

Das Redoxverhalten des Hexakismethylisonitrilmangan(I)-Ions in Propylencarbonat

Von

Gerhard Gritzner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 5. März 1976)

Redox Behaviour of Hexakismethylisonitrilmanganese(I) in Propylene Carbonate

Employing voltammetric and polarographic methods the hexakismethylisonitrilmanganese(I) $[\text{Mn}(\text{L})_6^+]$ ion was found to undergo two oxidation steps to hexakismethylisonitrilemanganese(II) and hexakismethylisonitrilemanganese(III) as well as a reduction to the metal. Using bisbiphenylchromium(I) iodide $[\text{BBCr}(\text{I})\text{I}]$ throughout this study as a reference system cyclic voltammetry yielded a value of 2.29 V for the oxydation $\text{Mn}(\text{L})_6^{2+}/\text{Mn}(\text{L})_6^{3+}$ and 1.11 V for the oxydation $\text{Mn}(\text{L})_6^+/\text{Mn}(\text{L})_6^{2+}$ vs. $\text{BBCr}(\text{I})\text{I}$. The half wave potential on the dropping mercury electrode for the oxidation $\text{Mn}(\text{L})_6^+/\text{Mn}(\text{L})_6^{2+}$ agreed within the limits of experimental error with the value obtained by cyclic voltammetry, the $E_{1/2}$ for the reduction was found to be -1.87 V vs. $\text{BBCr}(\text{I})\text{I}$. Large scale electrolysis, coulometry and the rotating platinum electrode were used to learn about the nature of the reaction and the reaction products. $0.1M$ solutions of tetraethylammonium perchlorate tetrabutylammonium perchlorate and tetraethylammonium nitrate served as supporting electrolytes. The standard rate constant for the reaction $\text{Mn}(\text{L})_6^+/\text{Mn}(\text{L})_6^{2+}$ was $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ and for the reaction $\text{Mn}(\text{L})_6^{2+}/\text{Mn}(\text{L})_6^{3+}$ $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$. The UV-spectra of $\text{Mn}(\text{L})_6^+$ and $\text{Mn}(\text{L})_6^{2+}$ were also recorded.

Einleitung

Voltammetrische und polarographische Untersuchungsmethoden können erfolgreich zum Studium des Lösungsmiteleinflusses auf Metallkomplexe herangezogen werden^{1, 2, 3}, soferne die Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion schnell genug ist, um an der Elektrodenoberfläche ein elektrochemisches Gleichgewicht aufrechtzuerhalten und so ein im polarographischen und voltammetrischen Sinn „reversibles“ Verhalten zu ermöglichen. Die Zahl der Metallkomplexe, die an der Quecksilber-

tropfelektrode oder in cyclischer Voltammetrie mit langsamer Spannungsänderung „reversibles“ Verhalten zeigen, ist jedoch sehr begrenzt, besonders, wenn mehr als eine Wertigkeitsänderung in dem an Platin- und Quecksilberelektroden zugänglichen Bereich auftreten sollen. Diese Studie beschäftigt sich mit dem Hexakisisonitrilmangan(I)-ion $[\text{Mn}(\text{L})_6^+]$, einem der wenigen Komplexe, die obigen Anforderungen genügen, in Propylencarbonat, um die Art der Elektrodenreaktion, die Lage der Halbwellenpotentiale und die Natur der Reaktionsprodukte zu ermitteln. Bisbiphenylchrom(I)jodid $[\text{BBCr}(\text{I})\text{J}]$ diente als Referenzsystem⁴, die auf dieses System bezogenen Potentialwerte werden durch das Subskript *BBCr* gekennzeichnet.

Experimenteller Teil

Hexakismethylisonitrilmangan(I)perchlorat wurde aus Hexakismethylisonitrilmangan(I)jodid dargestellt⁵, das durch Umsetzen von wasserfr. MnJ_2 mit Methylisonitril über das Zwischenprodukt $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{NC})_6\text{J} \cdot \text{J}_2$ erhalten wurde⁶.

Das Hexakismethylisonitrilmangan(I)nitrat wurde durch Umsetzen stöchiometrischer Mengen $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{NC})_6\text{J}$ und AgNO_3 in Äthanol erhalten. Nach dem Abfiltrieren des AgJ und dem Abdestillieren des Äthanol im Wasserstrahlvakuum wurde die Verbindung in einem Benzol—Äthanol-Gemisch (15 + 1) aufgenommen, zum Sieden erhitzt und die Lösung durch einen Heißwassertrichter filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trübung eingedampft, die Verbindung wurde bei 0° auskristallisiert, filtriert, mit Benzol gewaschen und bei 60° und 10⁻³ mm Hg getrocknet, Schmp. (Zers.) im geschlossenen Röhrchen: 186°.

$(\text{CH}_3\text{NC})_6\text{MnNO}_3$. Ber. C 39,64, H 4,99, N 26,99.

Gef. C 39,32, H 4,85, N 26,52.

Die weißen Kristalle zersetzen sich langsam unter dem Einfluß von Licht und Sauerstoff.

Als Leitsalz wurden Tetraäthylammoniumperchlorat, Tetrabutylammoniumperchlorat und Tetraäthylammoniumnitrat verwendet. Bisbiphenylchrom(I)jodid wurde nach *Gutmann* und *Peychal-Heiling*⁷ dargestellt. Die UV-Spektren wurden mittels eines Perkin-Elmer 402 UV-vis Spektrophotometers und eines PMQ II (Zeiss) aufgezeichnet. Die voltammetrischen und polarographischen Messungen wurden mittels des Polarographen UAP 4, des Wechselstrompolarographen UAP 3, des Funktionsgenerators GSTP 3 und des Potentiostaten PRT 30-01 der Fa. Solea Tacussel (Frankreich) durchgeführt. Potentialmessungen erfolgten durch das Millivoltmeter ARIES 10 000 (Solea). Die Aufzeichnung erfolgte entweder durch einen X—Y-Schreiber (Hewlett-Packard 7044 A) oder durch ein Oszilloskop (Tektronix 5103 N/D 13). Ein geeignetes Coulometer wurde am Institut gebaut⁸. Die Messungen wurden in einer thermostatierten Zelle mittels eines Dreielektrodensystems durchgeführt. Als externe Bezugselektrode diente eine KCl-gesätt. wäßr. Silber-Silberchloridelektrode. Da es bei diesen Messungen außerordentlich wichtig war, jedes Eindringen von Wasser in die Meßzelle auszuschließen, wurde das Diaphragma, ein in Glas eingeschmolzenes Tonerdestäbchen (0,1 cm Durchmesser, Länge

0,4 cm) am Ende der Elektrode nach einem bereits beschriebenen Verfahren⁹ durch Ausfällen von Kieselsäure in den Poren des Diaphragmas besonders dicht gemacht. Darüber hinaus wurde eine Brücke, die eine 0,1M-Tetraäthylammoniumperchloratlösung im entsprechenden Elektrolyten enthielt und deren Ende ebenfalls ein speziell präpariertes Diaphragma enthielt, zwischen die Bezugs Elektrode und den eigentlichen Elektrolyten

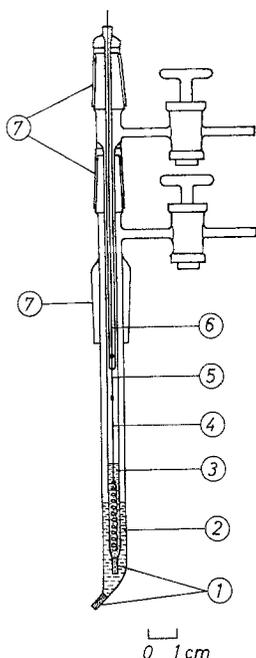


Abb. 1. Bezugs-Elektrodensystem. 1 = Gedichtetes in Glas eingeschmolzenes Sinterstäbchen; 2 = nichtwässrige Elektrolytlösung; 3 = gesättigte wässrige KCl-Lösung; 4 = Silberdraht mit AgCl-Überzug; 5 = Platindraht; 6 = Kupferdraht am Platindraht angelötet; 7 = Normschliffe NS 14 und NS 10

eingebaut (Abb. 1). Bei Verwendung dieser Anordnung konnte auch nach mehreren Stunden kein Wasser im org. Elektrolyten nachgewiesen werden. Als Hilfelektrode diente eine Platinspirale, die durch eine G 1-Glaser-sinterplatte von der zu untersuchenden Lösung abgetrennt war, um eine Verunreinigung durch Anodenprodukte zu vermeiden. Als Arbeitselektroden standen die Quecksilbertropfelektrode, eine stationäre Platinelektrode¹⁰ (Durchmesser 0,05 cm, Länge 0,5 cm) und eine rotierende Platinelektrode ($r = 0,1$ cm, Controvit, Solea) in Verwendung. Zur präp. Darstellung der Reaktionsprodukte in Lösung wurde die in Abb. 2 beschriebene Zelle verwendet. Diese Anordnung ermöglicht außerdem eine Probenahme für spektroskopische Messungen unter Luft- und Feuchtigkeitsschluss. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinscheibe ($r = 1,3$ cm) verwendet, gerührt wurde die Lösung durch einen Magnetrührer. An dem Einleit-

rohr für N_2 war ein Schraubverschluß angebracht, mit dem eine Scheibe aus Silikongummi gasdicht an das Glas angepreßt wurde. Die Gegenelektrode bildete ebenfalls eine Platinscheibe, die durch eine G3-Glassinterplatte vom Elektrodenraum abgetrennt war. An einem der Schliffkerne war ein Glasrohr mittels eines Silikongummischlauches verschiebbar angebracht, so daß dessen Eintauchtiefe verändert werden konnte. Während

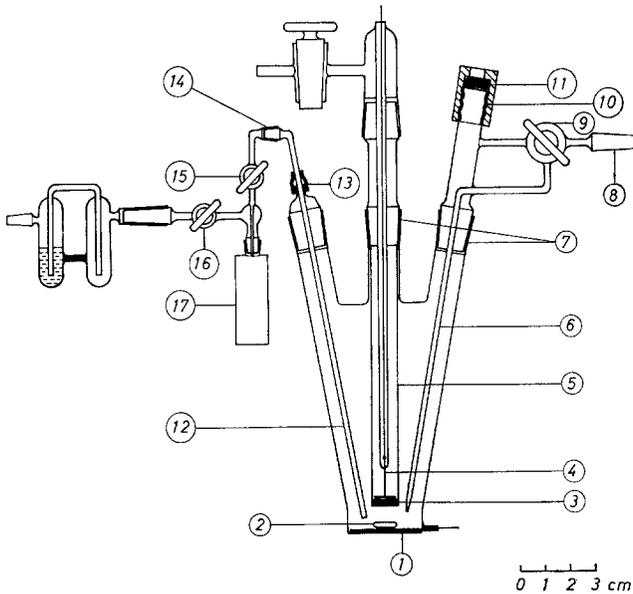


Abb. 2. Elektrochemische Zelle für Großflächenelektrolyse und Vorrichtung zur Probenentnahme für spektroskopische Messungen. 1 = Platinscheibe mit angelötetem Platindraht (Arbeitselektrode); 2 = Magnetrührstäbchen; 3 = Glasfritte; 4 = Platindraht mit angelöteter Platinscheibe (Gegenelektrode); 5 = Gegenelektrodenraum; 6 = Einleitrohr zur Inertgaspülung; 7 = Normschliffe NS 14; 8 = Normschliffe NS 7; 9 = Dreiweghahn; 10 = Schraubverschluß; 11 = Silikonseptum; 12 = Rohr zur Überführung des Elektrolyten in die spektroskopische Zelle, in eingetauchter Position gezeichnet; 13 = Silikonschlauch; 14 = Normschliff NS 5; 15 und 16 = Hähne; 17 = Spektroskopische Zelle

der Elektrolyse befand sich die Mündung dieses Rohres über dem Spiegel der Elektrolytlösung. Das Inertgas verließ die Zelle durch dieses Rohr und die spektroskopische Zelle über die mit Paraffinöl gefüllte Waschflasche. Nach Beendigung der Großflächenelektrolyse wurde das Rohr in die Flüssigkeit eingetaucht und der Elektrolyt mittels N_2 in die spektroskopische Zelle gedrückt; dann wurden die Hähne geschlossen, die Schliffverbindungen gelöst und die Zelle mit dem Aufsatz in das Spektrophotometer gegeben. Von den fünf Schlifföffnungen sind nur drei in Abb. 2 gezeigt. Die beiden übrigen Öffnungen erlauben das Einbringen der Bezugelektrode (Abb. 1) und einer Indikatorelektrode (Quecksilber-

tropfelektrode oder stationäre Platinelektrode). Mittels der Indikator-elektrode konnte der Reaktionsablauf und das elektrochemische Verhalten der Endprodukte mittels klassischer Polarographie oder cyclischer Voltammetrie studiert werden. Durch Überdecken der Platinscheibe mit Quecksilber konnte auch das Verhalten des Komplexes bei Oxydation am Quecksilber studiert werden.

Zur Herstellung wasserfreier Lösungen wurden sowohl das Leitsalz als auch der Mangankomplex, das KClO_4 und das Bisbiphenylchromjodid in 10 ml-Kölbchen bei 80° und 10^{-3} Torr getrocknet. Die Herstellung der Lösungen erfolgte in einer Trockenhaube unter Reinststickstoff.

Die Lösungen des Mangankomplexes bzw. des KClO_4 und des Bisbiphenylchromjodids in den 0,1M-Lösungen des entsprechenden Leitsalzes wurden in der Trockenhaube in gasdichte Injektionsspritzen (Hamilton) aufgesaugt, deren Ende durch ein Siliconplättchen verschlossen wurde. Die elektrolytische Zelle wurde vor dem Einbringen der Lösung 2 Stdn. mit Reinststickstoff gespült. Das Füllen der Zelle erfolgte durch Durchstechen der Siliconplättchen.

Die Messungen der Halbwellenpotentiale bzw. der Peakpotentiale wurden wie folgt vorgenommen: Zuerst wurde die Welle des Mangankomplexes aufgezeichnet und das $E_{1/2}$ gegen die externe Bezugslektrode vermessen. Dann wurde KClO_4 -Lösung zugegeben und die Halbwellenpotentiale des Mangankomplexes und des Kaliumions gegen die Bezugslektrode vermessen. Erst dann wurde eine Bisbiphenylchromjodidlösung zugesetzt und das $E_{1/2}$ des Bisbiphenylchromjodids und des Kaliumions gegen die Bezugslektrode vermessen. Diese etwas umständliche Methode war notwendig, da die Jodidwelle ein genaues Ausmessen der Welle des Mangankomplexes erschwerte. Im Rahmen dieser Messungen wurde jedoch festgestellt, daß das Diffusionspotential zwischen wäßr. Referenzlektrode und org. Lösung im Rahmen der Meßdauer stabil war und eine Beeinflussung des $E_{1/2}$ des Mangankomplexes durch die Zugabe von Bisbiphenylchromjodid nicht eintrat, so daß in späterer Folge von der Zugabe von KClO_4 abgesehen werden und direkt gegen Bisphenylchrom(I) [BBCr(I)] vermessen werden konnte. Alle Messungen wurden bei $25,0 \pm 0,05^\circ$ durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Hexakismethylisonitrilmangan(I)perchlorat ergab an der Quecksilbertropfelektrode in 0,1M-Lösungen von Tetraäthylammoniumperchlorat und Tetrabutylammoniumperchlorat eine anodische Welle [$E_{1/2\text{BBCr}} : 1,11$ V]. Coulometrische Bestimmungen mittels Großflächenelektrolyse sowohl an einer Quecksilberelektrode als auch an einer Platinelektrode ergaben für die Zahl der am Elektrodenprozeß beteiligten Elektronen den Wert eins. Die Steigung der logarithmischen Analyse betrug 59 mV. Der Grenzstrom war, wie aus der linearen Abhängigkeit der Wellenhöhe von der Wurzel der Quecksilberhöhe und der Konzentration des Depolarisators hervorging, diffusionsbedingt. Eine mittels der Großflächenelektrolyse durchgeführte vollständige Oxydation bei $E_{\text{BBCr}} = 1,25$ V an der Quecksilberelektrode ergab eine kathodische diffusionsbedingte, reversible Welle mit gleicher Wellenhöhe

und gleichem $E_{1/2}$ wie die ursprüngliche anodische Welle. Der Diffusionskoeffizient der oxydierten Form unterscheidet sich daher innerhalb der Meßgenauigkeit nicht vom Diffusionskoeffizienten der reduzierten Form. Das durch die Großflächenelektrolyse erhaltene $Mn(L)_6^{2+}$ -Ion zersetzt sich in Propylencarbonat langsam. Während an der Platinelektrode nur eine Abnahme der Wellenhöhe zu beobachten ist, tritt an der Quecksilbertropfelektrode darüber hinaus eine dem Vorgang $Hg \rightarrow HgL_n^{2+}$ zuzuordnende Welle auf ($E_{1/2} \approx 1,27$ V).

Neben der anodischen Welle wurde an der Quecksilbertropfelektrode eine kathodische Welle [$E_{1/2}^{BBCr} = -1,87$ V] beobachtet. Diese Welle liegt schon nahe dem Leitsalzanstieg und ist durch ein Maximum verzerrt. Die Auswertung dieser Welle wurde dadurch erschwert. Eine Reduktion durch Großflächenelektrolyse im Grenzstrombereich dieser Welle ergab einen graugrünen Niederschlag. Eine nachfolgende polarographische Untersuchung der Lösung ergab keine Welle bis zum Leitsalzanstieg.

In Lösungen mit Tetraäthylammoniumnitrat lag die Ablöswelle des Quecksilbers bei negativeren Potentialwerten als die Oxydation des Mangankomplexes.

An der rotierenden Platinelektrode wurde der Potentialbereich zwischen der Reduktion des $BBCr(I)^+$ und der Oxydation des Perchlorations untersucht; dabei wurden zwei anodische Wellen beobachtet. Die für den Spannungsabfall korrigierten $E_{1/2}^{BBCr}$ betragen 1,11 V und 2,29 V. Die beiden Wellen waren bei einer Umdrehungszahl von 1000 U/min gleich hoch.

Cyclovoltammetrische Untersuchungen mit einer stationären Platinelektrode ergaben in dem bereits für die rotierende Platinelektrode beschriebenen Bereich zwei anodische und zwei kathodische Peaks. Die Höhe aller Peaks war innerhalb der Meßgenauigkeit gleich groß, für alle Peaks wurde im untersuchten Bereich von 0,01 bis 2 V/sec eine lineare Abhängigkeit der Peakhöhe von der Wurzel der Geschwindigkeit der Spannungsänderung beobachtet.

Die

$$\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \text{-Werte}$$

der korrespondierenden kathodischen und anodischen Peaks betragen 1,11 V bzw. 2,29 V. Die

$$\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \text{-Werte}$$

waren für beide Peakpaare für Spannungsänderungen von 0,01 V/sec bis 10 V/sec von der Geschwindigkeit der Spannungsänderung unab-

Tabelle 1. Polarographische und voltammetrische Daten von Hexakismethylisonitrilmangan(I) in Propylencarbonat [Referenzsystem: Bisbiphenylchrom(I)jodid/Bisbiphenylchrom (o)]

Grundelektrolyt	Quecksilbertropfelektrode			Stationäre Platinelektrode*			
	Elektroden- vorgang	$E_{1/2HBCT}$, V	log. Anal., mV	Diffusions- Koeffizient, $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$, V	$E_{pa} - E_{pc}$, mV	Δ^a , V
0,1M- <i>bu</i> ₄ N · ClO ₄	Mn(L) ₆ ⁺ /Mn(L) ₆ ²⁺	1,114	58	$1,8 \cdot 10^{-6}$	1,111	60	
0,1M- <i>et</i> ₄ N · ClO ₄	Mn(L) ₆ ⁺ /Mn(L) ₆ ²⁺	1,115	59		1,114	59	
0,1M- <i>et</i> ₄ N · NO ₃	Mn(L) ₆ ⁺ /Mn(L) ₆ ²⁺				1,111	60	
0,1M- <i>bu</i> ₄ N · ClO ₄	Mn(L) ₆ ²⁺ /Mn(L) ₆ ³⁺				2,291	59	1,180
0,1M- <i>et</i> ₄ N · ClO ₄	Mn(L) ₆ ²⁺ /Mn(L) ₆ ³⁺				2,295	59	1,181

* $v = 0,01 \text{ V} \cdot \text{sec}^{-1}$.

^a Differenz der $\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$. Werte der Reaktionen Mn(L)₆²⁺/Mn(L)₆³⁺ und Mn(L)₆⁺/Mn(L)₆²⁺.

hängig. Bei Verwendung von Tetraäthylammoniumnitrat wird der Potentialbereich in anodischer Richtung durch die Oxydation des Nitrations begrenzt, es konnte nur ein anodischer und ein kathodischer Peak beobachtet werden.

Tab. 1 enthält eine Zusammenfassung der polarographischen und voltammetrischen Daten. Die geringen Variationen der Werte bei Veränderung des Leitsalzes liegen innerhalb der Meßgenauigkeit, ein Einfluß der verwendeten Leitsalze auf das Redoxverhalten von Hexakis-methylisonitrilmangan(I)-ions liegt nicht vor.

Die auf Grund erhaltener Daten vorgeschlagenen Elektrodenreaktionen, nämlich MnL_6^+/MnL_6^{2+} und MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} , werden besonders durch die Reversibilität der Elektrodenvorgänge und die coulometrischen Messungen unterstützt. Für den bei positiveren Potentialen liegenden Vorgang, bei dem wegen der sofort anschließenden Perchloratoxydation eine coulometrische Messung nicht möglich war, konnte die Zahl der Elektronen durch Vergleich von Peak- und Stufenhöhen ebenfalls mit eins ermittelt werden. Die Beständigkeit der Komplexe nimmt mit steigender Oxydationsstufe des Mangans ab, doch sind sowohl der $Mn(L)_6^{2+}$ - als auch der $Mn(L)_6^{3+}$ -Komplex stabil genug, um bei den verwendeten Untersuchungsmethoden sowohl in oxydierter als auch in reduzierter Form voltammetrisch bei den für reversibles Verhalten geforderten Potentialwerten aktiv zu werden. Ein Zerfall des Komplexes während der Meßdauer würde sich jedoch in irreversiblen Verhalten ausdrücken.

Die Reduktion des $Mn(L)_6ClO_4$ ist wegen der extrem negativen Lage dieses Vorganges nicht leicht aufklärbar, doch handelt es sich dabei ebenfalls um einen Einelektronenübergang. Das Ausfallen eines Niederschlages deutet darauf hin, daß ein $Mn(L)_6^0$ -Komplex nicht entsteht. Da das Auftreten eines Niederschlages auch bei anderen Manganverbindungen beobachtet wurde, kann ein Zerfall des Komplexes¹¹, gegebenenfalls gefolgt von einer chemischen Reaktion der Bruchstücke, angenommen werden.

Polarographische Messungen am $Mn(ClO_4)_2$ in Propylencarbonat wurden bereits vor längerer Zeit durchgeführt¹². Der Elektrodenvorgang dieses Zweielektronenüberganges war irreversibel, das $E_{1/2}$ BBCr betrug $-0,32$ V. Am stationären Quecksilbertropfen wurde keine Bildung von Manganamalgam beobachtet. Ein Vergleich mit diesem Wert zeigt, wie sehr die einwertige Form des Mangans durch Koordination mit dem Methylisonitril stabilisiert wird.

Die heterogene Geschwindigkeitskonstante der Durchtrittsreaktion beim Standardpotential k_e^0 wurde nach der von *Nicholson*¹³ abgeleiteten Beziehung:

$$\psi = \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^\alpha \frac{k_e^0 (RT)^{1/2}}{(\pi \cdot D_O \cdot n \cdot F \cdot v)^{1/2}}$$

ermittelt (D_O , D_R : Diffusionskoeffizienten, α : Durchtrittskoeffizient, v = Geschwindigkeit der Spannungsänderung). Da die Diffusionskoeffizienten der oxydierten und reduzierten Form gleich groß waren, konnte der Ausdruck

$$\left(\frac{D_O}{D_R}\right)^{\frac{\alpha}{2}}$$

gleich eins gesetzt werden. Der Wert für ψ wurde aus dem Abstand des kathodischen vom anodischen Peak graphisch aus der in der Literatur¹³ angegebenen Funktion erhalten. Die aus je vier Messungen mit Peakabständen von 90 bis 170 mV erhaltenen Werte für k_e^0 betragen für die Reaktion $\text{Mn}(L)_6^+/\text{Mn}(L)_6^{2+}$: $1,1 \cdot 10^{-2}$ cm sec⁻¹ und für die Reaktion $\text{Mn}(L)_6^{2+}/\text{Mn}(L)_6^{3+}$: $4,7 \cdot 10^{-3}$ cm sec⁻¹.

Die UV-Spektren von $\text{Mn}(L)_6\text{ClO}_4$, $\text{Mn}(L)_6\text{NO}_3$ und $\text{Mn}(L)_6\text{J}$ wurden in Propylencarbonat, außerdem das von $\text{Mn}(L)_6\text{ClO}_4$ in 0,1M-Lösungen von Tetrabutylammoniumperchlorat in Propylencarbonat gemessen. Das Spektrum von $\text{Mn}(L)_6\text{ClO}_4$ in Propylencarbonat stimmt mit dem in 0,1M-Tetrabutylammoniumperchloratlösung überein. In allen vier Spektren wurde Absorption bei 239 nm ($\log \varepsilon = 4,7$) beobachtet, sowie je eine Schulter bei 267 und 315 nm.

Die in Propylencarbonat erhaltenen Daten stimmen gut mit den für $\text{Mn}(L)_6\text{J}$ in Äthanol beschriebenen Werten¹⁴ überein.

Das Spektrum des durch Großflächenelektrolyse in 0,1M-Tetrabutylammoniumperchloratlösung erhaltenen $\text{Mn}(L)_6(\text{ClO}_4)_2$ besitzt ein Maximum bei 250 nm ($\lg \varepsilon \approx 4,1$) sowie zwei Schultern bei 290 nm und 348 nm. Da sich diese Verbindung langsam zersetzt, ist eine genaue Bestimmung des Extinktionskoeffizienten nicht möglich. Die Eigenabsorption des Lösungsmittels macht Messungen bei Wellenlängen kleiner als 220 nm nicht möglich. Maxima, die dem Methylisonitril zugeordnet werden könnten, wurden nicht beobachtet¹⁴.

Diese Arbeit wurde vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich im Rahmen des Projektes 1969 unterstützt. Herrn *Josef Peroutka* wird für die Herstellung der im Rahmen dieser Untersuchungen verwendeten Glasapparaturen gedankt.

Literatur

- ¹ G. Gritzner, K. Danksagmüller und V. Gutmann, J. Electroanal. Chem., im Druck.
- ² V. Gutmann, G. Gritzner und K. Danksagmüller, Inorg. Chim. Acta **17**, 81 (1976).
- ³ G. Gritzner, P. Rechberger und V. Gutmann, Mh. Chem. **107**, 809 (1976).
- ⁴ G. Gritzner, V. Gutmann und R. Schmid, Electrochim. Acta **13**, 919 (1968).
- ⁵ A. Sacco, Ann. Chem. [Italien] **48**, 225 (1958).

- ⁶ A. Sacco, Gazz. Chim. Ital. **86**, 201 (1956).
⁷ V. Gutmann und G. Peychal-Heiling, Mh. Chem. **100**, 813 (1969).
⁸ P. Rechberger, Private Mitteilung.
⁹ V. Gutmann und G. Schöber, Mh. Chem. **88**, 206 (1957).
¹⁰ M. M. Nicholson, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 7 (1957).
¹¹ G. Gritzner, H. Murauer und V. Gutmann, wird veröffentlicht.
¹² R. Schmid, Dissertation, Technische Hochschule Wien (1969).
¹³ M. M. Nicholson, Anal. Chem. **37**, 1351 (1965).
¹⁴ P. C. Fantucci, V. Valenti und F. Cariati, Inorg. Chim. Acta **5**, 425 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. G. Gritzner
Institut für Anorganische Chemie
Technische Universität Wien
Getreidemarkt 9
A-1060 Wien
Österreich