

A röntgen-fotoelektron-spektroszkópia (ESCA) alkalmazása a koordinációs kémia területén, II.*

Külső szférás koordináció és hidrogénhid-képződés vizsgálata kobalt(III)- és nikkell(II)komplexekben

BURGER KÁLMÁN*, FLUCK EKKEHARD**, BINDER HERBERT** és VÁRHELYI CSABA***

Ismeretes, hogy a fotoelektron-spektroszkópia különböző ágazatai alkalmasak a komplexképződés hatására a központi és a donatoratomok elektronszerkezetében végbemenő változások követésére¹⁻⁵. Előző vizsgálataink során⁶ az ESCA-spektroszkópiát alkalmasnak találtuk olyan kis effektusok mérésére is, mint az antimon $3d_{5/2}$ pályája elektronkötési energiájának megváltozása egy oldószermolekulának az $SbCl_5$ szabad koordinációs helyére történő koordinálódásának hatására.

Célul tűztük ki annak általánosabb vizsgálatát, hogy milyen ismeretek szerezhetők röntgen-fotoelektron-spektroszkópia segítségével az ún. gyenge kémiai kölcsönhatásokról, mint a külső szférás koordináció, hidrogénhid-képződés, szolvatáció stb. Első modellrendszerként a kobalt(III) és nikkell(II) amminkomplexei és egyes kobalt(III)-dioxim vegyes komplexek szolgálták. E komplex kationok külső szférájukban anionokat koordinálnak. A külső koordinációs szférában levő halogenidionok hidrogénhidakkal is kapcsolódnak a belső szférában elhelyezkedő ammónialigandumok nitrogénjéhez.

Infravörösspektroszkópia segítségével megállapítást nyert e hidrogénhidak stabilitási sorrendje⁷. Nem ismeretes azonban e hidrogénhidaknak a belső szféra fém—ligandum kötésének erősségére gyakorolt hatása.

A koordinatív kötések erősségének (kovalenciájának) növekedésével csökken az elektronsűrűség a donatoratomokon és nő a központi atomon. Így a komplex stabilitásának növekedésével az elektronkötési energia a donatoratomok pályáin nő és a központi atom pályáin csökken. (Ez a megállapítás csak olyan rendszerekre érvényes, ahol π -vizontkoordináció nem lép fel vagy alárendelt szerepe van csak.)

* I. közlemény: ⁶.

*Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervet- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

**Stuttgarteri Egyetem Szervetlen-Kémiai Tanszéke.

***Cluj, Babes-Bolyai Egyetem Szervetlen-Kémiai Tanszéke.

¹C. K. Jørgensen and H. Berthou: Photo-Electron Spectra Induced by X-ray of above 600 Non-Metallic Compounds Containing 77 Elements. Kong. Danske Videnskab. Selskab. Matfys. Medd., 38. 15, Copenhagen, 1972.

²G. Kumar, J. Blackburn, R. G. Albridge, W. E. Modderman and M. M. Jones: Inorg. Chem., 11. 296. 1972.

³J. H. Burness, J. G. Dillard and L. T. Taylor: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 9. 825. 1973.

⁴C. K. Jørgensen: Modern Aspects of Ligand-Field Theory. North Holland, Amsterdam, 1971.

⁵K. Burger: Coordination Chemistry: Experimental Methods. Butterworths London, 1973.

⁶K. Burger and E. Fluck: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 10. 171. 1974.

⁷J. Fujita, K. Nakamoto and M. Kobayashi: J. Amer. Chem. Soc., 78. 3295. 1956.

A fenti megfontolások alapján a központi atom és a donatoratom elektronkötési energiáinak különbségei felhasználhatók a központi atom és a ligandumok közötti kölcsönhatás erősségének jellemzésére. A kötési energiák különbségének csökkenése megnövekedett kölcsönhatást jelez.

Ezeknek az energiakülönbségeknek alkalmazása a fenti célra azzal az előnnyel is jár, hogy az ionizáció okozta feltöltődés hatását, amely jelentősen megváltoztathatja a szigetelőanyagok, így a mi komplexek elektronkötési energiáinak abszolút értékét, külső vonatkoztató anyag alkalmazása nélkül korrigálhatjuk.

Ebben a dolgozatban beszámolunk azokról az első eredményekről, amelyekből kitűnik, hogy ha az elektronkötési energiák abszolút értékei helyett a fent leírt energiakülönbségeket használjuk információforrásnak, olyan gyenge kölcsönhatásokról is adatokat nyerhetünk, mint a külső szférás koordináció és hidrogénhid-képződés hatása a komplexek stabilitására.

Kísérleti rész

Az ESCA-vizsgálatokhoz az AEI Scientific Apparatus Limited (Anglia) ES 100 Electron Spectrometer készülékét használtuk. Röntgensugárforrásként az alumínium $K_{21,2}$ 1486,6 eV-os energiájú (kb. 1,0 eV félértékessélességű) sugárzása szolgált.

A vizsgált komplexeket az irodalomban közölt módszerekkel állítottuk elő⁸⁻¹¹. Összetételüket elemanalízissel ellenőriztük, meghatározva a minták fém-, nitrogén- és halogéntartalmát. Az analitikai eredmények az 1. táblázatban láthatók.

A szilárd komplexek ESCA-méréseihez a finoman elporított mintákat egy rézhálóra préseltük, melyet két csavarral illesztettünk a készülék mintatartójának felületére. Az amminkomplexek esetében a mérés alatt a mintákat -50°C -ra hűtöttük, hogy elkerüljük a nagy vákuum okozta esetleges bomlást.

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ esetében a spektrométer vákuumkamrájában a hőbomlás során keletkező $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ -ot is előállítottuk oly módon, hogy a mintát 30 percig $+100^\circ\text{C}$ hőmérsékleten tartottuk. Az ESCA-spektrum felvétele után e vegyületet a berendezésből kivetjük és összetételét elemanalízissel ellenőriztük.

A szolvatáció hatásának vizsgálata céljára az amminkomplexek telített oldatait gyorsfagyasztottuk, és az így nyert jeget vizsgáltuk korábban kidolgozott módszerünkkel⁶. Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy gyorsfagyasztott vizes oldatok esetében csak akkor kaphatunk nagy intenzitású ESCA-színképeket és érhetünk el jó reprodukálhatóságot, ha vékony, sima jégrétegeket készítünk. A fagyasztott mintákat a mérések alatt -180°C hőmérsékleten tartottuk.

⁸L. D. Tschugaeff: Ber., 39. 2692. 1906.

⁹L. Cambi e C. Coriselli: Gazz., 66. 81. 1936.

¹⁰R. Ripan, Cs. Várhelyi és B. Böhm: Studii Univ. Babes-Bolyai Chem., 7. 77. 1962.

¹¹Inorganic Synthesis, McGraw Hill, New York: Vol. I, 186. o.; Vol. II, 217., 219. o.; Vol. III, 194. o.; Vol. V, 185. o.; Vol. VI, 182. o. Vol. IX, 160. o.

1. táblázat

A vizsgált komplexek analitikai adatai
(számított értékek zárójelben)

Komplexek	Fém, %	Halogenid, %	N, %
[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	25,05 (25,33)	30,61 (30,59)	36,21 (36,26)
[Ni(NH ₃) ₆]Br ₂	18,42 (18,30)	49,51 (49,83)	26,20 (26,20)
[Ni(NH ₃) ₆]I ₂	14,20 (14,16)	61,02 (61,20)	20,10 (20,27)
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	21,81 (22,03)	39,71 (39,76)	31,35 (31,42)
[Co(NH ₃) ₆]Br ₃	14,80 (14,70)	59,62 (59,81)	20,71 (20,97)
[Co(NH ₃) ₆]I ₃	10,84 (10,88)	70,80 (70,26)	15,43 (15,51)
[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂	23,70 (23,53)	42,30 (42,47)	28,10 (27,96)
[Co(NH ₃) ₅ Br]Br ₂	15,42 (15,36)	61,98 (62,46)	18,08 (18,25)
[Co(NH ₃) ₃ Cl ₃]	27,45 (27,24)	49,10 (49,15)	19,15 (19,4%)
[Co(dm _g) ₂ (NH ₃) ₂]Cl	16,40 (16,43)	9,92 (9,89)	
[Co(dm _g) ₂ (NH ₃ Cl)]	17,30 (17,25)	10,42 (10,38)	
H[Co(dm _g) ₂ Br ₂]	13,01 (13,10)	35,40 (35,52)	
[Co(dm _g) ₂ (py) ₂]Br	10,95 (11,18)	15,20 (15,16)	
[Co(dm _g) ₂ (p-ph) ₂]Br	9,01 (9,16)	12,50 (12,42)	

dm_g = dimetil-glioximát-ion

py = piridin

p-ph = *para*-fenetidín

Minden egyes minta mérését többször megismételtük. Az energiakülönbségek reprodukálhatósága $\pm 0,1$ eV-nál jobb volt. A táblázatokban található adatok átlagértékek.

Az eredmények és értékelésük

Az amminkomplexek központi atomja és donoratomjai elektronkötési energia különbségeit a 2. táblázatban mutatjuk be. Látható, hogy a külső koordinációs szférában kötött kloridiont tartalmazó komplexek esetében a szilárd komplexekben meghatározott energiakülönbségek lényegesen nagyobbak, mint az analóg bromid- vagy jodidvegyületekben. A gyorsfagyasztott oldatokban mért elektronkötésienergia-különbségek függetlennek bizonyultak az aniontól, de nagyobbak voltak, mint a szilárd minták esetében kapott értékek.

Fujita és munkatársai⁵ infravörös-spektroszkópiái vizsgálatai szerint a hexaamminkomplexek külső szférájában elhelyezkedő halogenidionok hidrogénhidakkal kapcsolódnak a komplex belső szférájában kötött ammóniamolekulák nitrogénjéhez. E hidrogénkötések erőssége a $\text{Cl}^- \gg \text{Br}^- > \text{I}^-$ sorrendben csökken.

A 2. táblázatban levő adatok azt mutatják, hogy a kloridvegyületekben a hidrogénhidak nagyobb erőssége a központi atom- és donoratompályák elektronkötésienergia-különbségeit növelte. Ez kétféle okra vezethető vissza: 1. a bevezetésben tárgyalt megfontolások alapján a fém-nitrogén koordinatív kötések erősségének csökkenésére; 2. a külső szférában elhelyezkedő klorid és a belső szféra ammónialiganduma nitrogénje közötti kölcsönhatásra. Mivel azonban az utóbbi a hidrogénhid kialakulása miatt a nitrogénen az elektronsűrűséget csökkenti, ami a N 1s elektronkötésienergia-növekedése útján a táblázatban megadott

2. táblázat

A központi atom- és donoratom-orbitálok elektronkötési-energia-különbségei szilárd állapotban (ΔI^*) és gyorsfagyasztott oldatokban (ΔI^{**})

Komplexek	$\Delta I^*(\text{Ni } 2p_{3/2} - \text{N } 1s)$	$\Delta I^{**}(\text{Ni } 2p_{3/2} - \text{N } 1s)$
[Ni(NH ₃) ₆]Cl ₂	455,85	456,05
[Ni(NH ₃) ₆]Br ₂	455,15	456,10
[Ni(NH ₃) ₆]I ₂	455,10	456,0
	$\Delta I^*(\text{Co } 2p_{3/2} - \text{N } 1s)$	$\Delta I^{**}(\text{Co } 2p_{3/2} - \text{N } 1s)$
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	381,35	381,65
[Co(NH ₃) ₆]Br ₃	381,05	381,60
[Co(NH ₃) ₆]I ₃	381,1	381,70

ΔI -értékek csökkenését okozza, azok növekedése az 1. ok domináló hatását bizonyítja.

A bromid- és jodidvegyületek esetében kapott adatok a kísérleti hiba határain belül megegyeztek.

Mivel a víz oxigénatomjának donorerőssége (bazicitása) nagyobb a halogenidionokénál, az amminkomplexek vizes oldataiban a komplex kationok külső koordinációs szférájában vízmolekulák helyezkednek el. A gyorsfagyasztott oldatokban mért jelentősen nagyobb elektronkötésienergia-különbségek azt mutatják, hogy a víz oxigénje és az ammónialigandumok nitrogénje közötti hidrogénhidak erősebbek, mint a külső szférában levő klorid és a nitrogén közötti hidrogénhidak.

A 3. táblázat adatai a belső szférában levő ammónialigandumok halogenidionokkal való helyettesítésének hatását mutatják a kobalt és a megmaradt ammóniamolekulák nitrogénje közötti koordinatív kötések erősségére.

Látható, hogy egy ammónia helyettesítése kloridionnal növeli az elektronkötésienergia-kü-

3. táblázat

A Co $2p_{3/2}$ és a N $1s$ orbitálok elektronkötési energiáinak különbsége kobalt(III)-amin-komplexekben

Komplexek	ΔI , eV
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	381,35
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	381,55
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	381,20
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	381,05
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	381,20

lönbségeket, ami a fém—nitrogén kötés erősségének csökkenését jelzi. Ez azzal magyarázható, hogy a halogenidion beépülése következtében a központi atom pozitív töltése és ezzel elektrofil jellege csökken. Meglepő azonban, hogy a spektrométer vákuumkamrájában a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ és $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ hőbontása útján előállított $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ -komplexben a Co—N kötés erőssége nagyobbak tűnik, mint a kiindulási vegyületekben. E kísérleti tény magyarázatához figyelembe kell vennünk, hogy a 3. táblázat ΔI -értékeinek megváltozását nemcsak a Co—N kötés kovalenciájának megváltozása, hanem a klorid koordinációjának a kobalton levő elektronsűrűsége gyakorolt hatása is befolyásolja. Ha a klorid koordinációja jobban növeli az elektronsűrűséget a kobalt(III) központi atomon, mint az ammóniáé, a három ammónialigandum kloriddal történő helyettesítése a kobalt orbitáljainak az elektronkötési energiáját csökkenti, ami a 3. táblázat ΔI -értékeinek csökkenésében jelentkezik.

A 2. és a 3. táblázat azt mutatja, hogyan befolyásolják a külső, illetve belső koordinációs szférában koordinált halogenidionok a központi fématom és a nitrogén donoratomok közötti kölcsönhatást.

A központi fématom és a halogenidionok közötti kölcsönhatás vizsgálata céljából meghatároztuk az aminkomplexekben és egyes kis spinszámú kobalt(III)—dimetil-glioxim vegyes komplexekben, amelyek külső vagy belső szférájukban kötött halogenidionokat tartalmaznak, a klorid $2p_{1/2, 3/2}$ pályáinak és a bromid $3p_{1/2, 3/2}$ és $3d$ pályáinak elektronkötési energiáit. Az eredményeket a 4. és az 5. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy a külső koordinációs szférában elhelyezkedő halo-

4. táblázat

A kobalt $2p_{3/2}$ és klorid $2p_{1/2, 3/2}$ orbitáljai elektronkötési energiáinak különbsége a kloridot belső, ill. külső szférában tartalmazó vegyes komplexeknél

Komplexek	ΔI , eV	Vonal félértékészlessége, eV
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	582,85	2,6
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	582,65	3,1
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	582,4	2,4
$[\text{Co}(\text{dmg})_2(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	583,7	2,9
$[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{NH}_3\text{Cl}]$	581,95	2,9

genidionok kisebb elektronkötési energiái miatt a külső szférában halogenidionokat tartalmazó vegyületeknek a táblázatban megadott energia-különbségei nagyobbak, mint az olyan vegyületeké, melyek közvetlenül a központi atomhoz koordinálódott halogenidiont tartalmaznak. Ez jól egyezik az egyensúlymérések eredményeivel¹², melyek szerint a külső szférás komplexek stabilitása általában jelentősen kisebb, mint a belső szférás komplexeké.

A mérés felbontóképessége nem volt elégséges ahhoz, hogy megkülönböztesse a mind a külső, mind a belső koordinációs szférában halogenideket tartalmazó komplexekben a kétféle halogenidiont. Csupán a nagyobb vonalszélesség jelezte a két különbözőképpen kötött anion jelenlétét.

E vizsgálatok kimutatták, hogy ún. gyenge kémiai kölcsönhatások a belső pályák elektronkötési energiáiban olyan nagy változásokat okozhatnak, amelyek röntgen-fotoelektron-spektroszkópia segítségével észlelhetők.

Összefoglalás

A szerzők a kobalt(III) és nikkell(II) amin-komplexeinek és a Co(III) dimetil-glioxim vegyes komplexeinek szilárd állapotban és megfagyasztott oldatokban végzett ESCA-vizsgálatai segítségével kimutatták a külső koordinációs szférában hidrogénhidakkal kötött, illetve közvetlenül a központi atomon koordinált halogenidionok hatását a központi fématom és nitrogén donoratomok közti koordinatív kötés erősségére.

Javasolták, hogy a fém—ligandum kölcsönhatás erősségének jellemzésére a központi atom

5. táblázat

A Co $2p_{3/2}$ és a Br^- $3p_{1/2}$, $3p_{3/2}$, és $3d$ orbitáljai elektronkötési energiáinak különbsége és a spektrumvonalak félértékészlessége (δ) külső és belső szférás bromidkomplexekben

Komplexek	ΔI (Br $3p_{1/2}$)	δ	ΔI (Br $3p_{3/2}$)	δ	ΔI (Br $3d$)	δ
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$	593,05	2,2	599,85	2,7	712,6	1,9
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$	591,8	2,6	598,6	3,0	710,9	2,3
$\text{H}[\text{Co}(\text{dmg})_2\text{Br}_2]$	591,0		598,4		711,5	
$[\text{Co}(\text{dmg})_2(\text{py})_2]\text{Br}$	591,6		598,75		711,8	
$[\text{Co}(\text{dmg})_2(\text{p-ph})_2]\text{Br}$	592,9		599,4		712,1	

¹² G. L. Sillén and A. E. Martell: Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Chemical Society, London, 1965.

és a donoratomok pályáinak elektronkötési energiái közti különbséget alkalmazzák (olyan rendszerekben, ahol π -viszontkoordináció nem lép fel).

A vizsgálatok adatokat szolgáltatottak a külső szférában elhelyezkedő halogenidionok és a komplex kation közti kölcsönhatásról is.

X-Ray-photoelectron spectroscopy (ESCA) investigations in coordination chemistry. II. The study of outer sphere coordination and hydrogen bridge formation in cobalt(III) and nickel(II) complexes. K. Burger, E. Fluck, H. Binder and Cs. Várhelyi

ESCA investigation on cobalt(III) and nickel(II) ammine complexes and cobalt(III) dimethylglyoxime mixed complexes in the solid state and in quick-frozen solutions have revealed

the effect of halide ions bound by hydrogen bridges in the outer coordination sphere, and coordinated directly to the central atom, on the strength of the coordinate bond between the metal atom and the nitrogen donor atoms.

It is suggested that the difference between the electron binding energies in the orbitals of the central atom and in those of the donor atoms could be used for indicating the strength of metal-ligand interaction, in systems where π -back bonding is absent.

The investigations also afford information on the interaction of halide ions in the outer sphere with the complex cation.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1974. I. 9.

A röntgen-fotoelektron-spektroszkópia (ESCA) alkalmazása a koordinációs kémia területén, III.*

A komplexképződés hatása az elektronkötési energiákra bisz(dimetil-glioximáto)—kobalt(III) vegyes komplexekben

BURGER KÁLMÁN*, FLUCK EKKEHARD**, VÁRHELYI CSABA***, BINDER HERBERT** és SPEYER ILONA**

Különböző komplexrendszerek röntgen-fotoelektron-spektroszkópiái vizsgálata értékes információkat szolgáltatott a rendszerek elektron-szerkezetére, illetve annak változásaira vonatkozólag¹⁻⁴. Legutóbbi munkáink során^{5, 6} bemutattuk, hogy az ún. „gyenge kölcsönhatások”, mint a szolvatáció, hidrogénhid-képződés vagy a külső szférába történő koordináció olyan változásokat okoz az e kölcsönhatásokban részt vevő atomok elektronkötési energiáiban, hogy az a röntgen-fotoelektron-spektroszkópia (ESCA) segítségével vizsgálható.

Jelen munka célkitűzése egy nagyobb szisztematikusan összeállított komplex sorozat tanulmányozása azzal a céllal, hogy bemutassuk, mi-

lyen további koordinációs kémiai információk várhatók ettől az új módszertől. Modellrendszerként a több kutató csoport által részletesen vizsgált bisz(dimetil-glioximáto)-kobalt(III) vegyes komplexeket választottuk⁷.

Ismeretes, hogy a dimetil-glioxim átmeneti-fém-ionokkal nagy stabilitású négyzetes planáris szimmetriájú komplex vegyületeket képez. A két dioximligandum nemcsak a fémen keresztül koordinatív kötésekkel kapcsolódik, hanem közvetlenül hidrogénhidakon keresztül is. E szerkezet lehetetlenné teszi egy harmadik kétfogú ligandum koordinációját a központi atomhoz. A négyzetes planáris törzskomplexek z tengelyük irányában viszont két egyfogú ligandum (pl. hidroxid-, halogenid- vagy pszeudohalogenidion, nitrogénbázis stb.) koordinációjára képesek^{8, 9}. Kivételt képez a nikkellkomplex. E vegyes komplex képződését előző munkáink során oldószerek donorerősségének vizsgálatára is hasznosítottuk¹⁰.

A diamágneses kis spinszámú kobalt(III)—dioxim komplexek inerteek, ami egyensúlyi stabilitási állandójuk meghatározását megnehezíti. A koordinatív kötések vegyértékrezgéseinek asszignálása ezekben a rendszerekben ugyancsak problematikus, ami megakadályozza, hogy infravörös-

* II. közlemény: Burger K., Fluck E., Binder H., és Várhelyi Cs.: Magy. Kém. Folyóirat, 80. 277. 1974.

** Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

*** Stuttgart, Stuttgarteri Egyetem Szervetlen-Kémiai Tanszéke.

Cluj, Babes Bolyai Egyetem Kémiai Tanszéke.

¹ C. K. Jørgensen and H. Berthou: Photo-electron spectra induced by X-rays of above 600 non-metallic compounds containing 77 elements. Kong. Danske Vid. Selsk. Mat.-fys. Medd. 38. 15. 1972. København.

² C. K. Jørgensen: Chimia, 25. 213. 1971.

³ C. K. Jørgensen: Modern Aspects of Ligand Field Theory. North Holland, Amsterdam, 1971.

⁴ D. W. Turner: „Molecular Photoelectron Spectroscopy” in H. A. D. Hill and P. Day (Eds) Physical methods in Advanced Inorganic Chemistry. Wiley, London, 1968.

⁵ K. Burger and E. Fluck: Inorg. Nucl. Chem. Letters, 10. 171. 1974.

⁶ K. Burger, E. Fluck, H. Binder and Cs. Várhelyi: J. Inorg. Nucl. Chem., megjelenés alatt.

⁷ K. Burger: Coordination Chemistry: Experimental Methods. Butterworths, London, 1973.

⁸ K. Burger and I. Ruff: Talanta, 10. 329. 1963.

⁹ K. Burger and B. Pintér: J. Inorg. Nucl. Chem., 29. 1717. 1967.

¹⁰ K. Burger, B. Zelei, G. Szánthó-Horváth and Tran Thi Binh: J. Inorg. Nucl. Chem. 33. 2573. 1971.