

Lösungsmittleinfluß auf das Redoxverhalten des Hexakis- methylisonitrilmangan(I)ions

Von

Gerhard Gritzner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien, Österreich

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Mai 1976)

Solvent Effects on the Redox Behaviour of Hexakismethylisonitrilmanganese(I)

The redox behaviour of hexakismethylisonitrilmanganese(I) [MnL_6^+] has been studied in acetic acid, dichloromethane, 1,2-dichloroethane, propylenecarbonate, butyrolactone, methanol, ethanol, nitromethane, acetonitrile, N-methyl-2-pyrrolidinone, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide and water. The reversible diffusion-controlled oxidation MnL_6^+/MnL_6^{2+} could be observed in all solvents studied, on both the dropping mercury electrode and the stationary platinum electrode. Employing tetrabutylammonium perchlorate as supporting electrolyte, the oxidation MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} was observable only in acetic acid, nitromethane, 1,2-dichloroethane, dichloromethane, propylenecarbonate, butyrolactone and acetonitrile. In all other solvents oxidation of the solvent preceded the oxidation MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} . Poorly defined polarographic waves attributable to the one electron reduction of the MnL_6^+ were observed in butyrolactone, propylenecarbonate, acetonitrile, dimethylformamide, N-methyl-2-pyrrolidinone and dimethyl sulfoxide. All potential values were recorded versus bisbiphenylchromium(I)-iodide [$BBCr(I)J$], the problems of measuring against external aqueous reference electrodes are discussed. The redox potential of the process MnL_6^+/MnL_6^{2+} was found to be a function of the donor properties of the solvents used; the effects of outer sphere coordination on the redox behaviour of this couple are discussed. No effect of the supporting electrolytes tetrabutylammonium perchlorate, tetraethylammonium nitrate and tetraethylammonium perchlorate on the redox behaviour of MnL_6^+ was found. The UV-spectrum of $MnL_6(PF_6)_2$ has been recorded.

Einleitung

Untersuchungen über das Redoxverhalten des Hexakismethylisonitrilmangan(I)ions [MnL_6^+] in Propylenecarbonat haben gezeigt,

daß dieses Ion in zwei Stufen über das MnL_6^{2+} zum MnL_6^{3+} oxidiert wird¹. Beide Oxidationen zeigten bei cyclovoltammetrischen Messungen mit langsamer Spannungsänderung „reversibles“ Verhalten. Der Vorgang MnL_6^+/MnL_6^{2+} konnte auch an der Tropfelektrode als „reversibler“ Vorgang beobachtet werden. Im folgenden wurden der Lösungsmittleinfluß und der Einfluß von Zusatzelektrolyten auf die Redoxpotentiale der Systeme MnL_6^+/MnL_6^{2+} und MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} und — soweit experimentell möglich — auf das Redoxpotential MnL_6^+/Mn^0 untersucht. Über die beträchtlichen Verschiebungen des Redoxpotentials $Fe(CN)_6^{3+}/Fe(CN)_6^{2+}$ bei Variation von Lösungsmittel und Zusatzelektrolyt wurde vor kurzem berichtet^{2, 3}. Als Referenzsystem wurde das System Bisbiphenylchrom(I)/Bisbiphenylchrom(0) [$BBCr(I)/BBCr(0)$] verwendet, das bereits ausführlich diskutiert wurde^{2, 3}. Die auf dieses Referenzsystem bezogenen Potentialwerte werden durch das Subskript $BBCr$ gekennzeichnet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden so gewählt, daß eine möglichst starke Variation von Dielektrizitätskonstante, Donorzahl und Akzeptorzahl gegeben war.

Experimenteller Teil

Die verwendeten Apparaturen, die Darstellung der Komplexe und die Untersuchungsmethoden wurden vor kurzem eingehend beschrieben¹. Die Lösungsmittel wurden nach bereits veröffentlichten Verfahren gereinigt⁴. Der Wassergehalt wurde nach der Methode von *Karl Fischer* bestimmt, er war in allen Fällen unter $10^{-4}M$.

Die Darstellung des $MnL_6(PF_6)_2$ erfolgte nach einem bereits beschriebenen Verfahren⁵. Versuche, $MnL_6(ClO_4)_2$ nach diesem Verfahren, aber auch durch Oxidation des $MnL_6(ClO_4)$ mit $KMnO_4$ oder H_2O_2 darzustellen, waren nicht erfolgreich. Es konnte wohl die für das MnL_6^{2+} typische Rosafärbung in Lösung beobachtet werden, eine Gewinnung in fester Form war jedoch nicht möglich.

Der an der stationären Platinelektrode und der Quecksilbertropfelektrode zugängliche Potentialbereich in 0,1*M*-Tetrabutylammoniumperchloratlösungen [bezogen auf $BBCr(I)J$] ist in Tab. 1 zusammengefaßt. In dieser Tabelle sind in der letzten Spalte auch die während dieser Messungen im Dreielektrodensystem ermittelten $E_{1/2}$ -Werte von $BBCr(I)J$ gegen die KCl -gesätt. wäßr. Silber—Silberchloridelektrode angegeben. Diffusionspotentiale sind keine exakten thermodynamischen Größen. Da ihre Werte von der Art der Flüssigkeitsgrenzfläche und damit von der Natur des Diaphragmas abhängig sind, werden die Werte sicherlich von Versuchsanordnung zu Versuchsanordnung differieren. Die Reproduzierbarkeit ist selbst für ein gegebenes System nicht für alle Lösungsmittel gleich gut. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch beobachtet, daß sich ein einmal eingestelltes Diffusionspotential in unserer Anordnung über mehrere Stunden nur um wenige mV änderte. Die angeführten Werte sollen zumindest ungefähre Vergleichsmöglichkeiten des Potentialbereiches mit jenen Arbeiten ermöglichen, in denen polarographische Daten in nichtwäßr. Medien auf wäßr. Referenzelektroden bezogen werden. Absolutwerte stellen die angeführten

Potentiale nicht dar, Variationen in der Größenordnung bis Zehntel-Volt, können auch bei Verwendung sehr ähnlicher Versuchsanordnungen in ein und demselben Lösungsmittel auftreten.

Tabelle 1. *Potentialbereich 0,1M-Tetrabutylammoniumperchloratlösungen*
 [Referenzsystem Bisbiphenylchrom(I)jodid]

Lösungsmittel	Platin-	Quecksilber-		$E_{1/2} BBCr(I)J,$ V
	elektrode, V	tropfelektrode, V	V	
Essigsäure	+ 2,82	+ 1,57	— 0,73	— 0,7 ₂
Dichlormethan	+ 2,50	+ 1,50	— 1,35	— 0,6 ₀
1,2-Dichloräthan	+ 3,11	+ 1,61	— 1,39	— 0,6 ₁
Propylencarbonat	+ 2,55	+ 1,55	— 2,20	— 0,6 ₅
Butyrolacton	+ 2,67	+ 1,37	— 2,13	— 0,6 ₇
Methanol	+ 2,32	+ 1,27	— 1,43	— 0,7 ₂
Äthanol	+ 1,92	+ 1,28	— 1,47	— 0,6 ₇
Nitromethan	+ 2,50	+ 1,64	— 0,51	— 0,6 ₉
Acetonitril	+ 3,09	+ 1,25	— 2,07	— 0,6 ₈
N-Methyl-2-pyrrolidinon	+ 2,15	+ 1,07	— 2,14	— 0,5 ₉
Dimethylformamid	+ 2,19	+ 1,07	— 2,23	— 0,5 ₈
Dimethylsulfoxid	+ 2,12	+ 0,95	— 2,23	— 0,6 ₂

Ergebnisse

Die in den angeführten Lösungsmitteln mittels klassischer Polarographie und cyclischer Voltammetrie mit langsamer Spannungsänderung (0,01—0,05 V/sec) erhaltenen Daten sind in Tab. 2, 3 und 4 zusammengefaßt. Bei Verwendung von Tetrabutylammoniumperchlorat konnte die Reaktion MnL_6^+/MnL_6^{2+} in neun Lösungsmitteln an der Quecksilbertropfelektrode beobachtet werden. Die Steigungen der logarithmischen Analysen deuten auf einen „reversiblen“ Elektrodenvorgang hin. Die Halbwellenpotentiale stimmen innerhalb der Fehlergrenzen von ± 4 mV mit den

$$\left(\frac{E_{pc} + E_{pa}}{2} \right) \text{-Werten}$$

der cyclischen Voltammetrie überein. Messungen der Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Quadratwurzel der Höhe der Quecksilbersäule sowie der Peakhöhe von der Wurzel der Geschwindigkeit der Spannungsänderung ergaben in allen verwendeten Lösungsmitteln diffusionsbedingte Grenz- bzw. Peakströme. Messungen mittels cyclischer Voltammetrie ergaben in allen Lösungsmitteln für den Vorgang MnL_6^+/MnL_6^{2+} einen kathodischen und einen anodischen Peak. Die Peakabstände variierten je nach Lösungsmittel von 60 bis 85 mV.

Tabelle 2. Polarographische und voltammetrische Daten des Hexakisethylenisomethylmangan(I)perchlorates in 0,1M-Tetraäthylammoniumperchloratlösungen [Referenzsystem: Bisbiphenylchrom(I)jodid] sowie einige Lösungsmitteleparameter

Lösungsmittel	$E_{1/2}^a$ [V]	Log. Anal., mV	$\frac{E_{pa} + E_{pc}^a}{2}$ [V]	$\frac{E_{pa} + E_{pc}^b}{2}$ [V]	Δ^c	$(E_{1/2})_k^d$	Dipol- moment, (Debye)	ϵ	Donor- zahl	Akzep- torzahl
Essigsäure	1,074	64	1,076	2,253	1,177	—	1,74	6,12	—	52,9
Nitromethan	1,096	63	1,092	2,313	1,221	—	3,46	35,9	2,7	20,5
Dichlormethan	1,100	60	1,098	—	—	—	1,60	8,3	—	20,4
1,2-Dichloräthan	1,101	61	1,097	2,268	1,171	—	—	10,1	0,0	16,7
Äthanol	1,106	58	1,104	—	—	—	—	24,3	—	37,1
Propylencarbonat	1,114	58	1,112	2,289	1,177	—1,87	4,98	69,1	15,1	18,3
Butyrolacton	1,120	65	1,119	2,282	1,163	—1,81	—	39,1	16	—
Acetonitril	1,120	59	1,121	2,275	1,154	—1,85	3,92	37,0	14,1	18,9
Methanol	1,123	63	1,120	—	—	—	1,70	32,6	19	41,3
N,N-Dimethylformamid	—	—	1,138	—	—	—	3,82	36,7	26,6	16,0
N-Methyl-2-pyrrolidinon	—	—	1,144	—	—	—	4,09	32,0	27,3	13,3
Dimethylsulfoxid	—	—	1,162	—	—	—	3,96	45,0	29,8	19,3

^a MnL_6^+ / MnL_6^{2+} .

^b MnL_6^{2+} / MnL_6^{3+} .

^c Differenz der $\left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}\right)$ -Werte der Reaktionen MnL_6^{2+} / MnL_6^{3+} und MnL_6^+ / MnL_6^{2+} .

^d MnL_6^+ / Mn^0 .

Diese Werte sind etwas höher als der theoretische Wert (59 mV) für einen reversiblen Vorgang. In diesen Versuchen wurden wegen der besseren Meßbarkeit meist 2–4millimolare Lösungen des Depolari-

Tabelle 3. *Polarographische und voltammetrische Daten des Hexakismethylisonitrilmangan(I)perchlorates in 0,1M-Tetraäthylammoniumperchlorat [Referenzsystem: Bisbiphenylchrom(I)jodid]*

Lösungsmittel	$E_{1/2}$	$\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$	$\left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}\right)$	Δ^a
	V	V	V	
Nitromethan	1,092	1,092	2,313	1,225
Propylencarbonat	1,116	1,114	2,295	1,181
Acetonitril	1,120	1,117	2,286	1,169
Methanol	1,122	1,124		
N,N-Dimethylformamid	—	1,132		
N-Methylpyrrolidinon-(2)	—	1,139		
Dimethylsulfoxid	—	1,162		

^a Differenz der $\left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}\right)$ -Werte der Reaktionen MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} und MnL_6^+/MnL_6^{2+} .

Tabelle 4. *Polarographische und voltammetrische Daten des Hexakismethylisonitrilmangan(I)nitrates in 0,1M-Tetraäthylammoniumnitrat [Referenzsystem: Bisbiphenylchrom(I)jodid]*

Lösungsmittel	$\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$
	V
Nitromethan	1,099
Propylencarbonat	1,111
Acetonitril	1,117
Dimethylsulfoxid	1,167

sators verwendet; es war ferner notwendig — um in derselben Meßzelle sowohl an der Quecksilbertropfelektrode als auch an der stationären Platinelektrode messen zu können — einen etwas größeren Abstand der Referenzelektrode von den Arbeitselektroden zu wählen. Da eine Kompensation des Ohmschen Spannungsabfalles zwischen Arbeits- und Referenzelektrode nicht möglich war, sind die Peakabstände

durch den Ohmschen Spannungsabfall etwas vergrößert. Die für diese Arbeit wesentliche Größe

$$\left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \right)$$

wird jedoch dadurch nicht beeinflusst⁶.

Untersuchungen in Wasser als Lösungsmittel ergaben neben der dem Vorgang MnL_6^+/MnL_6^{2+} zugehörigen Welle noch eine weitere

Tabelle 5. *Polarographische und voltammetrische Daten von Hexakis-methylisonitriilmangan(I)nitrat in Wasser (Referenzsystem: KCl-gesätt. wäβr. Silber—Silberchloridelektrode)*

Leitsalz	Quecksilbertropfelektrode		
	$E_{1/2}$, V	Log. Anal., mV	$E_{1/2}^a$, V
0,1M-Tetraäthyl- ammoniumnitrat	0,190	61	0,305

Leitsalz	Stationäre Platinelektrode		
	$\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}$, V	$E_{pa} - E_{pc}$, mV	ν , mV/sec
0,1M-Tetraäthyl- ammoniumnitrat	0,194	65	7,1
0,1M-KCl	0,192	68	10
gesätt. KCl	0,133	66	10

^a Adsorptionsbedingt.

anodische Welle. Diese bei positiveren Potentialwerten liegende Welle ist, wie *i*- vs. *t*-Messungen während der Dauer von Einzeltropfen ergaben, von Adsorptionsvorgängen überlagert.

Bei Verwendung perchlorathaltiger Leitsalze konnte in der cyclischen Voltammetrie in sieben Lösungsmitteln die Oxidation MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} beobachtet werden. Der Peakstrom war bei langsamen Spannungsänderungen diffusionsbedingt. In Essigsäure, Nitromethan, Propylencarbonat, Butyrolacton und Acetonitril trat ein zum anodischen Peak korrespondierender kathodischer Peak auf. Die Peakabstände lagen im Bereich der bereits für die Oxidation MnL_6^+/MnL_6^2 angeführten Werte.

In 1,2-Dichloräthan konnten bei Spannungsänderungen schneller

als 0,25 V/sec die korrespondierenden kathodischen und anodischen Peaks beobachtet werden.

Bei langsameren Spannungsänderungen nimmt der kathodische Peak im Verhältnis zum anodischen Peak ab und es tritt ein neuer, bei negativeren Potentialen liegender kathodischer Peak auf (Abb. 1). Bei Spannungsänderungen unter 0,01 V/sec tritt im kathodischen Ast nur der negativere Peak und eine kaum merkbare Schulter an Stelle

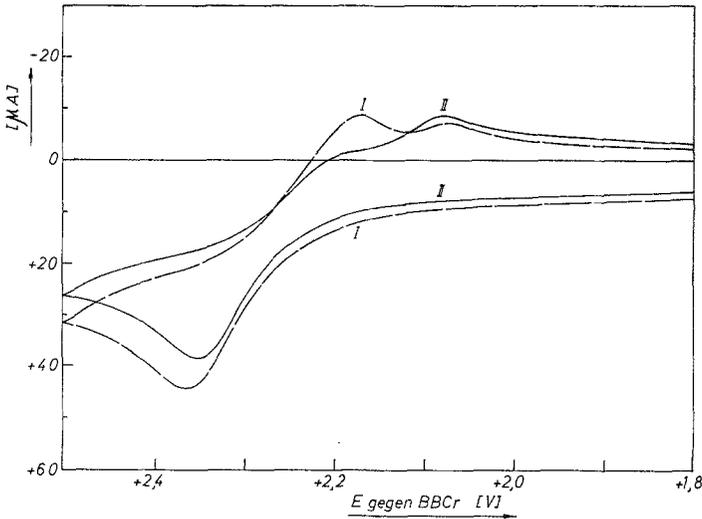


Abb. 1. Cyclisches Voltammogramm einer $\text{Mn}(\text{CNCH}_3)_6\text{ClO}_4$ -Lösung in 0,1M-Tetrabutylammoniumperchloratlösung in 1,2-Dichloräthan. I) 0,14 V/sec; II) 0,1 V/sec

des positiveren Peaks auf. In Dichlormethan erscheint im kathodischen Ast des Vorganges $\text{MnL}_6^{2+}/\text{MnL}_6^{3+}$ nur der negativere Peak. Versuche, durch Steigerung der Geschwindigkeit der Spannungsänderung das für ein reversibles Verhalten markante Bild zu erhalten, waren bis 1 V/sec erfolglos. Bei größeren Werten der Geschwindigkeit der Spannungsänderung waren die Peaks von der nachfolgenden Oxidation des Perchlorations nicht mehr deutlich genug abgesetzt, um ein Auswerten zu ermöglichen.

In diesen beiden Lösungsmitteln zersetzt sich das gebildete MnL_6^{3+} -ion so rasch, daß der Vorgang $\text{MnL}_6^{3+}/\text{MnL}_6^{2+}$ bei langsamen Spannungsänderungen nicht mehr beobachtet werden kann.

In Propylencarbonat, Butyrolacton, Acetonitril, Dimethylformamid, N-Methyl-2-pyrrolidinon und Dimethylsulfoxid wurde auch die bei sehr negativen Potentialen liegende Reduktionswelle unter-

sucht. In den fünf angeführten Lösungsmitteln traten bei der Reduktionswelle Maxima erster Art und Tropfunregelmäßigkeiten auf, die ein genaues Auswerten dieser Welle nicht möglich machten.

Das $E_{\frac{1}{2}BCCr}$ des Kaliumions betrug in Butyrolacton 1,26 V. Auf Grund der zwischen der Donorzahl und dem $E_{\frac{1}{2}}$ des Kaliumions bestehenden Beziehung⁷ kann die Donorzahl von Butyrolacton in erster Näherung mit 16 festgesetzt werden.

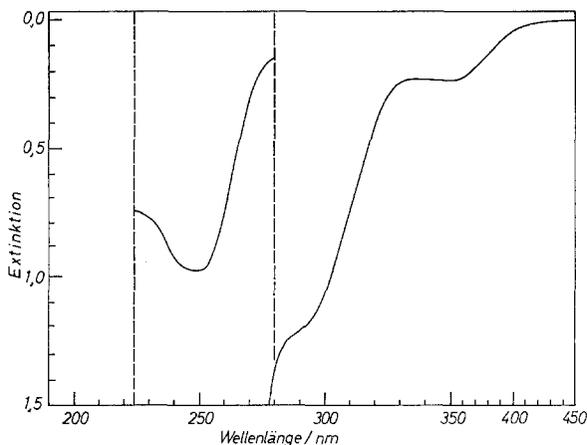


Abb. 2. UV-Spektrum einer $7,15 \cdot 10^{-4} M$ - $Mn(CNCH_3)_6(PF_6)_2$ -Lösung in Propylencarbonat (450—280 nm: 1 cm-Küvette; 280—225 nm: 1 mm-Küvette)

Das UV-Spektrum des $MnL_6(PF_6)_2$ wurde in Propylencarbonat aufgenommen und zeigte einen Peak bei $\lambda = 250$ nm, $\lg \varepsilon = 4,13$ und Schultern bei $\lambda = 242$ nm, $\lambda = 290$ nm und bei $\lambda = 351$ nm (Abb. 2).

Diskussion

Die in den Lösungsmitteln beobachteten Redoxvorgänge MnL_6^+ / MnL_6^{2+} und MnL_6^{2+} / MnL_6^{3+} sind, wie aus der logarithmischen Analyse und den $E_{pa} - E_{pc}$ -Werten hervorgeht, reversibel oder nahezu reversibel. Die auf $BCCr(I)$ bezogenen Potentialwerte können daher mit guter Näherung dem Standardredoxpotential, bezogen auf dieses Referenzsystem, gleichgesetzt werden.

Die durch das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten der oxidierten und reduzierten Form bedingte Abweichung vom Standardredoxpotential liegt in der Größenordnung von einigen Millivolt⁸. Für die gegen $BCCr(I)$ ermittelten Halbwellen-

potentiale und $\frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$ -Werte reversibler Elektrodenreaktionen wird die Bezeichnung E_{BBCr}^* vorgeschlagen und in dieser Arbeit verwendet, womit zum Ausdruck gebracht werden soll, daß es sich dabei um Redoxpotentiale handelt, die sich nur um wenige mV vom exakten Standardredoxpotential bezogen auf $BBCr(I)$ unterscheiden.

Die innerhalb der Fehlergrenze der experimentellen Messungen liegende Übereinstimmung der an der Quecksilbertropfelektrode er-

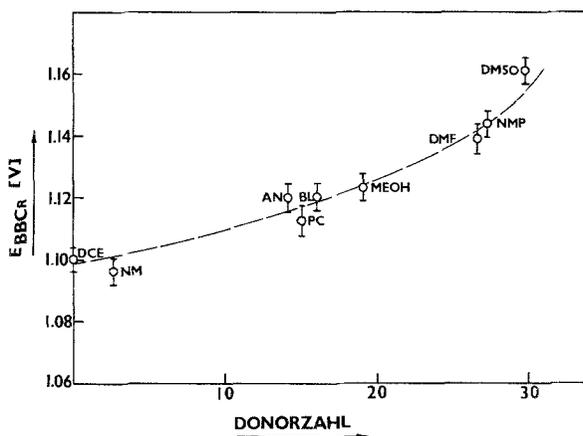


Abb. 3. Abhängigkeit des Halbwellenpotentials von der Donorzahl der Lösungsmittel. 1,2-Dichloräthan (*DCE*), Nitromethan (*NM*), Acetonitril (*AN*), Propylencarbonat (*PC*), Butyrolacton (*BL*), Methanol (*MeOH*), N-Methyl-2-pyrrolidinon (*NMP*), Dimethylsulfoxid (*DMSO*), N,N-Dimethylformamid (*DMF*)

haltenen $E_{1/2}$ -Werte und der an stationären Platinelektrode gemessenen

$$\left(\frac{E_{pa} + E_{pc}}{2}\right)\text{-Werte}$$

zeigen, daß keine durch das Elektrodenmaterial hervorgerufene Beeinflussung des Redoxpotentials auftritt.

Die erhaltenen E_{BBCr}^* -Werte drücken den Unterschied der freien Enthalpie der oxidierten und reduzierten Form des Komplexes aus. Bei den vorliegenden Komplexen des Mangans bleibt während der Meßdauer (ausgenommen Dichlormethan) die Koordination des Zentralions in allen drei Oxidationsstufen durch sechs CH_3NC -Liganden aufrecht. Der Lösungsmiteleinfluß ist daher auf Effekte in der äußeren Sphäre beschränkt. Ein mit einem der derzeit bekannten Lösungsmittel-

parameter korrelierbarer Einfluß des Lösungsmittels wird bei Komplexen, bei denen keine Position zur Koordinierung durch das Lösungsmittel mehr frei ist, nur dann zu beobachten sein, wenn a) die Wechselwirkung einer der beiden am Redoxvorgang beteiligten Formen mit dem Lösungsmittel grundsätzlich verschiedener Art von der anderen Form ist oder b) nur eine Form Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eingeht oder c) die Wechselwirkung einer Form mit dem Lösungsmittel bedeutend stärker ist als mit der anderen Form.

In Tab. 2 sind die Dipolmomente, die Dielektrizitätskonstanten, die Donorzahlen und die Akzeptorzahlen der verwendeten Lösungsmittel angeführt. Ein Zusammenhang zwischen dem E_{BBr}^* -Werten der Vorgänge MnL_6^+/MnL_6^{2+} und MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} und dem Dipolmoment bzw. der Dielektrizitätskonstante war nicht zu beobachten. Eine Abhängigkeit des E_{BBr}^* von der Akzeptorzahl war, da es sich hier um positiv geladene Komplexe handelt, weder zu erwarten noch zu beobachten.

Die Abhängigkeit der E_{BBr}^* -Werte des Vorganges MnL_6^+/MnL_6^{2+} von der Donorzahl des Lösungsmittels ist in Abb. 3 zu sehen. Mit steigender Donorzahl verschieben sich die E_{BBr}^* -Werte zu positiveren Potentialen. Die für dieses Phänomen gebotene Erklärung bedient sich der durch die verschiedene Art der Bindung bedingten unterschiedlichen Stabilität der MnL_6^+ - und MnL_6^{2+} -Komplexe.

Die ungewöhnliche Stabilität des Mangans in der Oxidationsstufe + 1 wird durch seine Fähigkeit, als π -Elektronendonator gegenüber dem π -Elektronenakzeptor $C \equiv N-CH_3$ zu fungieren, erklärt⁹. Komplexe dieser Art werden im *HSAB*-Konzept als Wechselwirkungen zwischen „weichen Säuren“ und „weichen Basen“ beschrieben¹⁰. Die Änderung des Redoxpotentials, bedingt durch die Koordination des Liganden in erster Sphäre, wurde wie folgt formuliert: Die Stabilisierung von Komplexen dieser Art erfolgt durch Ladungsverschiebung entweder vom Metall zum Liganden, verbunden mit einer Verschiebung des Redoxpotentials zu positiveren Werten, oder vom Liganden zum Metall, verbunden mit einer Verschiebung des Redoxpotentials zu negativeren Werten¹¹. Studien des Ligandeneinflusses auf das Redoxpotential des MnX_6^+/MnX_6^{2+} ($X = CNCH_3, CNC_6H_4CH_3, CNC_6H_5$ und CNC_6H_4Cl) zeigten mit Zunahme der π -Akzeptoreigenschaften des Liganden eine Verschiebung zu positiven Werten⁵.

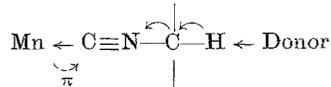
Der in dieser Arbeit beobachteten Verschiebung des Redoxpotentials des Systems MnL_6^+/MnL_6^{2+} durch Lösungsmittelwechselwirkung in äußerer Koordinationssphäre muß die Stabilisierung des Komplexes in der Oxidationsstufe + 1 durch π -Bindungen zugrunde gelegt werden. In Lösung ist der MnL_6^+ -Komplex weit stabiler als der MnL_6^{2+} -Komplex. Dies wird durch die zur Darstellung dieses Komplexes in

Äthanol verwendete Reaktion



deutlich. Dabei kommt es zur Bildung des Mn^+ -Komplexes unter gleichzeitiger Oxidation des Iodidions¹².

Die guten π -Donor-Eigenschaften des Mn^+ stehen im Einklang mit der Verschiebung der Frequenz der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung. Diese liegt für MnL_6^+ bei 2115¹³ für MnL_6^{2+} bei 2220⁵ und für $\text{C}\equiv\text{N}-\text{CH}_3$ bei 2166 cm^{-1} ⁹. Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung wurden auch bei Komplexen mit Phenylisonitril, p-Tolyisonitril und p-Anisylisonitril des Mn^{2+} gegenüber den $\text{C}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingungen der entsprechenden Mn^+ -Komplexe beobachtet^{14, 15}. Die π -Donoreigenschaften des Mn^{2+} sind bedeutend geringer als die des Mn^+ , so daß für die Stabilisierung des Mn^{2+} -Komplexes die π -Bindung keinen wesentlichen Beitrag leistet. Die unterschiedliche Art der Bindung des Mn^{2+} - und des Mn^+ -Komplexes liefert die Erklärung für die beobachtete Verschiebung der E_{BCCR}^* -Werte



Die Koordination des Lösungsmittels in äußerer Sphäre an den Akzeptorstellen des Liganden — vorwiegend an den H-Atomen — ist wegen der geringen Nettoladung dieses Komplexes sicherlich, wenn überhaupt, nur schwach ausgeprägt. Eine damit verbundene mögliche Verstärkung der σ -Bindung Zentralion—Ligand kann durch verstärkte π -back-donation kompensiert werden und eine Stabilisierung des Mn^+ -Komplexes durch Koordination harter Lösungsmittel in äußerer Sphäre ist nicht zu erwarten. Der Mn^{2+} -Komplex ist vorwiegend durch σ -Bindungen der Liganden an das Zentralion charakterisiert. Die Koordination in äußerer Sphäre, durch die höhere Nettoladung des Komplexes begünstigt, führt zu einer Verstärkung der σ -Bindung Ligand—Zentralion und damit zu einer Stabilisierung des Komplexes MnL_6^{2+} . Diese Stabilisierung des MnL_6^{2+} -Komplexes durch die Lösungsmittel ist nicht sehr ausgeprägt, so daß der MnL_6^+ -Komplex in allen untersuchten Lösungsmitteln der bei weitem stabilere bleibt.

Bei Komplexen harter Metallionen mit harten Liganden (harten Lösungsmitteln) ist allgemein der Komplex des Ions in höherer Oxidationsstufe stabiler, wobei die Stabilität der höheren Oxidationsstufe gegenüber der niedrigeren Oxidationsstufe mit steigender Donorzahl des Lösungsmittels verstärkt wird. Daraus ergibt sich für Komplexe dieser Art eine Verschiebung der E_{BCCR}^* -Werte zu negativeren Potentialen¹¹.

Bei Komplexen mit weichen Liganden, die vorwiegend durch „ π -back-donation“ stabilisiert werden, ist der Komplex mit jener Form des Zentralions am stabilsten, die am ehesten befähigt ist π -Bindungen einzugehen. Im vorliegenden Fall ist der Mn^+ -Komplex am stabilsten, ein Mn^0 -Komplex wurde nicht beobachtet.

Die zusätzliche Stabilisierung des Mn^{2+} -Komplexes durch harte Lösungsmittel führt zu einer Verringerung der Unterschiede der Stabilität der Mn^{2+} -Komplexe und damit zu einer Verschiebung der E_{BBCr}^* -Werte zu positiveren Werten. Es kommt daher bei Komplexen, bei denen die reduzierte Form durch π -Bindungen charakterisiert ist, bei Koordination des Lösungsmittels in äußerer Sphäre zu einer Inversion der für das Redoxverhalten von σ -Komplexen gültigen Regel.

Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Vorgang MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} kann nicht eindeutig als Funktion der Donorzahl dargestellt werden, da die Zahl der Lösungsmittel, in denen dieser Vorgang noch beobachtet werden kann, begrenzt ist und davon allein drei eine Donorzahl zwischen 14 und 16 besitzen. Der E_{BBCr}^* -Wert der Reaktion MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} in Nitromethan liegt bei etwas positiveren Potentialen als auf Grund der Donorzahl des Lösungsmittels zu erwarten wäre. In diesem Lösungsmittel dürfte es sich dabei um Wechselwirkungen handeln, die durch allgemeine Lösungsmittelparameter nicht beschrieben werden können.

Die Auswertung der Reduktion des Komplexes MnL_6^+ war in allen Lösungsmitteln, in denen dieser Vorgang zu beobachten war, aus den angeführten Gründen schlecht möglich, doch geht aus den erhaltenen Werten hervor, daß der Lösungsmiteleinfluß auf diesen Vorgang etwa in der gleichen Größenordnung wie auf die beiden anderen Reaktionen liegt.

Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Redoxpotentiale MnL_6^+/MnL_6^{2+} und MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} ist bedeutend geringer als der Lösungsmiteleinfluß auf das Redoxsystem $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$. Während die Verschiebung der $E_{1/2}$ im Falle des $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ bei Verwendung von Tetrabutylammoniumperchlorat noch 1,9 V zwischen Essigsäure und N-Methyl-2-pyrrolidinon betrug, beträgt die Änderung der E_{BBCr}^* -Werte für das System MnL_6^+/MnL_6^{2+} nur mehr 80 mV.

Für die bedeutend geringere Verschiebung der E_{BBCr}^* -Werte des MnL_6^+/MnL_6^{2+} -Systemes ist in erster Linie der durch die Methylgruppe verringerte Effekt des Lösungsmittels auf das Zentralion verantwortlich.

Ein Austausch der Methylgruppe durch ein sperrigeres höheres Homologes (z. B. Isobutylgruppe) sollte zu Redoxsystemen führen,

deren Redoxpotentiale, wie für Bezugssysteme gefordert, vom Lösungsmittel unabhängig werden.

Die Übereinstimmung des UV-Spektrums des in Propylencarbonat (*PC*) elektrochemisch dargestellten MnL_6^{2+} -Komplexes mit dem Spektrum des präparativ gewonnenen $MnL_6(PF_6)_2$ beweist, daß es bei der zweiwertigen Form zu keinem Ligandenaustausch kommt. Das Spektrum des $Mn(ClO_4)_2$ in *PC* zeigte in $3 \times 10^{-3}M$ -Lösung im Bereich von 850 bis 220 nm in der 1 cm-Küvette keine Absorptionsmaxima. Der geringe Einfluß der Lösungsmittel ist ein weiterer Beweis dafür, daß es bei der Oxidation MnL_6^+/MnL_6^{2+} zu keinem Ligandenaustausch kommt. Der Lösungsmittleinfluß auf $Mn(ClO_4)_2$ wurde bereits studiert und zeigte nicht nur eine bedeutend stärkere Abhängigkeit der $E_{\frac{1}{2}BBCr}$ -Werte, sondern auch bei weit negativeren Potentialen liegende Halbwellenpotentiale¹⁶. Auf Grund der geringen Abhängigkeit der E_{BBCr}^* -Werte des Vorganges MnL_6^{2+}/MnL_6^{3+} von der Art des Lösungsmittels ist auch ein Ligandenaustausch der dreiwertigen Form des Mangans während der Dauer der Messung in allen untersuchten Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Dichlormethan und 1,2-Dichloräthan) auszuschließen. Ein Einfluß der drei verwendeten Leitsalze auf die E_{BBCr}^* -Werte war nicht zu beobachten, die in den Tabellen auf mV angeführten Werte liegen innerhalb der Meßgenauigkeit.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Projekt 1969) wird für die Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

- ¹ G. Gritzner, *Mh. Chem.* **107**, 1055 (1976).
- ² V. Gutmann, G. Gritzner und K. Danksagmüller, *Inorg. Chim. Acta* **17**, 81 (1976).
- ³ G. Gritzner, K. Danksagmüller und V. Gutmann, *J. Electroanalytical Chem.* **72**, 177 (1976).
- ⁴ J. A. Riddick und W. B. Bunger, *Techniques of Chemistry*, Band II. Wiley-Interscience, 1970.
- ⁵ P. M. Treichel, G. E. Dirreen und H. J. Mueh, *J. Organomet. Chem.* **44**, 339 (1972).
- ⁶ M. M. Nicholson, *Anal. Chem.* **37**, 1351 (1965).
- ⁷ O. Duschek und V. Gutmann, *Mh. Chem.* **104**, 1259 (1973).
- ⁸ J. Heyrovsky und J. Káta, *Principles of Polarography*, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague (1965).
- ⁹ A. C. Sarapu und R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **14**, 247 (1975).
- ¹⁰ R. S. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
- ¹¹ V. Gutmann, *Structure and Bonding* **15**, 141 (1973).
- ¹² A. Sacco, *Gazz. Chim. Ital.* **86**, 201 (1956).

- ¹³ P. C. Fantucci, V. Valenti und F. Cariati, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 425 (1971).
¹⁴ K. R. Mann, M. Cimolino, G. L. Geoffroy, G. S. Hammond, A. A. Orio, G. Albertin und H. B. Gray, *Inorg. Chim. Acta* **16**, 97 (1976).
¹⁵ F. A. Cotton und F. Zingales, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 351 (1961).
¹⁶ O. Duschek, V. Gutmann und P. Rechberger, *Mh. Chem.* **105**, 62 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien.—
Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien,
und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag,
Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner,
Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder,
Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21,
A-1070 Wien.

Printed in Austria