

## ZUR KENNTNIS DES DIAQUA-TRIS( $\eta^5$ -CYCLOPENTADIENYL)URAN(IV)-KATIONS: ISOLIERUNG UND EIGENSCHAFTEN DES SALZES [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>U(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub>

R.D. FISCHER \*, E. KLÄHNE und G.R. SIENEL

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. April 1982)

### Summary

In contrast to the re-examined system {Cp<sub>3</sub>UCr(NCS)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O} which appears to contain weakly hydrogen-bonded H<sub>2</sub>O rather than a genuine [Cp<sub>3</sub>U(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> cation, the salt-like precipitate [Cp<sub>3</sub>U(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> is shown to be the first well-defined {Cp<sub>3</sub>U(IV)}<sup>+</sup>-derivative of adequate stability, the anion of which is not coordinated to the central metal. Ample evidence for the existence of similar, but mostly metastable precipitation products [Cp<sub>3</sub>U(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]X and [Cp<sub>3</sub>UX·OH<sub>2</sub>], respectively, (X = e.g. Cl, Br, I, ClO<sub>4</sub>, HCO<sub>2</sub> including the replacement of H<sub>2</sub>O by NH<sub>3</sub>) is presented. Some interesting, common features of organo-uranium- and -tin-systems, R<sub>3</sub>M<sup>IV</sup>X, are elucidated.

### Zusammenfassung

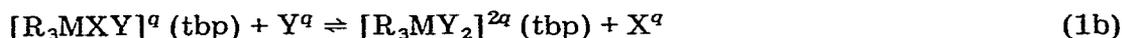
Im Gegensatz zu dem erneut untersuchten System {Cp<sub>3</sub>UCr(NCS)<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O}, in dem H<sub>2</sub>O über schwache Wasserstoffbrücken gebunden und nicht in Form des echten [Cp<sub>3</sub>U(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Kations koordiniert vorliegt, erweist sich das aus H<sub>2</sub>O fällbare "Salz" [Cp<sub>3</sub>U(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]NO<sub>3</sub> als das erste wohldefinierte {Cp<sub>3</sub>U(IV)}<sup>+</sup>-Derivat, dessen Anion nicht an das Zentralmetall koordiniert ist. Zahlreiche Hinweise auf die Existenz verschiedener weiterer, meist jedoch metastabiler Fällungsprodukte [Cp<sub>3</sub>U(OH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]X bzw. auch [Cp<sub>3</sub>UX·H<sub>2</sub>O] (X = z.B. Cl, Br, I, ClO<sub>4</sub>, HCO<sub>2</sub>, sowie auch die Substitution von H<sub>2</sub>O durch NH<sub>3</sub>) liegen vor. Einige interessante Gemeinsamkeiten von Uran- und Zinn-Organen des Typs R<sub>3</sub>M<sup>IV</sup>X werden erörtert.

### Einleitung

Die meisten bis heute auch röntgenographisch aufgeklärten Tris( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)uran(IV)-Komplexe, Cp<sub>3</sub>UX, sind quasi-tetraedrisch bzw. trigonal-pyramidal (tp) aufgebaut [1]. 1978 haben wir erstmals gezeigt, dass auch trigonal-bipyramidal (tbp) konfigurierte Derivate, [Cp<sub>3</sub>UXY]<sup>q</sup> (q = 0, +1)

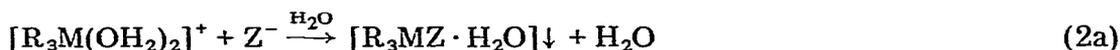
existenzfähig sind [2], und inzwischen deutet sich an, dass auf der Grundlage solcher *tbp*-Systeme (einschliesslich  $q = -1$ ) ein umfangreicher Teilbereich der Uran(IV)-organischen Chemie beruht [3].

In der Ausbildung von Gleichgewichten gemäss Gl. 1 besteht offenbar eine



( $q = 0$  oder  $-1$ )

interessante Analogie zwischen Uran(IV)- und Zinn(IV)-organischen [4] Systemen  $R_3MX$ . Ist z.B.  $X = \text{Halogen}$  ( $X \neq F$  [3,5]), so lösen sich die entsprechenden Verbindungen ( $M = U: R = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$  bzw.  $\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ;  $M = \text{Sn}: R = \text{z.B. } \eta^1\text{-CH}_3$ ) leicht in Wasser ( $\text{H}_2\text{O} = Y$ ) unter Ausbildung vermutlich hydratisierter *tbp*-Systeme wie  $[R_3M(\text{OH}_2)_2]^+$ ,  $[R_3M(\text{OH}_2)\text{OH}]^{20}$  etc. Aus diesen schwach sauren Lösungen ( $\text{pH} \sim 6-4$ ) lassen sich meist quantitativ wohldefinierte Niederschläge ausfällen (Gl. 2):



Bemerkenswert ist, dass, abgesehen von der überraschenden Stabilität aller C—M-Bindungen gegenüber  $\text{H}_2\text{O}$ , die Fällungsprodukte entweder schon völlig  $\text{H}_2\text{O}$ -frei oder als meist sehr labile ( $M = U$ : noch grüne) Addukte " $R_3MZ \cdot \text{H}_2\text{O}$ " anfallen. Während mit  $M = \text{Sn}$  mindestens ein auch analysenreiner, fester Diaqua-Komplex  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]X$  isoliert worden ist [6], stehen der seit langem wohlbekanntem, hohen Bildungstendenz des hydratisierten  $\text{Cp}_3\text{U}$ -Kations [7] in wässriger Lösung (Gl. 1) bis heute nur erfolglose bzw. in einem Fall ( $X = [\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ ) nicht erschöpfend ausgewertete Versuche der Darstellung fester, salzartiger Produkte  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]X$  gegenüber.



So haben Wilkinson et al. schon 1956 gemäss Gl. 2 aus  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  und Reinecke's Salz ein spektroskopisch nicht weiter charakterisiertes Fällungsprodukt isoliert, dem allein auf Grund seiner Metallanalysen die Zusammensetzung " $[\text{Cp}_3\text{U}][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ " zugeschrieben wurde [7]. Wir erhielten in analoger Weise nach zweistündigem Trocknen des gewaschenen Niederschlages am Hochvakuum (HV) bei Raumtemperatur ein polykristallines, braunes Produkt, dessen ausführliche Elementaranalyse gut mit der Formulierung des Diaqua-Komplexes  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2][\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ , bzw. auch des Dihydrats,  $\{\text{Cp}_3\text{UCr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$  (A), vereinbar ist. Etwas "schärferes" Trocknen am HV ( $12 \text{ h} / 40^\circ \text{C}$ ) liefert indessen völlig  $\text{H}_2\text{O}$ -freies  $\{\text{Cp}_3\text{UCr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2\}$  (B). Die IR-Spektren von A und B sind einander überraschend ähnlich. So fehlen im "scharf" getrockneten Komplex B lediglich die  $\nu$ - und  $\delta$ -(OH)-Banden des Dihydrats ( $3560\text{m}$ ,  $3445\text{m}$ ,  $1665\text{m}$ ,  $1645\text{m}$ ), und ein in Anwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtbares, symmetrisches Signaldublett im Bereich der  $\delta$ -NH-Schwingungen ( $1252\text{st}$ ,  $1264\text{st}$ ) geht in das für  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$  charakteristische [8] starke Singulett bei  $1256 \text{ cm}^{-1}$  über. Dieser Befund schliesst das Vorliegen schwacher

Wasserstoffbrücken zwischen  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  nicht aus und führt zugleich angesichts der deutlichen Verschiebung von  $\nu(\text{CN})$ -Absorptionen gegenüber Reinecke's Salz ( $\text{K}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ : 2050, 2120; A und B: 2080 sst, 2135 st) zu der bevorzugten Annahme schwacher  $\text{NCS} \cdots \text{U}$ -Wechselwirkungen.

Während das optische Spektrum von B (polykristallines Material, eingebettet in einen Teflon-Pressling [9]) dem einer Lösung von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  in  $\text{H}_2\text{O}$  sehr ähnelt und daher für einen  $\text{tbp}$ -Komplex charakteristisch ist, weist das entsprechende NIR/VIS-Spektrum einer THF-Lösung intermediären Charakter zwischen  $\text{tbp}$ - und  $\text{tp}$ -Koordination auf. Die isotrope  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebung  $\Delta^{\text{iso}}$  der Cp-Ringprotonen zeigt in THF- $d_8$ -Lösung zwischen  $-40$  und  $+60^\circ\text{C}$  praktisch den gleichen Temperaturverlauf wie für eindeutig  $\text{tp}$ -konfigurierte  $\text{Cp}_3\text{UX}$ -Systeme (Tab. 1). Der Einfluss des neben  $\text{U}^{\text{IV}}$  gleichfalls paramagnetischen  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Ions verhindert hier die Beobachtung der  $\text{NH}_3$ -Protonensignale und führt auch zu einer merklichen, mit sinkender Temperatur zunehmenden Verbreiterung der Ring-Cp- und Lösungsmittel-Resonanzen. Die NIR/VIS- und NMR-spektroskopischen Befunde zeigen mithin, dass das  $\text{Cp}_3\text{U}$ -System auch in B noch

gemäss  $\text{Cr}-\text{NCS} \cdots \text{U} \cdots \text{SCN}-\text{Cr}$  über NCS-Brückenbindungen koordiniert sein dürfte, die schon durch THF zumindest teilweise gelöst werden. Eine entsprechende  $\text{tbp}$ -Koordination nehmen wir vorzugsweise auch für A an.

$X = \text{BF}_4$  und  $\text{ClO}_4$

Ersetzt man bei der Fällung gemäss Gl. 2 das Reineckeat-Anion durch das Tetrafluoroborat-Ion  $\text{BF}_4^-$ , so erhält man nicht den aus  $\text{Cp}_3\text{UF}$  und  $\text{BF}_3$  in  $\text{C}_6\text{H}_6$  darstellbaren Komplex  $\text{Cp}_3\text{UBF}_4$  [10] sondern unmittelbar die bereits bekannten [5,11], grünen Komplexe  $\text{Cp}_3\text{UF}$  ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$  und  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4$ ). Ein vergleichbares Verhalten zeigen übrigens die Verbindungen  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  und  $(\text{CH}_3)_3\text{SbBr}_2$ , die mit  $\text{PF}_6^-$  bzw.  $\text{BF}_4^-$ -Anionen zu  $(\text{CH}_3)_3\text{SnF}$  [13] bzw.  $(\text{CH}_3)_3\text{SbF}_2$  [14] reagieren.

Sättigt man eine konzentrierte wässrige Lösung von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  mit  $\text{NaClO}_4$ , so fällt entweder sofort ein brauner Niederschlag aus, oder es entstehen wohl ausgebildete, bis zu mehrere mm lange, grüne Kristallnadeln. Das offensichtlich metastabile grüne Fällungsprodukt geht im Laufe weniger Stunden in wässriger Suspension spontan bzw. bei allen Versuchen seiner Isolierung sofort in ein braunes Pulver über. Das hier letztlich erwartete und bereits auf anderem Wege dargestellte, tiefgrüne [15]  $\text{Cp}_3\text{UOClO}_3$  erleidet somit unter den vorliegenden Bedingungen, ähnlich wie bei der Umsetzung von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  mit  $\text{AgClO}_4$  [7], rasch weitere Zersetzung. Bislang liess sich hier nicht entscheiden, welchem der drei möglichen  $\text{tbp}$ -Systeme:  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{ClO}_4$ ,  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{ClO}_4)(\text{OH}_2)]$  oder  $\text{Na}[\text{Cp}_3\text{U}(\text{ClO}_4)_2]$  das labile, grüne Primärprodukt zuzuordnen ist.

$X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Aus konzentrierten wässrigen  $\text{Cp}_3\text{UCl}$ -Lösungen fallen nach ihrer Sättigung mit Alkalihalogenid  $\text{NaX}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$  oder  $\text{I}$ ) stets hellgrüne Niederschläge aus, die im Fall  $X = \text{Br}$  und  $\text{Cl}$  in nahezu trockene Pulver überführt und NIR/VIS-spektroskopisch (Teflon-Pressling) vermessen werden können. Die erhaltenen optischen Spektren (vgl. Tab. 2) bestätigen zweifelsfrei das Vorliegen einer  $\text{tbp}$ -

TABELLE 1

ISOTROPE  $^1\text{H}$ -NMR-VERSCHIEBUNGEN  $\Delta^{\text{iso}}$  UND HALBWERTSBREITEN  $\Delta_{1/2}$  VON  $\{\text{Cp}_3\text{UCr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2\}$  UND (EINGEKLAMMERT,  $\Delta^{\text{iso}}$ )  $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_3\text{UNCS}$  IN THF- $d_8$  (Standard:  $\text{Cp}_3\text{ThCl}$ )

Temperatur (K)	$\Delta^{\text{iso}}$ (ppm) $\text{Cp}$	$\Delta_{1/2}$ (Hz)		
		$\text{Cp}$	THF( $\alpha$ - $\text{CH}_2$ )	THF( $\beta$ - $\text{CH}_2$ )
333	7.96 (6.95)	17	12	10
323	8.06			
313	8.26	20	15	11
303	8.27			
299	8.29	21	18	12
273	8.87	27	27	14
253	9.27 (8.40)	39	51	30
233	9.57	55	75	39
213	9.97	90	—	—
193	10.17 (9.70)	129	—	—

Koordination. Bereits unter schwachem Vakuum bzw. im Exsikkator wandeln sich die grünen Fällungsprodukte in trockenes, braunes  $\text{Cp}_3\text{UX}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) um (Labilität der grünen Fällungsprodukte:  $\text{I} \gg \text{Br} > \text{Cl}$ ). Auf diese Weise gelingt sehr leicht die Überführung von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  in  $\text{Cp}_3\text{UBr}$  oder  $\text{Cp}_3\text{UI}$  in Ausbeuten von ca. 60%. Rotbraunes  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  hatten Wilkinson et al. demgegenüber durch Zugabe von Salzsäure zu einer grünen  $\text{Cp}_3\text{UCl}$ -Lösung in  $\text{H}_2\text{O}$  direkt erhalten [7]. Wegen des Fehlens von  $\text{NaCl}$  in den erschöpfend getrockneten

TABELLE 2

5f-5f-LIGANDENFELDÜBERGÄNGE VON  $[\text{Cp}_3\text{UXY}]^q$ - BZW.  $\text{Cp}_3\text{UX}$ -SYSTEMEN ( $q = 0$  oder  $+1$ ) IN FÜR  $\text{tbp}$ -KOORDINATION CHARAKTERISTISCHEN NIR/VIS-BEREICHEN

X/Y	Lösungs- bzw. Einbettungsmitteln	Bereich: $16500 \pm 200 \text{ cm}^{-1}$	Bereich: $6450 \pm 150 \text{ cm}^{-1}$	Bemerkung
Cl	THF	(16535) <sup>a</sup>	—	tp-Koord.
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}$	16528	6523, 6410	Cl <sup>c</sup>
Cl/ $\text{H}_2\text{O}$	Teflon	16505	6523, 6386 6255	d
Br/ $\text{H}_2\text{O}$	Teflon	16503	6491, 6412	d
Cl/ $\text{NH}_3$	Teflon	16539	6552, 6422	d
Cl/ $\text{NCCH}_3$	$\text{NCCH}_3$	16667	6509	
$\text{NO}_3$	THF	(16377) <sup>a,b</sup>	—	tp-Koord. <sup>e</sup>
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$	THF	16535	6552, 6511 6402	$\text{NO}_3$ <sup>c,e</sup>
$\text{NO}_3/\text{NCCH}_3$	$\text{NCCH}_3$	16666	6501	
NCS	THF	(16441) <sup>a</sup>	—	tp-Koord.
NCS/ $\text{NCCH}_3$	Teflon	16442	6518, 6454	
$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$	Remiss (Pulver)	16520	6501 (5980)	Form B
$\text{HCO}_2$	Teflon	ca. 16667	6306	vgl. Text

<sup>a</sup> Sehr schwache Extinktion. <sup>b</sup> Starker Anstieg der Extinktion unterhalb 900 nm. <sup>c</sup> Anion ist nicht koordiniert. <sup>d</sup> Position des Anions nicht angebar. <sup>e</sup> Vgl. Abb. 1.

braunen Endprodukten ist das Vorliegen der Spezies  $\text{Na}[\text{Cp}_3\text{UX}_2]$  auch in den noch geringfügig feuchten, grünen Vorprodukten auszuschliessen.

$X = \text{NO}_3$

Beim Versetzen einer wässrigen  $\text{Cp}_3\text{UCl}$ -Lösung mit Alkalinitrat im etwa

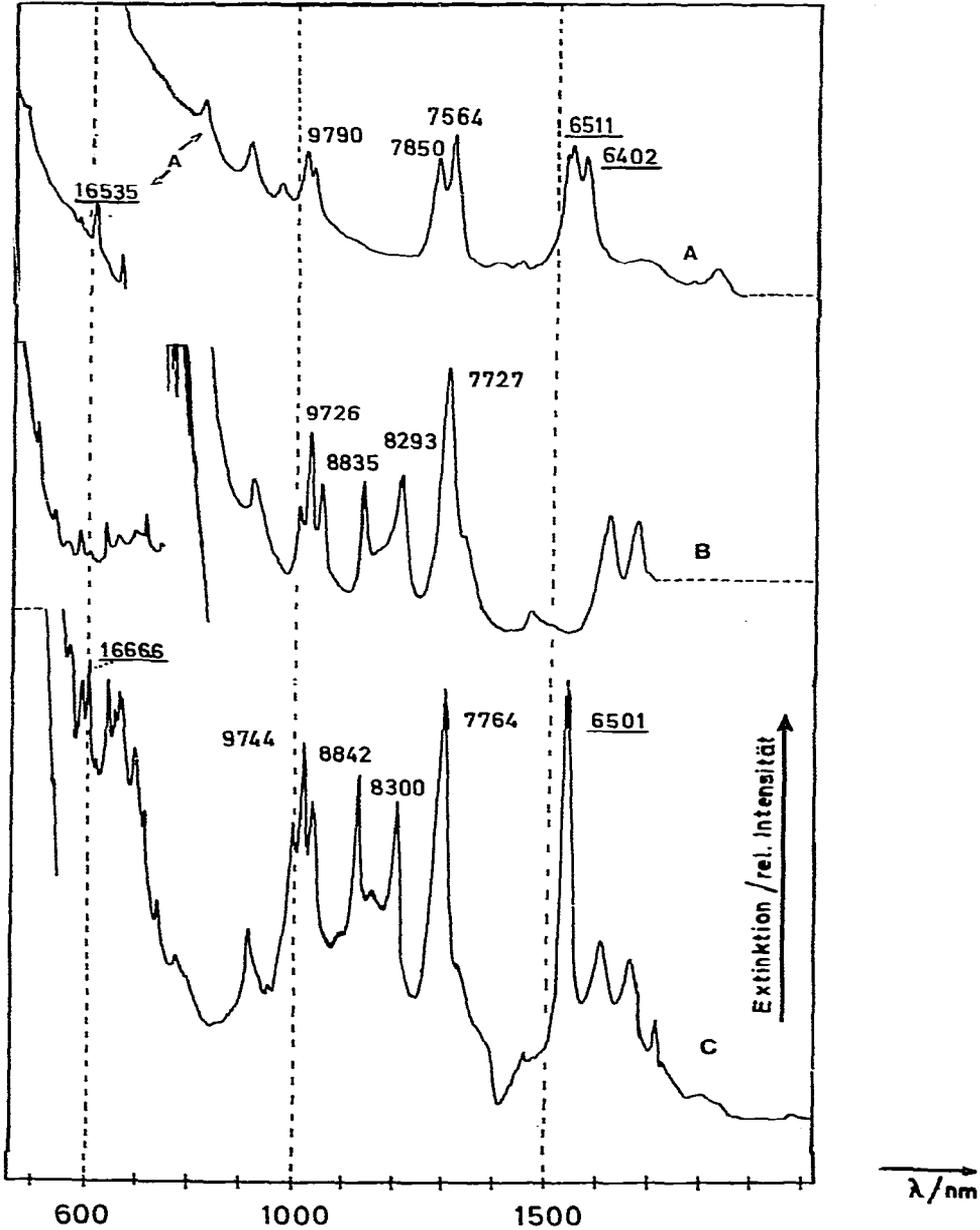


Fig. 1. NIR/VIS-Spektren (2000–600 nm) von A:  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$  (Teflon-Pressling), B:  $\text{Cp}_3\text{UNO}_3$  (THF-Lösung) und C:  $\text{Cp}_3\text{UNO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$  ( $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung). Die in Tab. 2 wiedergegebenen Absorptionen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) sind unterstrichen.

fünffachen molaren Überschuss fällt in ca. 60% Ausbeute ein wiederum grünes Primärprodukt aus, das bei Raumtemperatur auch am Ölpumpenvakuum 1–2 h lang seine grüne Farbe beibehält und ein für *tbp*-Systeme charakteristisches NIR/VIS-Absorptionsspektrum (Teflon-Pressling, vergl. Fig. 1 und Tab. 2) liefert. Die als trockenes Pulver isolierbare grüne Verbindung (C) erweist sich auf Grund ihres IR-Spektrums als H<sub>2</sub>O-haltig, und die Elementaranalysen sind mit der Zusammensetzung [ $\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2$ ] $\text{NO}_3$  optimal vereinbar.

Das anfangs hellgrüne Primärprodukt C neigt nach mehrmaligem Waschen mit Pentan schon am schwachen Vakuum ( $\sim 10^{-2}$  bar) zur Verfärbung nach dunkelgrün; im lebhaften N<sub>2</sub>-Strom verfärbt es sich bald weiter nach braun, und am HV (ca.  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  bar) tritt bereits bei Raumtemperatur sofortige Braunfärbung ein. Nach mehrstündigem Trocknen am HV bei Raumtemperatur erhält man als Endprodukt das von Kanellakopulos et al. bereits auf anderem Wege dargestellte [15] schwarzbraune  $\text{Cp}_3\text{UONO}_2$  (D). Dieses erweist sich als in H<sub>2</sub>O praktisch unlöslich. Das IR-Spektrum (Nujol-Paste, vgl. Fig. 2) belegt die Abwesenheit von H<sub>2</sub>O, und das NIR/VIS-Spektrum zeigt das für *tp*-Systeme charakteristische Aussehen (Fig. 1). Mithin dürfte der  $\text{NO}_3$ -Ligand in D anders als im oligomeren Sn-Organyl  $(\text{CH}_3)_3\text{SnNO}_3$  [18] keine Brückenfunktion zwischen je zwei  $\text{Cp}_3\text{U}$ -Einheiten ausbilden.

Von besonderem Informationsgehalt über den Aufbau der Produkte C und D sind deren IR-Spektren im Bereich der  $\nu(\text{OH})$ - und  $\nu(\text{NO}_2)$ -Absorptionen (Fig. 3 und 4). So zeigt das Spektrum einer vorsichtig bereiteten Nujol-Paste von C ausgeprägte Absorptionen von H-verbrücktem H<sub>2</sub>O (vgl. Tab. 3), jedoch

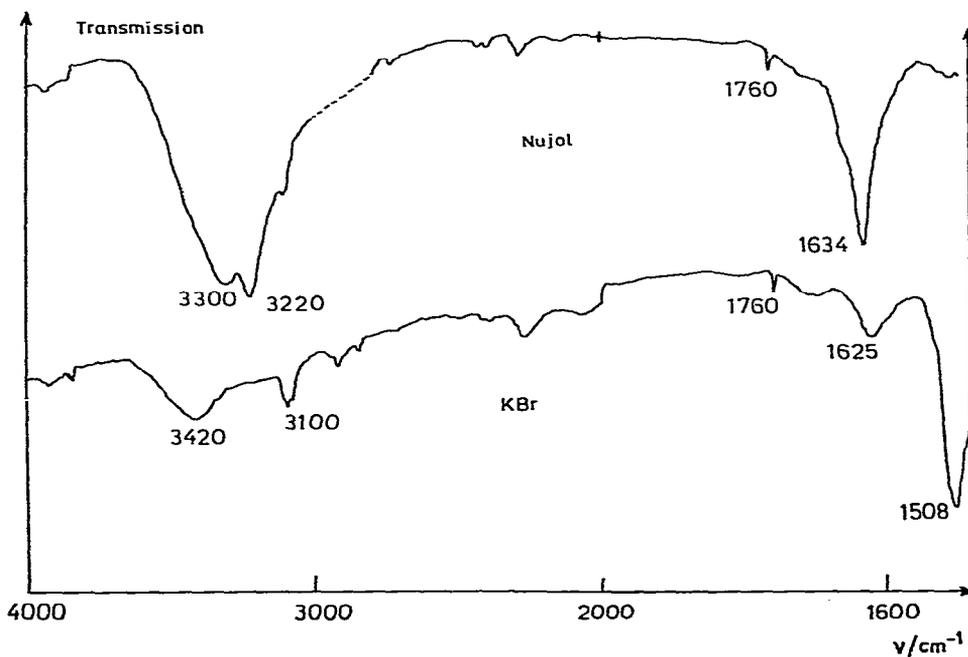


Fig. 2. Einfluss der Probenpräparation (Nujol bzw. KBr) auf das IR-Spektrum von [ $\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2$ ] $\text{NO}_3$  im Bereich der H<sub>2</sub>O-Absorptionen.

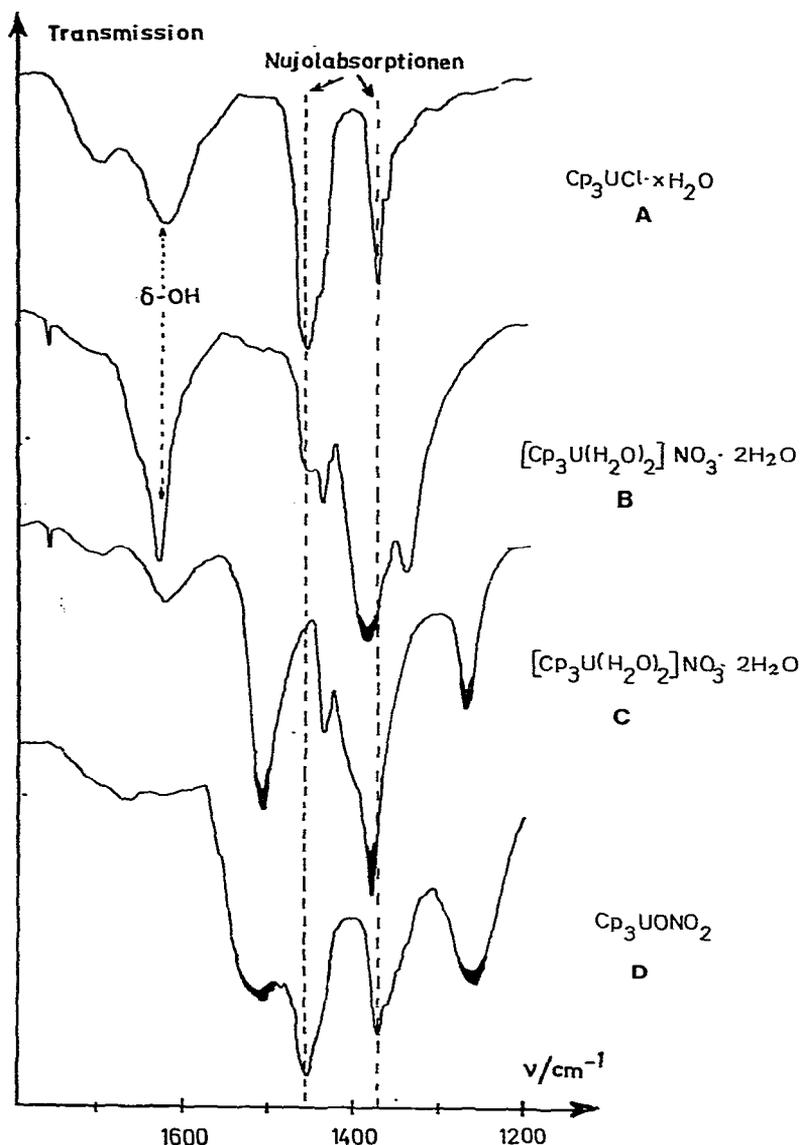


Fig. 3. Gegenüberstellung der IR-Spektren im  $\nu(\text{NO}_2)$ -Bereich von A:  $[\text{Cp}_3\text{UCl} \cdot \text{H}_2\text{O}]$  bzw.  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{Cl}$  (Nujol); B:  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$  (Nujol, grün); C:  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$  (KBr, braun) und D:  $\text{Cp}_3\text{UONO}_2$  (Nujol). Die  $\text{NO}_3$ -Absorptionen sind markiert.

nur eine einzige, für unkoordiniertes ("frei ionisches")  $\text{NO}_3^-$  charakteristische Bande bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  (Tab. 4). Somit kann in C keine der zwei axialen Koordinationsstellen des  $\text{Cp}_3\text{U}^+$ -Kations von Nitrat-O-Atomen besetzt sein, so dass für die grüne Spezies als einzige Alternative die Einbettung quasi-freier, trigonalplanarer  $\text{NO}_3^-$ -Ionen zwischen  $\text{thp}$ -konfigurierte  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]^+$ -Kationen in Frage kommt. KBr-Presslinge von C ergaben demgegenüber stets Spektren, in denen ausser der noch intensiveren  $\nu(\text{NO})$ -Bande bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  bereits zwei weitere, für koordiniertes  $\text{NO}_3$  (lokale Symmetrie:  $C_{2v}$ ) charakteristische

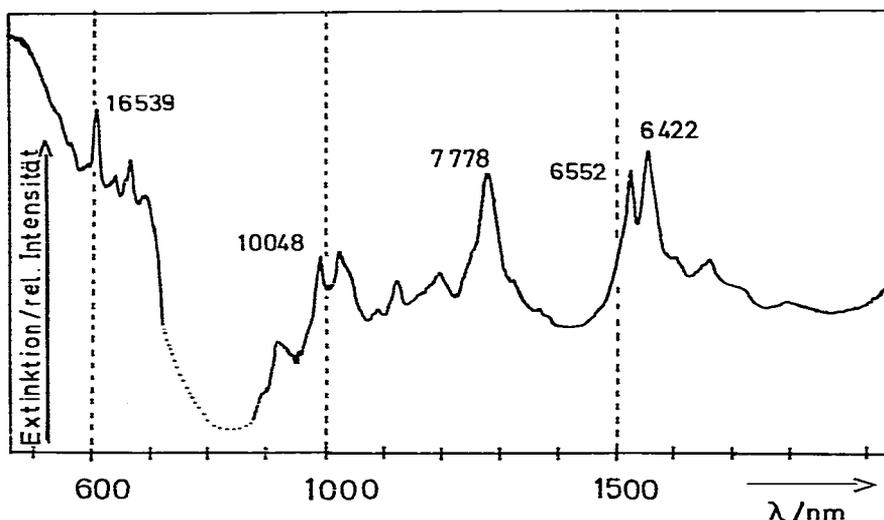


Fig. 4. NIR/VIS-Spektrum des grünen Addukts " $\text{Cp}_3\text{UCl} \cdot \text{NH}_3$ " (Teflon-Pressling) zwischen 600 und 2000 nm.

Absorptionen (bei  $1270$  und  $1508\text{ cm}^{-1}$ ) auftreten. Offenbar vermag das hier verwendete KBr dem  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]^+$ -Kation teilweise  $\text{H}_2\text{O}$  zu entziehen. Bereits stärker am Vakuum entwässerte Proben zeigen auf Kosten der Bande bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  eine weitere Intensitätszunahme des Bandepaares bei  $1270$  und  $1508\text{ cm}^{-1}$ , der eine kontinuierliche Abnahme der relativen Intensität der  $\delta(\text{OH})$ -Bande bei  $1634\text{ cm}^{-1}$  parallel läuft. Die für die Cp-Liganden besonders charakteristischen Absorptionen bei  $798$  und  $1010\text{ cm}^{-1}$  bleiben in ihrer Lage und relativen Intensität unverändert. Bemerkenswert ist, dass KBr-Presslinge des braunen Produkts D unabhängig von der Art seiner Darstellung [16] niemals ganz frei von der für ionisches  $\text{NO}_3^-$  charakteristischen Absorption bei  $1390\text{ cm}^{-1}$  erhalten werden, was auf einen teilweisen Austausch auch von koordiniertem  $\text{NO}_3^-$  durch  $\text{Br}^-$  während des Fliessvorganges des KBr hindeutet [17].

Die Reaktion von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  mit  $\text{KNO}_3$  (1/1) in Acetonitril führt nicht zu dem salzartigen Primärprodukt  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NCCH}_3)_3]\text{NO}_3$ , sondern unmittelbar zum Neutralkomplex  $[\text{Cp}_3\text{UONO}_2 \cdot \text{NCCH}_3]$  (E). Die  $\nu(\text{CN})$ -Schwingung des koordinierten  $\text{CH}_3\text{CN}$  liegt gegenüber freiem  $\text{CH}_3\text{CN}$  ähnlich verschoben wie in den schon bekannten Homologen  $[\text{Cp}_3\text{UX} \cdot \text{NCCH}_3]$  (Tab. 5). Die charakteristischen IR-Absorptionen des  $\text{NO}_3$ -Liganden gleichen denen des  $\text{tp}$ -Systems  $\text{Cp}_3\text{UONO}_2$  (Tab. 4); das optische Spektrum (Tab. 2) lässt allerdings trotz der bräunlich-grünen Farbe keinen Zweifel an einer  $\text{tbp}$ -Koordination in E. Obwohl die  $\nu(\text{NO}_2)$ -Daten strukturelle Details des koordinierten  $\text{NO}_3$ -Liganden nur unvollkommen wiedergeben, sind sämtliche uns vorliegenden spektroskopischen Befunde optimal mit dem Vorliegen von koordinativ-einzähnigem, nicht verbrückendem  $\text{NO}_3$  in C und D vereinbar. Während E am HV bei Raumtemperatur unverändert bleibt, gelingt beim Auflösen in THF die saubere Abspaltung des Acetonitrils unter Bildung von D. D lagert andererseits  $\text{CH}_3\text{CN}$  nicht wieder an.

Die Existenz von E (sowie von  $\text{Cp}_3\text{UNCS} \cdot \text{OH}_2$  [2]) lässt erwarten, dass bei

TABELLE 3  
 IR-ABSORPTIONEN VON KOORDINIERTEM UND/ODER H-VERBRÜCKTEM H<sub>2</sub>O IN VERSCHIEDENEN U<sup>IV</sup>-, Sn<sup>IV</sup>- UND Ti<sup>III</sup>-ORGANYLEN

Verbindung	$\nu(\text{OH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta(\text{OH})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Bemerkung	Lit.
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	3580, 3515, 3465	1655	koord. und "freies" H <sub>2</sub> O	diese Arbeit
$\{\text{Cp}_3\text{UCr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$	3560, 3445	1665, 1645	H <sub>2</sub> O nicht koord.	diese Arbeit
$[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	3520, 3460	1610, 1595	Ti(OH <sub>2</sub> - und ( $\mu$ -H <sub>2</sub> O)Ti <sub>2</sub> -Koord.	[12]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$	3450	1592		[6]
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]_2\text{NO}_3$	3420	1625	<sup>a</sup>	diese Arbeit
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]_2\text{NO}_3$	3300, 3220	1650, 1645, 1634	<sup>b</sup>	diese Arbeit
$[(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	3280	1645	OH <sub>2</sub> ··· O <sub>2</sub> NO-Wechselwirkung <sup>b</sup>	[25]

<sup>a</sup> KBr-Tablette. <sup>b</sup> Nujol-Paste.

TABELLE 4  
 ORGANYL-NITRATE

Verbindung	N—O-Valenzschwingung(en)			Bemerkung	Literatur
$\text{KNO}_3$	1383			$\text{NO}_3^-$ unkoord.	[8]
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3^a$	1390	(1345 <sup>c</sup> )		$\text{NO}_3^-$ unkoord.	diese Arbeit
$[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3^b$	1508	1380	1270	$\text{NO}_3^-$ unkoord. und koord.	diese Arbeit
$\text{Cp}_3\text{UONO}_2^a$	1510		1260	tp-Koord.	diese Arbeit
$\text{Cp}_3\text{UONO}_2^b$	1510	1382	1269		[16]
$\text{Cp}_3\text{UONO}_2 \cdot \text{NCCH}_3$	1515		1272	tbp-Koord.	diese Arbeit
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{ONO}_2)_2$	(1580) 1515		1275		[27]
$[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$	1360			$\text{NO}_3^-$ unkoord.	[26]
$[(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2]_n$	1484		1270	polymer	[26]
$(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2 \cdot \text{py}^d$	1465		1290		[18]
$[(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	1455		1300	polymer	[25]

<sup>a</sup> Nujol-Paste. <sup>b</sup> KBr-Tablette. <sup>c</sup> Absorption erscheint nur für  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$  in Nujol, <sup>d</sup> py = Pyridin.

der Entwässerung von C der definierte, teilentwässerte Komplex  $[\text{Cp}_3\text{UONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$  (F) durchlaufen wird, der vermutlich wegen seiner grossen spektroskopischen Ähnlichkeiten mit C einerseits (NIR/VIS, IR:  $\text{H}_2\text{O}$ -Koordination) sowie E andererseits (IR:  $\text{NO}_3^-$ -Koordination) schwer zu identifizieren ist. Die Verbindung E ist formal mit dem vergleichsweise stabilen, über H-Brückenbindungen oligomerisierten Sn-Organyl  $[(\text{CH}_3)_3\text{SnONO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$  [24] vergleichbar; das C entsprechende Salz  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$  ist in reiner Form nicht bekannt.

### $X = \text{HCOO}$

Versetzt man eine konzentrierte wässrige Lösung von  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  mit Natriumformiat (ca. 1/4), so fällt wieder spontan ein hellgrüner Niederschlag aus, der sich im Gegensatz zur Nitratfällung jedoch nur unter deutlichen Veränderungen

TABELLE 5

$\nu(\text{CN})$ -ABSORPTIONEN UND BENACHBARTE FERMI-RESONANZEN ( $\nu(\text{CC}) + \delta(\text{CH}_3)$ ) VERSCHIEDENER KOMPLEXE VOM TYP  $[\text{Cp}_3\text{UX} \cdot \text{NCCH}_3]$

Verbindung	$\nu(\text{CN})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fermi-Resonanz	Literatur
$\text{CH}_3\text{CN}$	2253.5	2293.0	[2]
$\text{Cp}_3\text{UCl} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2274.0 2250.0 sh	2301.0	[2]
$\text{Cp}_3\text{UNCS} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2268.5	2298.0	[2]
$\text{Cp}_3\text{UNCBH}_3 \cdot \text{NCCH}_3$	2270.0	2296.0	[3]
$\text{Cp}_3\text{UONO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$	2271.3 2250.0 sh	2303.8	diese Arbeit

isolieren lässt. Das trotz vorsichtiger Trocknungsversuche letztlich erhaltene, völlig wasserfreie braune Endprodukt löst sich weder nennenswert in  $\text{H}_2\text{O}$  noch in Toluol oder THF. Sein NIR/VIS-Spektrum (Teflon) weicht mit ungewöhnlich breiten Absorptionen vom sonst üblichen Erscheinungsbild ab; es ähnelt aber, trotz der braunen Farbe des Produkts, mehr dem Spektrum eines  $\text{tpb}$ - als eines  $\text{tp}$ -Systems (Tab. 2). Das IR-Schwingungsspektrum enthält sämtliche für  $\eta^5$ -koordinierte Cp-Liganden charakteristischen Signale. Die Frequenz der  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ -Schwingung des koordinierten  $\text{HCO}_2$ -Liganden liegt mit  $1560\text{ cm}^{-1}$  noch tiefer als für das oligomere  $[(\text{CH}_3)_3\text{SnCO}_2\text{H}]_n$  ( $1580\text{ cm}^{-1}$  [19]) und schliesst somit das Vorliegen von monomerem  $\text{Cp}_3\text{UOCHO}$  aus.

## Diskussion

In der grünen Verbindung  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{NO}_3$  (C) liegt das erste elementar-analytisch und auch IR- sowie NIR/VIS-spektroskopisch abgesicherte Beispiel für ein isolierbares Salz des seit 1956 lediglich ad hoc als in wässriger Lösung existent angenommenen  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]^+$ -Kations vor. Aus den in Tab. 3 zusammengestellten IR-Daten für koordiniertes  $\text{H}_2\text{O}$  geht hervor, dass nicht zuletzt in C Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden und dem quasi-freien  $\text{NO}_3^-$ -Ion ausgebildet und vermutlich auch für die Stabilität von C massgeblich sein dürften. Röntgenographisch sind kürzlich entsprechende Wechselwirkungen zwischen koordiniertem  $\text{H}_2\text{O}$  und "freiem"  $\text{NO}_3^-$  in der Verbindung  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{OH}_2)_2](\text{NO}_3)_2$  nachgewiesen worden [20]. Die durch Fällungsreaktion in  $\text{H}_2\text{O}$  erhältliche grüne Spezies " $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{BPh}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ " [21] bietet naturgemäss weniger günstige Voraussetzungen für Wasserstoffbrückenbindungen als C (vgl. hierzu auch Tab. 3); tatsächlich verliert es sein Koordinationswasser bereits rasch bei Raumtemperatur unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre.

Gegenüber den zwei konkurrierenden Liganden  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{NO}_3^-$  verhält sich das Uranorganyl  $\{\text{Cp}_3\text{U}\}^+$  mithin ähnlich wie das  $\{\text{UO}_2\}^{2+}$ -Ion, welches bekanntlich den anionischen Liganden leicht bevorzugt [22]. Das  $3d$ -Metallorganyl  $\{\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\}^{2+}$  [20] dürfte angesichts seiner vergleichsweise grösseren Affinität zu  $\text{H}_2\text{O}$  eher mit Beispielen aus der Mehrzahl der klassischen  $3d$ -Metallnitrate  $[\text{M}(\text{OH}_2)_n](\text{NO}_3)_m$  vergleichbar sein, während das  $\text{Ti}^{\text{III}}$ -System  $\{\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{III}}\}^+$  [12] möglicherweise einen Übergangstyp repräsentiert.

$\text{Sn}$ -Organyle vom Typ  $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{OH}_2)_2]\text{X}$  weisen offenbar eine noch geringere Stabilität als die entsprechenden U-Organyle  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{OH}_2)_2]\text{X}$  auf. Während z.B. die  $\text{Sn}$ -Verbindung mit  $\text{X} = \text{NO}_3$  noch unbekannt ist, sind auf der anderen Seite zahlreiche homologe Ammin-Komplexe  $[\text{R}_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$  (einschliesslich  $\text{X} = \text{NO}_3$  [23]) beschrieben worden. Eigene Versuche haben ergeben, dass z.B. beim Aufkondensieren von  $\text{NH}_3$  auf festes  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  sofort eine nur wenig konzentrierte, hellgrüne Lösung entsteht. Innerhalb von 1–2 Minuten färbt sich allerdings auch der feste Rückstand von rotbraun nach hellgrün. Aus dieser Suspension lässt sich nach vorsichtigem Abziehen des  $\text{NH}_3$  ein festes grünes Produkt isolieren, in dessen IR-Spektrum für koordiniertes  $\text{NH}_3$  charakteristische Absorptionen auftreten. Die  $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen (3355, 3325) liegen ungefähr zwischen denen von freiem  $\text{NH}_3$  (3414, 3336) und der wohldefinierten Verbindung  $[(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$  (3270, 3150, 3090 [23]). Das NIR/VIS-Spektrum eines unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre präparierten Teflon-Presslings (vgl. Tab. 2) zeigt eindeutig die

Bildung eines  $\text{tbp}$ -Systems an. Da allerdings schon im leichten  $\text{N}_2$ -Strom  $\text{NH}_3$ -Abgabe erfolgt, und im schwachen Vakuum reines  $\text{Cp}_3\text{UCl}$  zurückgebildet wird, lässt sich elementaranalytisch hier nicht schlüssig zwischen den  $\text{tbp}$ -Formen  $[\text{Cp}_3\text{UCl} \cdot \text{NH}_3]$  bzw.  $[\text{Cp}_3\text{U}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  unterscheiden.

### Experimentelles

Sämtliche Operationen erfolgten unter strikter  $\text{N}_2$ -Schutzatmosphäre und Verwendung von frisch absolutierten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln. Die verschiedenen spektroskopischen Untersuchungen wurden an folgenden Gerätetypen vorgenommen: Beckman IR 12 bzw. Perkin-Elmer 325 (IR-Spektren), Cary 17 bzw. Beckman DK-2A (NIR/VIS-Spektren) und Jeol JNM-C-60 HL ( $^1\text{H}$ -NMR). Die Präparation der Teflon-Presslinge (NIR/VIS) geschah in Anlehnung an die Angaben in Ref. 9. Sämtliche Fällungsreaktionen in wässrigem Medium im Sinne von Gl. 2 wurden wie in Ref. 28 und 29 beschrieben durchgeführt.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Zu einer klaren Lösung von 1.60 g (4.5 mmol)  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$  in 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird bei Raumtemperatur unter Rühren eine unmittelbar zuvor bereitete und durch eine G4-Fritte filtrierte Lösung von 2.0 g (4.3 mmol)  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$  in 400 ml  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Der sofort entstandene braune Niederschlag wird auf einer G3-Fritte gesammelt und portionenweise mit ca. 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$  ausgewaschen. Ausbeute nach 2 h Trocknen am HV: 83% (bezogen auf das eingesetzte  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$ ).

Analysen: Gef.: C, 29.16; H, 3.14; N, 9.77; Cr, 6.0; U, 31.0.  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_4\text{CrU}$  (787.7) ber.: C, 28.97; H, 3.20; N, 10.67; Cr, 6.6; U, 30.22%.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ . Erhalten durch weiteres Trocknen (12 h) des obigen Produkts bei  $40^\circ\text{C}$  in ca. 82% Ausbeute.

Analysen: Gef.: C, 30.09; H, 2.80; N, 11.35; Cr, 6.0; U, 32.2.  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{S}_4\text{CrU}$  (751.7) ber.: C, 30.36; H, 2.82; N, 11.18; Cr, 6.90; U, 31.70%.

$[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{U}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{NO}_3$ . Zu einer Lösung von 0.75 g (7.42 mmol)  $\text{KNO}_3$  in ca. 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  wird rasch eine zuvor filtrierte Lösung von 1.52 g (3.40 mmol)  $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UCl}$  in ca. 200 ml  $\text{H}_2\text{O}$  getropft. Der auf einer Fritte gesammelte, hellgrüne Niederschlag wird zweimal mit *n*-Pentan gewaschen und anschliessend am Ölpumpenvakuum getrocknet (1–2 h, keine Farbänderung). Ausbeute 0.76 g = 42% (bei Einsatz von 2.1 g  $\text{KNO}_3$  (20.4 mmol) wurde die Ausbeute auf 60% gesteigert).

Analysen: Gef.: C, 34.02; H, 3.69; N, 2.66; U, 44.63 [30].  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{U}$  (531.0) ber.: C, 33.90; H, 3.58; N, 2.64; U, 44.82%.

$(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{UNO}_3$ . Innerhalb von 4 h wandelt sich die obige Verbindung am HV bei  $50^\circ\text{C}$  vollständig in das dunkelbraune, wasserfreie Produkt um.

Analysen: Gef.: C, 36.76; H, 3.26; N, 2.57.  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{U}$  (495.0) ber.: C, 36.36; H, 3.03; N, 2.83% [30].

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- 1 K.N. Raymond in T.J. Marks und R.D. Fischer (Hrsgb.), *Organometallics of the f-Elements*, D. Reidel Publ. Comp., Dordrecht (Holland), 1979, S. 249; K.N. Raymond und C.W. Eigenbrot, Jr., *Acc. Chem. Res.*, **13** (1980) 276.
- 2 R.D. Fischer, E. Klähne und J. Kopf, *Z. Naturforsch. B.*, **33** (1978) 1393.
- 3 K.W. Bagnall, M.J. Plews, D. Brown, R.D. Fischer, E. Klähne, G.W. Landgraf und G.R. Siemel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, im Erscheinen.
- 4 Vgl. hierzu: J.A. Zubieta und J.J. Zuckerman, *Progr. Inorg. Chem.*, **24** (1978) 251 und dort zitierte Lit.
- 5 R.D. Fischer und G.W. Landgraf, unveröffentlichte Ergebnisse (1975).
- 6 M. Wada und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **4** (1965) 487.
- 7 L.T. Reynolds und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2** (1956) 246.
- 8 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York 1970, Kap. III.
- 9 H. Schmieder, E. Dornberger und B. Kanellakopoulos, *Appl. Spectroscopy*, **24** (1970) 499.
- 10 B. Kanellakopoulos, Habilitationsschrift, Universität Heidelberg 1972, S. 9.
- 11 R.R. Ryan, R.A. Penneman und B. Kanellakopoulos, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97** (1975) 4258 und dort zitierte Lit.
- 12 R.S.P. Coutts, B. Kautzner und P.C. Wailes, *Austr. J. Chem.*, **22** (1969) 1137.
- 13 H.C. Clark und R.J. O'Brien, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 1020.
- 14 H.C. Clark und R.G. Goel, *Inorg. Chem.*, **5** (1966) 998.
- 15 E. Dornberger, R. Klenze und B. Kanellakopoulos, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **14** (1978) 319.
- 16 Wir danken Prof. B. Kanellakopoulos für die Überlassung eines IR-Spektrums von nach Ref. 15 dargestelltem  $\text{Cp}_3\text{UNO}_3$ .
- 17 P.S. Gentile und L.S. Campisi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27** (1965) 2291.
- 18 D. Potts, H.D. Sharma, H.D. Carty und A. Walker, *Inorg. Chem.*, **13** (1974) 1205 und dort zitierte Lit.
- 19 P.S. Simons und W.A.G. Graham, *J. Organometal. Chem.*, **8** (1967) 479.
- 20 H.-P. Klein und U. Thewalt, *Z. anorg. allg. Chem.*, **476** (1981) 62.
- 21 R.D. Fischer und K. Yünlü, unveröffentlichte Ergebnisse.
- 22 J.R. Ferraro und A. Walker, *J. Chem. Phys.*, **45** (1966) 550.
- 23 H.C. Clark, R.J. O'Brien und A.L. Pickard, *J. Organometal. Chem.*, **4** (1965) 43.
- 24 R.E. Drew und F.W.B. Einstein, *Acta Cryst.*, **B28** (1972) 345.
- 25 K. Yasuda und R. Okawara, *J. Organometal. Chem.*, **3** (1965) 76.
- 26 H.C. Clark und R.J. O'Brien, *Inorg. Chem.*, **2** (1963) 740.
- 27 H.-P. Klein und U. Thewalt, *J. Organometal. Chem.*, **206** (1981) 69.
- 28 R.D. Fischer und G.R. Siemel, *Anorg. Allg. Chem.*, **419** (1976) 126.
- 29 R.D. Fischer und G.R. Siemel, *J. Organometal. Chem.*, **156** (1978) 383.
- 30 Elementaranalysen durchgeführt von Fa. Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr.