

# Gegenseitiger Einfluß der Liganden und spontane Redoxvorgänge in Komplexen von Eisen(II) und Eisen(III) in Azeton und Methanol. I.

E. HORVÁTH, J. ŠIMA, L. JURÍK und J. GAŽO

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

Eingegangen am 11. Juni 1975

Untersucht wurden spontane Redoxvorgänge in den Systemen Fe(III)—Cl<sup>-</sup>—Azeton—Methanol und Fe(II)—Cl<sup>-</sup>—Azeton—Methanol. In Azetonlösungen von FeCl<sub>3</sub>, die noch eine weitere Komponente wie Methanol, Wasser u. a. m. enthalten, tritt spontane Reduktion des zentralen Atoms Fe(III) zu Fe(II) ein, bei gleichzeitiger Oxidation eines der Liganden, wahrscheinlich des Chloroliganden. In Azetonlösungen von FeCl<sub>2</sub> kommt es zur spontanen Oxidation des zentralen Atoms Fe(II) zu Fe(III) wobei das Azeton reduziert wird. Diese Oxidation tritt nur dann ein, wenn in der Koordinationssphäre auch Chloroliganden anwesend sind. In Übereinstimmung mit den Vorstellungen vom gegenseitigen Ligandeneinfluß über das zentrale Atom, der das Redoxverhalten des Komplexes bedingt, das mit der Zusammensetzung und der Struktur der Koordinationssphäre in Zusammenhang gebracht wird, wurde ein Mechanismus für jeden der beiden Vorgänge vorgeschlagen.

The paper deals with the spontaneous redox processes in the systems Fe(III)—Cl<sup>-</sup>—acetone—methanol, and Fe(II)—Cl<sup>-</sup>—acetone—methanol. It has been found that in acetone solutions of FeCl<sub>3</sub>, containing still another component as methanol, water *etc.*, a spontaneous reduction of the central atom Fe(III) to Fe(II) takes place, while at the same time one of the ligands, probably chloroligand undergoes oxidation. In acetone solutions of FeCl<sub>2</sub> a spontaneous oxidation of the central atom Fe(II) to Fe(III) takes place, while the acetone undergoes reduction. Such an oxidation of Fe(II) takes place only then, when also chloroligands are present in the coordination sphere. In agreement with the conception of the mutual influence of ligands through the central atom, which conditions the redox behaviour of the complex brought into correlation of the composition and the structure of the coordination sphere, a mechanism is suggested for both processes.

Исследовались, самопроизвольно протекающие, окислительно-восстановительные процессы в системах с компонентами Fe(III)—Cl<sup>-</sup>—ацетон—метилловый спирт и Fe(II)—Cl<sup>-</sup>—ацетон—метилловый спирт. Было найдено, что в ацетоновых растворах FeCl<sub>3</sub>, в присутствии метилового спирта, воды и т. п. происходит самопроизвольное восстановление центрального атома Fe(III) до Fe(II) и окисление одного из лигандов, по всей вероятности, хлор-иона. В ацетоновых растворах FeCl<sub>2</sub> происходит самопроизвольное окисление центрального атома Fe(II) до Fe(III) при одновременном восстановлении ацетона. Окисление Fe(II) происходит только в том случае, если в координационной сфере находится и хлор как лиганд. Предложен механизм обоих процессов согласно представлениям о взаимном влиянии лигандов через центральный атом, обуславливающий окислительно-восстановительные свойства комплекса, которые тесно связаны с составом и структурой координационной сферы.

Bis jetzt wurden mehrere Arbeiten veröffentlicht, die sich für Kupfer(II)-komplexe mit den Folgen des gegenseitigen Ligandeneinflusses auf ihre Eigenschaften beschäftigten. In diesen wurde festgestellt, daß bei einer bestimmten Zusammensetzung der Koordinationssphäre gewisse Redoxveränderungen auftreten, bei denen das zentrale Atom reduziert und eines der Liganden oxidiert wird [1, 2]. Eine qualitative Erläuterung dieser Erscheinung, nach der die Redoxveränderungen in Kupfer(II)-komplexen eine Folge der unterschiedlichen Tendenz sind,  $\sigma$ -Bindungen und dative  $\pi$ -Bindungen mit dem zentralen Atom zu bilden, wurde in Arbeit [3] gegeben.

Der gegenseitige Ligandeneinfluß, wenn er als Interaktion der Elektronensysteme der Komponenten der Koordinationssphäre von Komplexen verstanden wird, muß bei jeder beliebigen Kombination von zentralen Atomen und Liganden existieren. Obwohl die Folgen des gegenseitigen Ligandeneinflusses nicht immer leicht zu erfassen sind und das Phänomen dieses Einflusses bis jetzt noch nicht quantitativ ausgedrückt wird, kann allgemein behauptet werden, daß er bei allen Komplexen in Erscheinung tritt.

Schon aus der älteren Literatur ist bekannt, daß in Azetonlösungen von Chloroeisen(II)- und Chloroeisen(III)-komplexen Redoxveränderungen auftreten. Die Lösungen von  $\text{FeCl}_2$  in reinem Azeton [4] oder bei Überschuß von  $\text{Cl}^-$ -Anionen [5] sind Redoxvorgängen gegenüber beständig. Kommt jedoch Methanol, Wasser eventuell eine andere Komponente im System vor, wird die Reduktion von Fe(III) zu Fe(II) beobachtet [5].

Nach Auflösung von wasserfreiem  $\text{FeCl}_2$  in Azeton hingegen, können im System immer auch beträchtliche Mengen von Fe(III)-Ionen nachgewiesen werden [5].

Von diesen experimentellen Tatsachen ausgehend, befaßten wir uns in der vorliegenden Arbeit mit der Erscheinung des gegenseitigen Ligandeneinflusses bei Chlorokomplexen von Fe(II) und Fe(III) in Azeton und Methanol, bzw. in der Mischung dieser Lösungsmittel. Zweck dieser Arbeit war festzustellen, ob auch in diesen Komplexen die Folgen des gegenseitigen Ligandeneinflusses in Erscheinung treten und welche spezifische Wirkung der Einfluß auf die Redox Eigenschaften dieser Komplexe zeigt, im Vergleich zu jener, die bei Kupfer(II)-komplexen beobachtet wurden.

## Experimenteller Teil

### *Chemikalien*

Azeton p. a. (Lachema, Brno) wurde mit  $\text{KMnO}_4$  gereinigt [6], destilliert, mit Nalsit Molekularsieben getrocknet [7] und rektifiziert. Methanol p. a. (Lachema, Brno) wurde wie in Arbeit [8] gereinigt. Das wasserfreie Eisen(III)-chlorid wurde durch Chloration von Eisen und Sublimierung von  $\text{FeCl}_3$  im Chlorstrom bereitet [9]. Das wasserfreie Eisen(II)-chlorid wurde durch Reduktion des wasserfreien Eisen(III)-chlorids im Wasserstoffstrom gewonnen [9]. Die übrigen verwendeten Chemikalien waren p. a. (Lachema, Brno).

### *Apparatur*

Für die Messungen wurden folgende Apparate verwendet: Ein Spektralphotometer Specord UV VIS (Zeiss, Jena),  $50\,000\text{--}12\,500\text{ cm}^{-1}$ . Ein Spektralphotometer SF-10 (UdSSR Provenienz),  $25\,000\text{--}13\,300\text{ cm}^{-1}$ . Ein Gaschromatograph Hewlett—Packard, Typ 5750, eine Füllkörperkolonne UCCW-985 auf Chromosorb W, Körnung 80—100 mesh, Länge der Kolonne 180 cm, innerer Durchmesser 2,2 mm, Temperaturprogramm 50—250°C. Trägergas war Stickstoff mit einem Durchfluß von 25  $\text{cm}^3/\text{Min}$ ; Flammen-Ionisationsdetektor; Derivatograph (MOM, Budapest), System F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey.

## Analysen der Systeme

Die Konzentration von Fe wurde elektroanalytisch [10], die der  $\text{Cl}^-$ -Ionen potentiometrisch [11], das Wasser in  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  mittels thermischer Gewichtsanalyse bestimmt; das Pinakol wurde nach seiner Überführung auf Pinakolin mittels Gaschromatographie identifiziert [12].

### Resultate

Nach graphischer Zerlegung der Absorptionskurve wurden im Absorptionsspektrum von  $\text{FeCl}_3$  in Methanol [13] folgende Lagen der Maxima festgestellt und die ihnen entsprechenden molaren Absorptionskoeffizienten bestimmt (Abb. 1 und Tabelle 1).

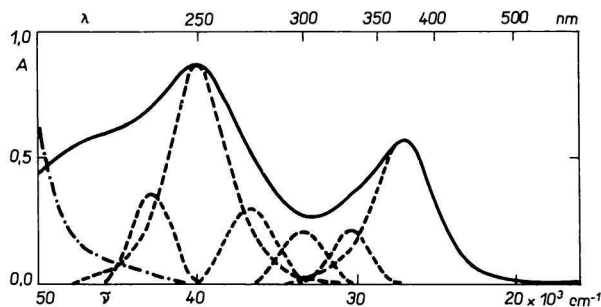


Abb. 1. Absorptionsspektrum des Systems  $\text{FeCl}_3$ —Methanol.

Vorschlag für eine graphische Zerlegung des Spektrums.

$c(\text{FeCl}_3) = 7 \cdot 10^{-4}$  M, Küvette 0,2 cm,  $t$  20°C, Specord UV VIS.

Nach Zugabe von  $\text{LiCl}$ , bei einem Überschuß an Chloridionen, nähern sich die Absorbanzintensitäten dem Maximalwert, der jedoch nicht einmal bei dem Verhältnis von  $[\text{Cl}^-]:[\text{FeCl}_3] = 70:1$  erreicht wurde. Die Lagen der Maxima der Absorptionsbanden bei 369 und 250 nm werden in Richtung des Grenzwertes von 363 nm, bzw. 244 nm verschoben und die entsprechenden Werte der molaren Absorptionskoeffizienten stiegen auf 4850 bzw. 7850  $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  gegenüber den in Tabelle 1 angegebenen Werten.

Die Chlorokomplexe von  $\text{Fe(II)}$  in Methanol absorbieren im untersuchten Gebiet des Spektrums kein Licht.

Die Spektren der Systeme  $\text{FeCl}_3$ —Azeton, bzw.  $\text{FeCl}_3$ — $\text{LiCl}$ —Azeton wurden erst ab 330 nm aufgenommen, da das Azeton bei niedrigeren Wellenlängen Licht stark absorbiert. Im untersuchten Gebiet des Spektrums wird eine ausgeprägte Absorptionsbande beobachtet; das Maximum ist bei

Tabelle 1

Die Lagen der Maxima und die Werte der molaren Absorptionskoeffizienten der Absorptionsbanden der Lösung von  $\text{FeCl}_3$  in Methanol, nach graphischer Zerlegung des Spektrums

$\lambda$ , nm	369	330	302	274	250	233
$\epsilon$ , $\text{dm}^3 \text{ml}^{-1} \text{cm}^{-1}$	4100	1500	1500	2140	6200	2500

363 nm mit dem Wert von  $\epsilon = 5550 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . In der Konzentrationsspanne von  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3} \text{ M-FeCl}_3$  in Azeton gilt das Lambert—Beersche Gesetz. Im sichtbaren Teil des Spektrums absorbiert eine frisch bereitete Lösung von  $\text{FeCl}_3$  in Azeton nur sehr schwach.

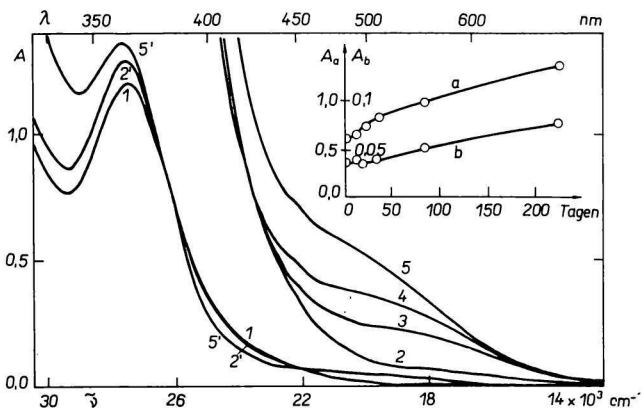


Abb. 2. Die Abhängigkeit des Verlaufes der Absorptionskurven von der Zeit, im System  $\text{FeCl}_3$ —Azeton.

1. Frisch bereitete Lösung,  $d$  (Küvette) 0,2 cm; 2. nach 12 Tagen,  $d$  0,2 cm; 2' nach 12 Tagen,  $d$  1 cm; 3. nach 34 Tagen,  $d$  1 cm; 4. nach 84 Tagen,  $d$  1 cm; 5. nach 220 Tagen,  $d$  1 cm; 5' nach 220 Tagen,  $d$  0,1 cm.

a) 363 nm; b) 448 nm.

$c(\text{FeCl}_3) = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $t$  20°C, Specord UV VIS.

In Anwesenheit von Chloridionen in frisch bereiteten Lösungen von  $\text{FeCl}_3$  in Azeton erhöht sich die Absorbanz bei 363 nm und bei dem Verhältnis von  $[\text{FeCl}_3] : [\text{LiCl}] = 1 : 1$  erreicht sie konstanten Wert. Die ursprünglich schwache Absorption der Lösung von  $\text{FeCl}_3$  in Azeton im Gebiet von 420—700 nm sinkt wohl noch nach Zugabe von LiCl, doch relativ erhöht sich der Wert der Absorbanz im Bereich des Maximums, d. h. im Gebiet von 448 nm und 530—540 nm. Für die Wellenlänge von 448 nm gilt das Lambert—Beersche Gesetz.

Die Systeme  $\text{FeCl}_3$ —LiCl—Azeton ändern ihre spektralen Eigenschaften nicht einmal nach längerer Zeit.

Die ursprünglichen spektralen Eigenschaften der Lösungen von  $\text{FeCl}_3$  in Azeton zeigen nach einigen

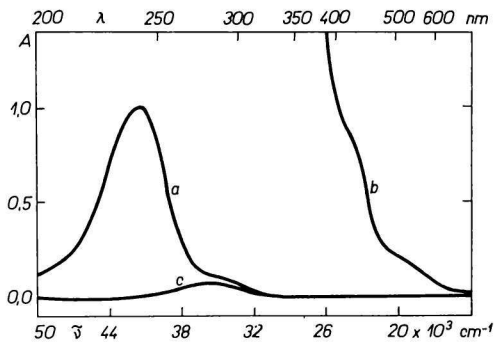


Abb. 3. Absorptionsspektrum des Systems Na—Azeton.

a) 0,5  $\text{cm}^3$  des Systems + 100  $\text{cm}^3$  Methanol;

b) System; c) 0,5  $\text{cm}^3$  Azeton + 100  $\text{cm}^3$  Methanol.

Küvette 0,5 cm,  $t$  20°C, Specord UV VIS.

Tagen eine Änderung: Die Absorbanz im Gebiet von 363 nm wächst, wobei die Lage des Maximums der Bande zu den kürzeren Wellenlängen hin verschoben wird. Gleichzeitig wächst die Absorbanz im sichtbaren Bereich des Spektrums (Abb. 2).

Ähnliche spektrale Eigenschaften, wie sie ältere  $\text{FeCl}_3$ -Lösungen in Azeton aufweisen, zeigen auch die Systeme  $\text{FeCl}_2$ -Azeton. Eine Azetonlösung von  $\text{FeCl}_2$  kann praktisch nicht dargestellt werden, da das  $\text{Fe(II)}$  in diesem System durch Azeton und Sauerstoff schnell zu  $\text{Fe(III)}$  oxidiert wird. Ein Überschuß an Chloridionen in den Systemen  $\text{FeCl}_2$ - $\text{LiCl}$ -Azeton bewirkt ein Verlangsamen der Oxidationsgeschwindigkeit von  $\text{Fe(II)}$ .

In den Systemen  $\text{FeCl}_2$ -Azeton und  $\text{FeCl}_3$ -Azeton wurden einige Produkte der Redoxvorgänge identifiziert. Bei den Systemen  $\text{FeCl}_2$ -Azeton wurde die Bildung von  $\text{Fe(III)}$  spektrophotometrisch und mittels chemischer Methoden beobachtet. Als Reduktionsprodukt wurde mit Hilfe von Gaschromatographie Pinakol, nach seiner Überführung zu Pinakolin, identifiziert [12].

Aus dem System  $\text{FeCl}_3$ -Azeton mit der Konzentration  $c(\text{FeCl}_3) = 0,1 \text{ M}$ , wurden nach einer gewissen Zeit kleine Kristalle von  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  isoliert. Das Oxidationsprodukt wurde bis nun nicht identifiziert.

Da in Systemen  $\text{FeCl}_2$ -Azeton als eines der Produkte Pinakol identifiziert wurde, wurden auch die spektrophotometrischen Eigenschaften der Systeme  $\text{Na}$ -Azeton untersucht, in denen das Pinakolanion durch Rekombination der Anionradikale des Azetons entsteht. Das Pinakolanion (Anionradikal von Azeton) hat Absorptionsbande, deren Maxima im Bereich von 241 nm und 440 bis 450 nm zu finden sind. Die Bande mit dem Maximum im Bereich von 272 nm gehört dem Azeton (Abb. 3).

Um den Mechanismus des Redoxprozesses und die Funktion des Chloroliganden zu überprüfen und zu bestätigen, wurde experimentell festgestellt, daß das Azeton in Abwesenheit von Chloridionen im System  $\text{Fe(II)}-\text{NO}_3$ -Azeton nicht oxidierend auf das  $\text{Fe(II)}$  wirkt [14].

## Diskussion

Auf Grund der experimentellen Ergebnisse können die Systeme der Chlorokomplexe von  $\text{Fe(II)}$  und  $\text{Fe(III)}$  folgend charakterisiert werden: Die Methanollösungen von  $\text{Fe(III)}$ -chlorokomplexen sind Redoxvorgängen gegenüber relativ beständig. In den angeführten Konzentrationsspannen wurde die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes festgestellt.

In den Systemen  $\text{FeCl}_3$ - $\text{LiCl}$ -Methanol wurde das Maximum der Lichtabsorption durch die Erhöhung der Konzentration der  $\text{Cl}^-$ -Ionen von 369 zu 363 nm verschoben. In Azetonlösungen hat sich die Lage des Maximums der Absorptionsbande durch eine Erhöhung der Konzentration von  $\text{Cl}^-$ -Ionen nicht verändert. Die Banden mit den Maxima bei den angeführten Wellenlängen sind den Übergängen der Elektronenübertragung in Richtung  $\text{Cl} \rightarrow \text{Fe}$  zugeordnet [15].

Die Verschiebung der Lagen der Maxima der Absorptionsbanden in den Systemen  $\text{FeCl}_3$ - $\text{LiCl}$ -Methanol kann analog wie in Arbeit [16] erklärt werden, nämlich auf Grund der Intensitäten und der Lagen der Maxima der Absorptionsbanden (Abb. 1). Die Absorptionsbanden höher Intensität können den Elektronenübergängen zugeordnet werden, die auf den  $\sigma$ -Orbitalen der Chloroliganden lokalisiert sind und auf die Orbitale  $d_{x^2-y^2}$ , bzw.  $d_{z^2}$  des zentralen Atoms führen; die Banden mit geringerer Intensität gehören zu den Übergängen von den  $\pi$ -Orbitalen der Chloroliganden auf die angegebenen Orbitale des zentralen Atoms, mit der Koordinationszahl 6. Durch Erhöhung der Konzentration der  $\text{Cl}^-$ -Ionen im System wird eine Änderung der Komplexsymmetrie durch Bildung von  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Anionen bewirkt, sowie der Übergang der Elektronen auf die diagonalen Orbitale des zentralen Atoms, wofür auch die Zahl der Absorptionsbanden (Abb. 1) spricht. Im

Azeton, schon bei Verhältnissen von  $[\text{Cl}^-]:[\text{Fe(III)}]$ , die kaum größer sind als 4:1, dominieren im System Komplexionen  $[\text{FeCl}_4]^-$ , so daß eine Verschiebung der Lage der Maxima der Absorptionsbanden mit den benützten Apparaten nicht registrierbar ist; die übrigen Banden sind zufolge der Absorptionseigenschaften des Azetons überdeckt.

Die Absorptionsbanden der Azetonlösungen von  $\text{FeCl}_3$  mit den Maxima im Bereich von 448 nm und 530 bis 540 nm, können, mit Rücksicht auf die Werte der molaren Absorptionskoeffizienten und in Übereinstimmung mit der Literatur [15], den Übergängen des Ligandenfeldes, wahrscheinlich  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$  und  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$  zugeordnet werden.

Die Veränderungen der spektralen Eigenschaften der Lösungen von  $\text{FeCl}_3$  in Azeton mit der Zeit können mit der Anwesenheit von Anionenradikalen des Azetons in den Systemen, die durch Redoxreaktionen von  $\text{Fe(II)}$ -chlorokomplexen mit Azeton entstanden sind, erklärt werden.

Wie bekannt ist, sind die Lösungen von  $\text{FeCl}_3$  in reinem Azeton oder in einem Überschuß von  $\text{Cl}^-$ -Ionen im System, Redoxveränderungen gegenüber genügend beständig.

Laut Arbeit [4] sind Azetonlösungen von  $\text{FeCl}_3$ , die Methanol enthalten, photosensitiv. Wir stellten fest, daß in diesen Systemen, sowie in solchen, die z. B. Wasser enthalten, spontane Redoxvorgänge auch im Dunkeln stattfinden. Auf Grund dieser experimentellen Ergebnisse kann gefolgert werden, daß Redoxvorgängen solche Komplexe unterliegen, deren Koordinationssphäre außer Chloroliganden auch Azeton und eine weitere Komponente als Liganden aufweist.

Mit Rücksicht auf das Elektronensystem von Azeton, kann diesem — ähnlich wie dies in der Koordinationssphäre von Chlorokupfer(II)-komplexen ist [3] —  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit zugeschrieben werden. Es kann diskutabel sein, ob eine solche Bindung auch mit dem zentralen Atom  $\text{Fe(III)}$  zustande kommt. Die bisherigen experimentellen Daten lassen noch keine Schlußfolgerungen zu über den Charakter des Einflusses der dritten Komponente in der Koordinationssphäre, d. h., eines Moleküls Wasser, Methanol, event. eines anderen Alkohols als Ligand, auf den Mechanismus des Redoxvorganges. Man kann jedoch sagen, daß spontane Redoxvorgänge in Komplexen auftreten, deren Koordinationssphäre die angegebene Zusammensetzung aufweist. In Übereinstimmung mit dieser Folgerung kann die genügende Beständigkeit des Anions  $[\text{FeCl}_4]^-$  gegenüber den spontanen Redoxveränderungen erklärt werden.

Zum Unterschied von den Systemen von Chlorokupfer(II)-komplexen in Azeton [2], haben wir vorläufig keine Beweise für die Chlorationswirkung von  $\text{FeCl}_3$ , bzw. für die Oxidation von  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{Cl}$  in den Systemen, die hier untersucht werden.

Auf Grund der identifizierten Produkte der Redoxprozesse, die in den Systemen  $\text{FeCl}_3$ -Azeton und  $\text{FeCl}_2$ -Azeton stattfinden, kann für diese Vorgänge folgender Mechanismus vorgeschlagen werden:

a) Reduktion von  $\text{Fe(III)}$  zu  $\text{Fe(II)}$  als Folge des gegenseitigen Ligandeneinflusses in der Koordinationssphäre der Chlorokomplexe von  $\text{Fe(III)}$ . Nach Bildung eines  $\sigma$ -donorigen und  $\sigma'$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Systems, das der gegebenen Zusammensetzung der Koordinationssphäre entspricht, kann eine Verschiebung der Elektronendichte im  $\text{Fe(III)}$ -chlorokomplex zu einer Reduktion von  $\text{Fe(III)}$  zu  $\text{Fe(II)}$  führen.

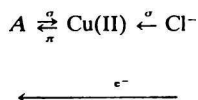
b) Die Bildung von  $\text{Fe(II)}$ -chlorokomplex mit einer Koordinationssphäre, die außer Chloroliganden auch ein oder mehrere Moleküle von Azeton als Liganden enthält.

c) Ein innerkomplexer Redoxvorgang, der mit der Elektronenübertragung vom zentralen Atom auf das in der Koordinationssphäre des Komplexes gebundene Azetonmolekül in Verbindung steht.

d) Die Freisetzung eines Anionradikals des Azetons und seine eventuelle Stabilisierung durch Rekombination auf das Pinakolanion.

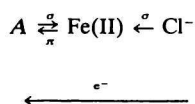
Da in den Systemen von  $\text{FeCl}_2$ —Azeton eine Oxidation von  $\text{Fe(II)}$  zu  $\text{Fe(III)}$  und in den Systemen von  $\text{FeCl}_3$ —Azeton eine Reduktion von  $\text{Fe(III)}$  zu  $\text{Fe(II)}$  stattfindet, wird angenommen, daß in den  $\text{Fe(II)}$ - bzw.  $\text{Fe(III)}$ -chlorokomplexsystemen in Azeton zyklische Redoxvorgänge stattfinden, bei denen das System mit dem Anionradikal von Azeton bereichert wird. Dessen Anwesenheit im System bewirkt die Änderungen der spektralen Eigenschaften mit der Zeit (Anwachsen der Absorbanz und Verschiebung der Lage des Maximums der Absorptionsbande im Bereich von 363 nm, sowie ein Anwachsen der Absorbanz im sichtbaren Bereich). Nach einem Jahr erreichte die Konzentration der Radikalanionen von Azeton in einer 0,1 M Lösung von  $\text{FeCl}_3$  in Azeton einen Wert, daß sich das Maximum der Bande um  $300 \text{ cm}^{-1}$  zu den höheren Wellenzahlen hin verschob. Die Ausscheidung des Kristallhydrates  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  kann dadurch erklärt werden, daß im Verlauf einer längeren Zeit im System verschiedene sekundäre Reaktionen auftreten können. Eines der Produkte dieser Reaktionen könnte auch Wasser sein, da in diesen Lösungen der charakteristische Geruch von Essigsäure wahrnehmbar ist. Die mit dem Kristallhydrat ausgeschiedene Wassermenge übersteigt bedeutend die Menge, die das Azeton zufolge ungenügender Trocknung enthalten konnte.

Die angeführten experimentellen Ergebnisse und die theoretischen Schlußfolgerungen wurden mit dem Verlauf der Redoxprozesse in  $\text{Cu(II)}$ -chlorokomplexen in Azeton konfrontiert, um festzustellen, ob eine gemeinsame Ursache die spontanen Redoxveränderungen in den Systemen  $\text{Cu(II)}-\text{Cl}^-$ —Azeton,  $\text{Fe(III)}-\text{Cl}^-$ —Azeton und  $\text{Fe(II)}-\text{Cl}^-$ —Azeton bewirkt. Die Wirkung von Azeton in den Koordinationssphären der Chlorokomplexe von  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  und  $\text{Fe(II)}$  kann in Übereinstimmung mit unserer Vorstellung von dem gegenseitigen Ligandeneinfluß über das zentrale Atom erklärt werden. Der gegenseitige Ligandeneinfluß in  $\text{Cu(II)}$ -chlorokomplexen kann als Interaktion zwischen den  $\sigma$ -donorigen Chloroliganden und den  $\sigma$ -Donor- und  $\pi$ -Akzeptor-Liganden des Azetons (oder von Liganden ähnlicher Eigenschaften) durch das zentrale Atom aufgefaßt werden



In diesem Fall kommt es zu einer Reduktion von  $\text{Cu(II)}$  zu  $\text{Cu(I)}$  bei gleichzeitiger Oxidation von  $\text{Cl}^-$  zu  $\text{Cl}$ .

Im Falle der Chlorokomplexe von  $\text{Fe(III)}$  und  $\text{Fe(II)}$  bildet sich ein ähnliches System wie bei den  $\text{Cu(II)}$ -chlorokomplexen. In Chlorokomplexen von  $\text{Fe(III)}$  in Azeton — trotz kleinerer Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer dativen  $\pi$ -Bindung — geschieht die Reduktion von  $\text{Fe(III)}$  zu  $\text{Fe(II)}$  auf analoge Art. Zuzufolge der unterschiedlichen Eigenschaften des zentralen Atoms  $\text{Fe(II)}$ , resultiert die Verschiebung der Elektronendichte im  $\text{Fe(II)}$ -chlorokomplex in die Oxidation des zentralen Atoms und die Reduktion des Azetonmoleküls, das sich in der Koordinationssphäre befindet



**Literatur**

1. Gažo, J., *Chem. Zvesti* **10**, 612 (1956).
2. Gažo, J., Serátorová, K., Kováčová, J. und Serátor, M., *Chem. Zvesti* **14**, 497 (1960).
3. Gažo, J., *Chem. Zvesti* **19**, 826 (1965).
4. Echsner de Cornick, *C. R. Acad. Sci.* **131**, 275 (1900); zitiert aus *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Eisen 5, Nr. 59, Teil B, Lief. 1, S. 301.
5. Schulz, P., *Dissertation*, S. 24, Giesen 1901; zitiert aus *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Eisen 5, Nr. 59, Teil B, Lief. 1, S. 302.
6. Keil, B., *Laboratorní technika organické chemie*. (Laboratoriumstechnik in der organischen Chemie.) Nakladatelství ČSAV. (Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.) Prag 1953.
7. Hybl, Č., *Syntetické zeolity — molekulové síta*. (Synthetische Zeolithe — Molekularsiebe.) Výskumný ústav pre ropu a uhľovodíkové plyny. (Forschungsinstitut für Erdöl und Kohlenwasserstoffgase.) Bratislava 1964.
8. Bjerrum, N. und Zechmeister, L., *Ber.* **56**, 894 (1923).
9. Kľučnikov, N. G., *Príručka anorganických syntéz*. (Handbuch der anorganischen Synthesen.) Slovenské nakladateľstvo technickej literatúry. (Slowakischer Verlag für technische Literatur.) Bratislava 1957.
10. Jílek, A. und Kotá, J., *Vážková analýza a elektroanalýza, II*. (Gewichtsanalyse und Elektroanalyse.) S. 446. Technicko-vědecké nakladatelství. (Technisch-wissenschaftlicher Verlag.) Prag 1951.
11. Charlot, G., *Metody analytičeskoj chemii*. (Methoden der analytischen Chemie.) Izd. Chimija, Moskau 1963.
12. Cram, D. J. und Hammond, G. S., *Organická chemie*. (Organische Chemie.) S. 541. Academia, Prag 1969.
13. Hocman, G. und Ličko, V., *Acta Pharm. Rer. Natur. Univ. Comenianae* **XI**, 75 (1966).
14. Šima, J., Horváth, E., Jurík, L. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **30**, 66 (1976).
15. Jörgensen, C. K., *Absorption Spectra and Chemical Bond in Complexes*, S. 292. Pergamon Press, Oxford 1962.
16. Yamatera, H., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **15**, 50 (1960).

Übersetzt von T. Guťmannová