Zur Natur der blauen Europium-Ammoniaklösung

Das Spektrum der blauen Europiumlösung zeigt außer der erwähnten breiten Bande bis herab zu 350 m μ keine weiteren Banden. Damit ist das Vorliegen von Eu^{3+} -Ionen in der Lösung auszuschließen, denn diese sollten im Gebiet zwischen 490 und 360 m μ charakteristische Banden¹¹ geben. Die für Eu^{2+} -Ionen zu erwartenden Banden¹² liegen erst bei 323 und 315 m μ . Diese Werte gelten zwar nur für die Spektren in wäßrigen Lösungen, doch dürfte der Einfluß der Solvation auf die Bandenlage bei den Seltenen Erden nur gering sein. Man kommt also auf Grund der Absorptionsmessungen zu dem Schluß, daß in den blauen

Lösungen solvatisierte Eu^{2+} -Ionen und Elektronen vorliegen. Damit steht in Übereinstimmung, daß eine Bestimmung des g -Faktors der blauen Lösung aus der Elektronenresonanz zu einem Wert von 2,0, und orientierende magnetische Messungen zu einem Wert von etwa 7 BM führen (Eu^{2+} -Ionen = 7,9 BM). Daß Europiummetall als Eu^{2+} -Ion in Lösung geht, ist in Einklang mit dem eingangs erwähnten erdalkaliähnlichen Charakter dieses Metalls.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie – „Fonds der Chemischen Industrie“ – danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

¹¹ W. PRANTL u. K. SCHEINER, Z. anorg. Chem. **220**, 107 [1934].

¹² F. D. S. BUTEMENT, Trans. Faraday Soc. **44**, 617 [1948].

8-Oxychinolin-Komplexe von Organoblei-Verbindungen

F. HUBER und M. ENDERS

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
(Z. Naturforschg. **20 b**, 601 [1965] eingegangen am 10. April 1965)

In alkoholischen Lösungen von Diphenylblei-Verbindungen und 8-Oxychinolin (I) liegt nach UV-spektroskopischen Untersuchungen von BARBIERI et al.¹ der Chelatkomplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{ox})_2$ (ox = Oxinat) vor. Diesen Komplex

Diesen Komplex $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ (Zers. $> 167^\circ$) und den entsprechenden Dibutylblei-Komplex

konnten wir als gelbe, kristalline Niederschläge isolieren, als wir alkoholische Lösungen von Diphenylblei- bzw. Dibutylbleihalogeniden und I mit Natriumacetat- und Ammoniaklösung versetzten.

Gibt man jedoch nur Wasser zu einer methanolischen Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}_2$ und überschüssigem I, so läßt sich eine gelbe, kristalline Verbindung der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}(\text{ox})$ erhalten; sie kann aus Methanol umkristallisiert werden. Auf gleiche Weise kann aus $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbBr}_2$ der analoge bromidhaltige Komplex gewonnen werden.

Beim Vereinigen einer Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{ac})_2$ (ac = Acetat) in Methanol und einer methanolischen I-Lösung fällt sofort eine gelbe, kristalline Verbindung aus, die die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{ac})(\text{ox})$ aufweist. Die Verbindung löst sich in Methanol, Aceton,

Acetonitril und Tetrachlorkohlenstoff nur sehr wenig. Analoge Verbindungen fallen beim Zusammengeben von methanolischen Lösungen von I und

und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aus.

Ausgehend von Dialkylblei-Verbindungen gelang bisher die Darstellung von $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PbBr}(\text{ox})$ und $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Pb}(\text{ac})(\text{ox})$, deren Eigenschaften den entsprechenden Phenylblei-Verbindungen vergleichbar sind. Analoge Verbindungen scheinen auch mit weiteren Dialkylblei-Verbindungen zu entstehen. Ihre Reindarstellung ist uns aber wegen der Neigung der letzteren zu Zersetzungsreaktionen noch nicht gelungen.

Die erstmals dargestellten Verbindungen des Typs $\text{R}_2\text{PbX}(\text{ox})$:

	Zers. $> [^\circ\text{C}]$
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbCl}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$	187
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PbBr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$	195
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{NO}_3)(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$	228
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$	200
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$	212
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Pb}(\text{ClCH}_2\text{COO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$	204
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{PbBr}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$	110
$(\text{n-C}_4\text{H}_9)_2\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})$	180

entstehen in fast quantitativer Ausbeute. Im IR-Spektrum zeigen sie wie die Chelate des Typs $\text{R}_2\text{Pb}(\text{ox})_2$ die der C–O-Bindung in I-Chelaten zugeschriebene scharfe Bande bei ca. 1100 cm^{-1} . Strukturuntersuchungen, die wir in Angriff genommen haben, sollen nähere Auskunft über die Koordinationszahl des Zentralatoms Blei ergeben.

¹ R. BARBIERI, G. FARAGLIA, M. GIUSTINIANI u. L. RONCUCCI, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 203 [1964].