. Chim., VINITI, Moskau 1967.
20. Nelson, S. M. und Shepherd, T. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2123 (1965).
21. Burmeister, J. L. und Basolo, F., *Inorg. Chem.* **3**, 1587 (1964).
22. Fujita, J., Nakamoto, K. und Kobayashi, M., *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 3963 (1956).
23. Clark, R. J. H. und Williams, C. S., *Spectrochim. Acta* **22**, 1081 (1966).
24. Flint, C. D. und Goodgame, M., *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 442.
25. Jóna, E., Šramko, T. und Gažo, J., *Chem. Zvesti*, im Druck.
26. Garner, W. E., *Chemistry of the Solid State*. Russische Übersetzung: *Chimija tverdogo sostojanija*, S. 283. Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskau 1961.

Übersetzt von K. Ullrich