

## Komplexe von Cu(II), Zn(II), Ni(II) und Mn(II) mit N-m-Tolyl-p-methylbenzhydroxamsäure

Von

Yadvendra K. Agrawal

Department of Chemistry Government Polytechnic Ujjain (M. P.), India

Mit 2 Abbildungen

*(Eingegangen am 24. Mai 1976)*

### *Complexes of N-m-Tolyl-p-methylbenzhydroxamic Acid*

The thermodynamic proton ligand and metal ligand stability constants of N-m-tolyl-p-methylbenzohydroxamic acid with Cu(II), Zn(II), Ni(II), and Mn(II) have been determined at 25° and 35° in several dioxane—water media. The  $pK_a$  and  $\log K_1$  ( $\log K_2$  or  $\log \beta_2$ ) varies linearly with the mole fraction of dioxane at a given temperature but not linearly with the reciprocal of dielectric constants of the medium. Values of  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , and  $\Delta S^\circ$  are tabulated. The stabilities of the complexes mostly follow the order of electron affinities of the metal ions. An attempt has been made to calculate the ligand field stabilization energy of the complexes.

### Einleitung

Die Auswertung von physikalisch-chemischen Daten für eine rationelle analytische Anwendung von Hydroxamsäuren in der organischen und anorganischen Analyse ist wünschenswert. Die meisten dieser Säuren sind wasserunlöslich, jedoch in organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Äthanol, Dioxan etc. ziemlich löslich. Deshalb ließen sich die Stabilitätskonstanten ihrer Protonen- und Metall-Liganden in Dioxan—Wasser-Gemischen bestimmen und auf rein wässriges Medium extrapolieren. In der vorliegenden Mitteilung wird über die thermodynamischen Stabilitätskonstanten der Protonen- und Metall-Liganden von N-m-Tolyl-p-methylbenzhydroxamsäure (*m-T-p-MBHA*) in verschiedenen Dioxan—Wasser-Gemischen bei 25 und 35 °C berichtet.

## Experimenteller Teil

### Reagentien

Alle verwendeten Reagentien waren, sofern nicht anders angegeben, p. A.-Präparate von B. D. H. bzw. von Merck.

### Lösungsmittel

p-Dioxan wurde nach *Weissberger* gereinigt. Destilliertes Wasser wurde über alkalischem  $\text{KMnO}_4$  redestilliert und  $\text{CO}_2$ -frei gemacht.

### Metallperchlorat-Lösungen

Um eine Komplexbildung der Metallionen durch das Anion auf ein Mindestmaß zu verringern, wurden Lösungen von Perchloraten der Metalle durch die Behandlung eines Überschusses an reinem Metalloxid (oder -carbonat) mit  $xM\text{-HClO}_4$  hergestellt, filtriert, aufgekocht ( $\text{CO}_2!$ ) und in geeigneter Weise verdünnt. Die Konzentrationen der Metallionen  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  wurden volumetrisch mit *EDTA*<sup>1, 2</sup> bestimmt.

### Titrant

Die Lösung von  $\text{Bu}_4\text{NOH}$  wurde nach *Kundiff* und *Markunas*<sup>7</sup> hergestellt. Sie wurde auf 0,1M mit der gewünschten Menge Dioxan verdünnt.

### pH-Meßgerät

Zu pH-Messungen diente ein Radiometer, das mit einer Radiometer Glas- und einer Kalomelektrode ausgerüstet war. Für dieses pH-Meßgerät wird eine Genauigkeit von  $\pm 0,01$  pH-Einheit angegeben.

### Bestimmung von $pK_a$

Das Titrationsverfahren entsprach im wesentlichen dem von *Albert* und *Serjeant* empfohlenem Vorgang<sup>4, 5</sup>. Im allgemeinen wurden 0,5 m Mol m-T-p-MBHA und 47,5 ml Lösungsmittel in ein bei 25 °C oder 35 °C auf  $\pm 0,1$  °C thermostatisiertes Dreihals-Titrationsgefäß, das mit einer Glaselektrode, einer Kalomelektrode und einem Mikrobürette ( $5 \times 0,01$  ml) versehen war, gebracht. Durch die Lösung wurde  $\text{N}_2$ , das mit carbonatfreiem Wasser gesättigt war, geschickt und nach 15 min unter Zufügen von 0,1M-Bu<sub>4</sub>NOH im gleichen Lösungsmittelgemisch in aliquoten Anteilen von 0,5 ml titriert. Die höchste, zweckmäßig driftfreie Ablesung am pH-Meßgerät wurde notiert.

### Bestimmung von $\log \beta_2$

5 mMol m-T-p-MBHA wurden eingewogen und in  $x$  ml Dioxan ( $x = 25, 30$  bzw. 35 für 50-, 60- bzw. 70proz. Dioxan—Wasser-Gemisch) gelöst. Dann wurden je 5 ml wäbr. 0,01M-Metallperchlorat- und -Perchlorsäurelösung hinzugefügt und die erforderliche Menge (40 —  $x$  ml) Wasser. Die so erhaltene 0,1M-Lösung von m-T-p-MBHA wurde gegen 0,1M-Bu<sub>4</sub>NOH (im gleichen Solvens) titriert, die in kleinen Mengen unter Ablesung des pH-Meters zugefügt wurde. Die Kontraktion beim Mischen der Lösungsmittel wurde berücksichtigt<sup>6, 7</sup>.

## Berechnungen

Die thermodynamischen Stabilitätskonstanten des aciden Protons ( $pK_a$ ) wurden, wie an anderer Stelle beschrieben<sup>5, 8, 9</sup>, berechnet. Die benötigten Aktivitätskonstanten wurden aus den Daten von *Harned* und *Owen*<sup>10</sup> interpoliert, die Werte für  $\log U_{\bar{H}}$  experimentell bestimmt<sup>11</sup>.

Die Einzelheiten betr. der thermodynamischen Stabilitätskonstanten für die Metall-Liganden werden an anderer Stelle<sup>12, 13</sup> beschrieben. Die Meßwerte wurden in einen Computer vom Typ CDC 3600 eingespeist und daraus  $\log K_1$  und  $\log K_2$  berechnet<sup>14</sup>.

Auch einige andere Berechnungsverfahren, nämlich Interpolation der halben Werte von  $\bar{n}(H)$ <sup>15</sup> und ein Verfahren der schrittweisen Annäherung (*A*)<sup>16</sup> wurde verwendet (Tab. 2).

## Ergebnisse und Diskussion

Die thermodynamische Ionisationskonstante in ihrer Abhängigkeit von dem Molenbruch an Dioxan ist als  $pK_a$  in Tab. 1 bei 25 °C

Tabelle 1. *Thermodynamische Ionisationskonstanten von N-m-Tolyl-p-methylbenzhydroxamsäure*

Dioxan, V/V, %	Molenbruch von Dioxan, $n_2$	$pK_a$	
		$T = 25\text{ °C}$	$T = 35\text{ °C}$
0	0,000	ins., 8,69 <sub>a</sub>	ins., 8,60 <sub>a</sub>
10	0,023	ins., 9,04 <sub>a</sub>	ins., 8,95 <sub>a</sub>
20	0,050	ins., 9,44 <sub>a</sub>	ins., 9,35 <sub>a</sub>
30	0,083	9,93 (9,96 <sup>27</sup> )	9,86 (9,98 <sup>27</sup> )
40	0,123	10,56 (10,57 <sup>27</sup> )	10,46 (10,46 <sup>27</sup> )
45	0,147	10,91	10,80
50	0,174	11,33 (11,32 <sup>27</sup> )	11,23 (11,10 <sup>27</sup> )
60	0,240	12,28	12,20
70	0,330	13,66	13,55

Bemerkungen: ins. = unlöslich; <sup>a</sup>  $pK_a$  wurde mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Als Parameter der Gleichung  $pK_a = m n_2 + C$  ergab sich bei 25 °C  $m = 15,05$ ,  $C = 8,69$ ; bei 35 °C  $m = 15,00$ ,  $C = 8,60$ . Die Werte in Klammer sind Literaturwerte.

und bei 35 °C angegeben. Mittels des Verfahrens der kleinsten Quadrate wurde die Gleichung einer Geraden

$$pK_a = m n_2 + C$$

abgeleitet und die Werte von  $m$  und  $C$  berechnet (Tab. 1). Man kann annehmen, daß die Werte für  $pK_a$  auf  $\pm 0,03$  Einheiten genau sind.

Die thermodynamischen Stabilitätskonstanten der Metall-Liganden sind für  $Mn^{2+}$  für drei Dioxan-Molenbrüche bei beiden Temperaturen (25 und 35 °C) nach allen drei Methoden in Tab. 2 angegeben, für die Ionen  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  und  $Zn^{2+}$  in Auswahl. Die Stabilitätskonstanten waren bei Wiederholung der Bestimmungen auf 0,02 logarithmische Einheiten, und auch darunter, reproduzierbar.

Tabelle 2. *Thermodynamische Stabilitätskonstanten von N-m-Tolyl-p-methylbenzhydroxamsäure mit Ionen der 3 d-Übergangsmetalle*

Metall-Ionen		50% Dioxan—Wasser			60% Dioxan—Wasser			70% Dioxan—Wasser			
		$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	
$Mn^{2+}$	25° (G)	6,50	5,31	11,81	7,45	6,68	14,13	8,65	6,88	15,53	
		(H)	6,52	5,31	11,83	7,47	6,70	14,17	8,67	6,90	15,57
		(A)	6,49	5,29	11,78	7,45	6,66	14,09	8,63	6,85	15,48
	35° (G)	6,40	5,20	11,60	7,35	6,58	13,93	8,55	6,78	15,33	
		(H)	6,43	5,23	11,66	7,38	6,60	13,98	8,56	6,80	15,36
		(A)	6,39	5,19	11,58	7,33	6,55	13,88	8,54	6,75	15,29
$Ni^{2+}$	25° (G)	7,71	6,64	14,35	8,60	6,70	15,30	9,80	7,90	17,70	
		(H)	7,75	6,68	14,41	8,63	6,72	15,35	9,85	7,93	17,78
		(A)	7,70	6,65	14,35	8,58	6,69	15,27	9,78	7,88	17,66
	35° (G)	7,61	6,59	14,20	8,51	6,64	15,15	9,70	7,84	17,54	
	$Cu^{2+}$	25° (G)	10,67	8,85	19,52	11,73	9,85	21,58	12,85	11,05	23,90
			(H)	10,70	8,83	19,53	11,75	9,88	21,63	12,90	11,10
(A)			10,65	8,82	19,47	11,70	9,80	21,50	12,81	11,02	23,83
35° (G)		10,58	8,69	19,27	11,64	9,69	20,33	12,76	10,89	23,65	
$Zn^{2+}$		25° (G)	8,20	6,72	14,92	9,31	7,83	17,14	10,51	9,03	19,54
			(H)	8,22	6,74	14,96	9,35	7,85	17,20	10,55	9,05
	(A)		8,18	6,70	14,88	9,30	7,79	17,09	10,50	9,00	19,50
	35° (G)	8,16	6,62	14,78	9,27	7,73	17,00	10,47	8,93	19,40	

Die Daten für die thermodynamischen Funktionen sind in Tab. 3 zusammengestellt, die Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie (*LFSE*) findet man in Tab. 4.

Ein großer Überschuß des Liganden ( $M:L = 1:10$ ) dient in Gegenwart von freier Perchlorsäure dazu, den pH-Bereich bei der Komplexbildung unter die Hydrolyse des Metallions zu erniedrigen. Es gab keinerlei Hinweis auf polynukleare Komplexe oder eine Hydrolyse des Metallions. Die Stabilitätskonstanten der Protonen- und Metall-Liganden bei 35 °C sind niedriger als bei 25 °C.

Die graphische Darstellung von  $\log K_1$ ,  $\log K_2$  oder  $\log \beta_2$  gegen den Molenbruch von Dioxan ist linear, d. h. die Werte der Stabilitäts-

Tabelle 3. Freie Energie, Enthalpie und Entropieänderungen für die Metallkomplexe der 3 d-Übergangsmetallionen mit *N-m-Tolyl-p-methylbenzhydroxamsäure*

Metall-Ionen	50% Dioxan—Wasser			60% Dioxan—Wasser			70% Dioxan—Wasser			
	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	$\log K_1$	$\log K_2$	$\log \beta_2$	
Mn <sup>2+</sup>	$\Delta G^\circ$	8,87	7,25	16,13	10,17	9,12	19,29	11,81	9,39	21,20
		9,03	7,34	16,37	10,37	9,28	19,65	12,06	9,57	21,63
	$\Delta H^\circ$	4,20	4,20	8,40	4,20	2,52	8,40	4,20	2,52	8,40
		$\Delta S^\circ$	15,66	10,16	25,93	20,02	22,14	39,88	25,52	23,04
		15,69	10,19	25,72	20,02	22,25	36,50	25,50	22,87	42,92
Ni <sup>2+</sup>	$\Delta G^\circ$	10,52	9,02	19,59	11,74	9,15	20,89	13,38	10,78	24,16
		10,74	9,30	20,04	12,01	9,37	21,38	13,69	11,06	24,74
	$\Delta H^\circ$	4,20	2,52	6,31	4,20	2,52	6,31	4,20	2,52	6,31
		$\Delta S^\circ$	21,20	25,36	44,54	25,29	22,20	48,90	30,79	27,70
		21,22	21,99	44,54	25,34	22,22	48,89	30,78	27,70	59,82
Cu <sup>2+</sup>	$\Delta G^\circ$	14,56	12,08	26,70	16,01	13,45	29,56	17,54	15,08	32,62
		14,92	12,26	27,19	16,42	13,67	30,09	18,00	15,37	32,28
	$\Delta H^\circ$	3,79	6,72	10,51	3,79	6,72	10,51	3,79	6,72	10,51
		$\Delta S^\circ$	36,12	17,94	54,30	40,99	22,57	63,76	46,18	28,04
		35,03	17,94	54,11	40,97	22,55	63,51	46,09	28,06	70,62
Zn <sup>2+</sup>	$\Delta G^\circ$	11,19	9,17	20,37	12,71	10,69	23,40	14,34	12,33	26,67
		11,51	9,34	20,85	13,08	10,91	23,99	14,77	12,60	27,37
	$\Delta H^\circ$	1,68	4,20	5,89	1,68	4,20	5,89	1,68	4,20	5,89
		$\Delta S^\circ$	31,86	20,02	48,57	36,99	21,77	58,72	42,46	27,27
		31,89	16,67	48,53	36,98	21,77	58,72	42,46	27,25	69,68

$\Delta G^\circ$  und  $\Delta H^\circ$  in kcal/Mol;  $\Delta S^\circ$  in cal · Mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>; erster Wert für 25 °C, zweiter Wert für 35 °C.

Tabelle 4. Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie ( $\delta H$ ) für zweiwertige Metallionen

Übergangsmetalle	$\Delta H_H$	$\Delta H^\circ$	$(\Delta H^\circ + \Delta H_H)$	$\frac{(n-5)}{5} E_r$	$\delta H$	
Mn <sup>2+</sup>	3 d <sup>5</sup>	654,0	8,40	662,40	0	—
Ni <sup>2+</sup>	3 d <sup>8</sup>	716,0	6,31	722,31	26,75	33,30
Cu <sup>2+</sup>	3 d <sup>9</sup>	716,9	10,51	727,41	35,67	29,25
Zn <sup>2+</sup>	3 d <sup>10</sup>	701,1	5,89	706,99	—	—

$$E_r(\text{Mn—Zn}) = 44,59.$$

konstanten steigen mit steigendem Dioxangehalt an. Da die Dielektrizitätskonstante abnimmt, wird die Wechselwirkung zwischen den Ionen, welche die Metallionen und den Stickstoff der Liganden betrifft, in einem größeren Ausmaß erhöht als die Dipol-Wechselwirkung der

Ionen zwischen dem Metallion und den Molekülen des Lösungsmittels. Eine graphische Darstellung von  $\log K_1$  für Cu(II), Zn(II), Ni(II) und Mn(II) gegen den Molenbruch von Dioxan bei 25 °C wird in Abb. 1 gezeigt.

Trägt man nach *Irving* und *Rossotti*<sup>14</sup> die Stabilitätskonstanten der Komplexe der Metalle Cu(II), Zn(II), Ni(II) und Mn(II) mit

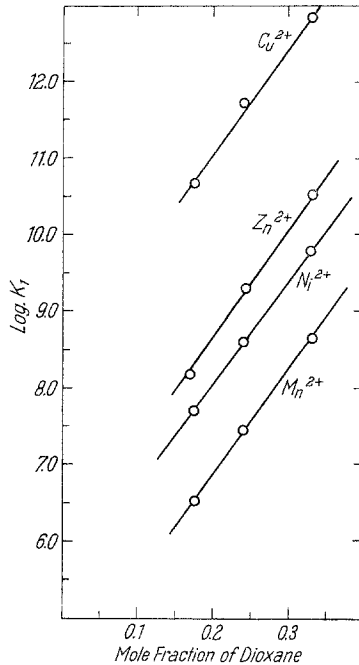


Abb. 1. Änderung der Stabilitätskonstanten ( $\log K_1$ ) mit dem Molenbruch von Dioxan bei 25 °C

N-m-T-p-MBHA gegen die Zusammensetzung des Lösungsmittels Dioxan—Wasser (in den Konzentrationen 50, 60 bzw. 70% Dioxan) auf, erhält man Gerade, welche gegen die Koordinatenachsen um 45° geneigt sind.

Die gleiche Beziehung kann nach *Van Uitert* et al.<sup>15</sup> auch auf viele andere Daten angewendet werden.

Die Reihenfolge für die Komplexe von Cu(II), Zn(II), Ni(II) und Mn(II) mit N-m-T-p-MBHA läßt sich durch folgende Faktoren erklären: a) die Ionenradien, b) die Elektronegativitäten, gemessen durch die Ionisationspotentiale, und c) die Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien. Die normale Stabilitätsreihenfolge für die zweiwertigen

Ionen der Übergangsmetalle der 3d-Übergangsreihe lautet nach *Maley* und *Meller*<sup>16</sup>, ferner nach *Irving* und *Williams*<sup>17</sup>



Für die Stabilitätskonstanten mit N-m-T-p-MBHA gilt die Reihenfolge



Trägt man  $\log K_1$  a) gegen die Ordnungszahl, b) gegen  $\Delta G^\circ$  und c) gegen  $\Delta H^\circ$  auf, erhält man die gleiche Stabilitätsreihenfolge.

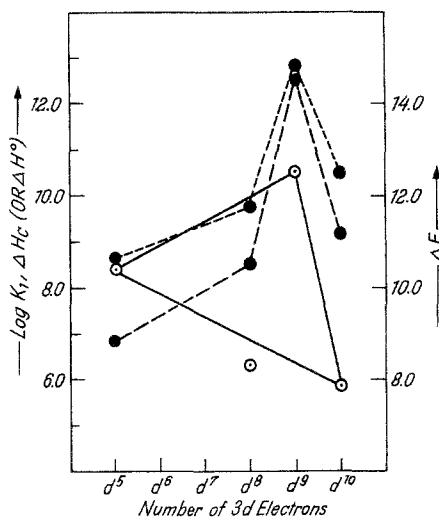


Abb. 2. Graphische Darstellung von  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  und  $\log K_1$  gegen 3 d-Elektronen in 70% Dioxan—Wasser bei 25 °C

Kein abweichendes Muster ergeben die Stabilitätskonstanten für  $\log K_1$  ( $\log K_2$  oder  $\log \beta_2$ ) für N-m-T-p-MBHA mit zweiwertigen Ionen der 3d-Übergangsmetalle (Abb. 2). Die Größen steigen von Mn mit steigender Atomnummer bis zu einem Maximum mit  $3d^9$  [Cu(II)], dann folgt ein Abfall bei  $3d^{10}$  [Zn(II)] in folgender Weise:



Nimmt man die Zahl der 3d-Elektronen (von  $3d^5$  bis  $3d^{10}$ ) als Basis (ohne Kristallfeldstabilisierung) so erkennt man, daß eine große zusätzliche Stabilisierung beim Komplex des  $3d^9$  auftritt, während sie beim  $3d^8$  [Ni(II)] geringer ist. Bekannt ist auch eine Kristallfeldkorrektur, die bis zum Kupfer ansteigt und scharf zum Zink auf Null abfällt<sup>18, 19</sup>. Auch aus Tab. 2 entnimmt man, daß die Stabilitätskonstanten von Zn(II) > Ni(II) und die von Cu(II) beträchtlich größer ist.

Der relativ niedrige Wert von Nickel(II)-Chelat ist möglicherweise einer sterischen Behinderung zuzuschreiben, welche die Bildung einer planar-quadratischen Struktur verhindert. Dieselbe Reihenfolge der Stabilitäten von Nickel-Chelaten wurde bei einem anderen Liganden beobachtet<sup>20, 21</sup>. Ferner zeigt die Hydrolysenkonstante,  $Zn > Ni$ , eine größere Affinität des  $Zn^{2+}$ -Ions für die OH-Gruppe an. Die Hydroxamsäure mit der funktionellen Gruppierung  $-CO-N-OH$  trägt, ähnlich wie die OH-Gruppe, ein negativ geladenes Sauerstoffion.

Wären die beteiligten Bindungen stärker ionisch, wäre zu erwarten, daß das kleinere  $Zn^{2+}$ -Ion<sup>22</sup> einen stabileren Komplex bildet als bei  $Ni^{2+}$  beobachtet wurde. Eine graphische Darstellung von  $\Delta F^\circ$  und  $\Delta H^\circ$  gegen die 3d-Übergangsmetalle entspricht, wie in Fig. 3 gezeigt, der gleichen Reihenfolge. Der Wert von  $\Delta H^\circ$  für Nickel ist aus vorerwähntem Grund niedriger als erwartet. Ebenso weist der relativ niedrige Wert von  $Ni^{2+}$  auf die sterische Behinderung hin, welche die Bildung einer planar-quadratischen Struktur verhindert<sup>20</sup>.  $3d^9$  zeigt eine beträchtliche Stabilisierung.

Die Beständigkeit des Cu(II)-Komplexes ist viel größer als nach seinem Ionenradius oder elektronegativen Verhalten zu erwarten wäre. Die außerordentliche Beständigkeit des Cu(II)-Komplexes, der planar-quadratisch ist, wurde auf das *Jahn—Teller*-Theorem<sup>24</sup> zurückgeführt.

Stellt man die Werte für  $\log K_1$  gegen die entsprechenden Gesamtionisationspotentiale von Cu(II), Zn(II), Ni(II) und Mn(II) graphisch dar, um die Wirkung der Elektronenaffinität der Metallionen auf die Beständigkeit ihrer Komplexe zu erkennen, erhält man eine Gerade bei allen Prozentgehalten der Dioxan—Wasser-Gemische; dies zeigt, daß die Stabilität des ersten gebildeten Komplexes ( $\log K_1$ ) dem zentralen Metallion direkt proportional ist. Der dem Cu(II)-Komplex entsprechende Punkt befindet sich (in allen Fällen) oberhalb der geraden Linie, das heißt, daß das Kupfer einen höheren Beständigkeitsgrad besitzt. Diese zusätzliche Beständigkeit kann der einzigartigen elektronischen Konfiguration des  $Cu^{2+}$ -Ions zugeschrieben werden, das infolge der tetragonalen Verzerrung der oktaedrischen Symmetrie als Folge des *Jahn—Teller*-Effekts zu einer zusätzlichen Stabilisierung fähig ist.

Wie es normalerweise zutrifft, sind die durchschnittlichen Stabilitätskonstanten  $\log K_{av}$  niedriger als der Wert von  $pK_a$  von *N-T-p-MBHA*, und das Verhältnis ( $K_1/K_2$ ) wird bei allen Systemen positiv gefunden. Die Trennungsfaktoren zwischen den ersten und zweiten Stabilitätskonstanten liegen gut innerhalb des erwarteten Bereiches, und das Fehlen hoher Werte deutet darauf hin, daß es für die Addition der zweiten Chelatgruppe nur eine geringe oder keine sterische Behin-

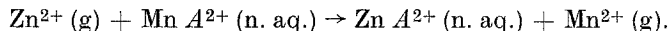


derung gibt. Das besagt offenbar auch, daß die Tendenz zur Bildung einer neutralen Komplex-Species fast gleich ist. Ebenso läßt sich beobachten, daß die Werte für  $\log K_2$  niedriger liegen als für  $\log K_1$  (Tab. 2). Dies läßt vermuten, daß bei diesen Systemen nicht nur die statistische Wirkung zu berücksichtigen ist, sondern daß auch der elektrostatische Effekt wichtig ist<sup>25</sup>.

Die Stabilitätskonstanten der Komplexe stehen zu den Änderungen der freien Energie und folglich zur temperaturunabhängigen Reaktionswärme in Beziehung:

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ.$$

Diese Werte werden in Abb. 2 und in den Tab. 3 und 4 angegeben. Gemäß der Ligandenfeld-Theorie werden die thermodynamischen Eigenschaften der Metallchelate durch innere Schalen in den Ionen der Übergangsmetalle verändert und die Spaltung der Orbitale im Ligandenfeld bewirkt, verglichen mit der Energie, die beim Fehlen des Ligandenfeldes in Erscheinung treten würde, eine Stabilisierung der inneren Elektronen<sup>24</sup>. *George* und *McClure*<sup>26</sup> haben die Kontraktionsenergie der Übergangsreihe  $3d^5-3d^{10}$ , *Er* (Mn—Zn), als Reaktionswärme definiert:



„*Er*“ läßt sich aus der folgenden Gleichung berechnen:

$$Er = -[\Delta H_H(\text{Zn}^{2+}) + \Delta H^\circ(\text{Zn}^{2+})] + [\Delta H_H(\text{Mn}^{2+}) + \Delta H^\circ(\text{Mn}^{2+})],$$

wobei  $\Delta H_H(M^{2+})$  die Hydratisierungswärme des Übergangsmetallions, nämlich  $M^{2+}(\text{gasförmig}) = M^{2+}(\text{aq.})$  ist.  $\Delta H^\circ$  ist die Wärme für die Komplexbildung.

Die Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie (*LFSE*),  $\delta H$ , in einem Komplex des  $3d^n$ -Übergangsmetallions  $M^{2+}$  läßt sich aus den Veränderungen der Enthalpie erhalten, wenn angenommen wird, daß alle Komplexe von  $\text{Mn}^{2+}$  bis  $\text{Zn}^{2+}$  die gleiche Symmetrie haben<sup>26</sup>; folglich ist

$$\delta H(M^{2+}) = \Delta H^\circ(\text{Mn}^{2+}) - \frac{(n-5)}{5} Er - \Delta H^\circ(M^{2+}) + \Delta H^\circ(\text{Mn}^{2+}) - \\ - \Delta H_H(M^{2+})$$

wobei  $n$  die Anzahl der d-Elektronen ist.

Daß die graphische Darstellung der  $\Delta H^\circ$  der zweiwertigen Ionen der Übergangsmetalle gegen die Ordnungszahl einen Höcker aufweist, läßt sich mit Hilfe der Ionisationspotentiale interpretieren, welche einen ähnlichen Verlauf nehmen. Die untere Linie in Abb. 2 stellt dieselbe Größe, jedoch unter Berücksichtigung der Ligandenfeld-

Stabilisierungsenergie dar; hier steigt  $\Delta H^\circ$  gegen die Ordnungszahl regelmäßig an.

Die Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie wurde ermittelt als die zu einem gegebenen Abszissenwert gehörige Differenz entsprechender Punkte der ein Maximum von 29,5 kcal erreichenden Höckerkurve und der zwischen den  $(\Delta H_H + \Delta H^\circ)$ -Werten für Mn(II) und Zn(II) gezogenen Verbindungsgeraden.

Da so die *LFSE* von  $3d^5$  zu  $3d^8$  steigt und gegen  $3d^{10}$  abfällt, ergibt sich die feldstabilisierte Reihung  $Ni^{2+} > Cu^{2+}$  (Tab. 4).

Der Autor ist Herrn Prof. *K. G. Pillai*, Vorstand der staatlichen technischen Universität Ujjain (M. P.) für die Beistellung der benötigten Hilfsmittel zu Dank verpflichtet. Er bringt den Herren Prof. *A. B. Biswas* und Prof. *S. C. Bhattacharyya*, Abt. für Chemie im Indian Institute of Technology, Powai, Bombay, für ihre wertvollen Anregungen und die stetige Förderung den besten Dank zum Ausdruck.

### Literatur

- <sup>1</sup> *F. J. Welcher*, The Analytical Use of Ethylenediamine Tetraacetic Acid, S. 149, 234, 242. Princeton: Van Nostrand. 1961.
- <sup>2</sup> *A. I. Vogel*, A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, S. 343. London: Longmans-Green. 1961.
- <sup>3</sup> *R. H. Cundiff* und *P. C. Markunas*, Anal. Chem. **34** (1962), 584.
- <sup>4</sup> *A. Albert* und *E. P. Serjeant*, Ionisation Constants of Acids and Bases, S. 28. London: Methuen. 1962.
- <sup>5</sup> *Y. K. Agrawal* und *S. G. Tandon*, J. Electroanal. Chem. **40** (1972) 226.
- <sup>6</sup> *H. M. N. H. Irving* und *V. S. Mahnot*, J. Inorg. Nucl. Chem. **30** (1968), 1215.
- <sup>7</sup> *H. M. Irving* und *H. S. Rossotti*, J. Chem. Soc. **1954**, 2910.
- <sup>8</sup> *Y. K. Agrawal* und *S. G. Tandon*, Talanta **19** (1972), 700.
- <sup>9</sup> *Y. K. Agrawal*, *V. P. Khare* und *A. S. Kapoor*, J. Electroanal. Chem. **54** (1954), 433.
- <sup>10</sup> *H. S. Harned* und *B. B. Owen*, The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, S. 716—718. New York: Reinhold. 1957.
- <sup>11</sup> *Y. K. Agrawal*, Talanta **20** (1973), 1354.
- <sup>12</sup> *Y. K. Agrawal* und *S. G. Tandon*, J. Inorg. Nucl. Chem. **34** (1972), 1291; **37** (869), (1974).
- <sup>13</sup> *Y. K. Agrawal* und *S. G. Tandon*, Z. Phys. Chemie [Leipzig] **255** (1974), 644.
- <sup>14</sup> *H. Irving* und *H. Rossotti*, Acta Chem. Scand. **10** (1956), 72.
- <sup>15</sup> *L. G. van Uitert*, *W. C. Ferneliuss*, und *B. E. Douglas*, J. Amer. Chem. Soc. **75** (1953), 2739.
- <sup>16</sup> *L. E. Maley* und *D. P. Mellor*, Austral. J. Sci. Res. **A 2** (1949), 579.
- <sup>17</sup> *H. Irving* und *R. P. J. Williams*, Nature **162** (1948), 746.
- <sup>18</sup> *L. E. Orgel*, Tenth Solvay Conference, Brussels (1956), S. 289.
- <sup>19</sup> *J. Bjerrum* und *C. K. Jørgensen*, Rev. Trav. Chim. Pays-Bas **75** (1956), 658.
- <sup>20</sup> *W. D. Johnston* und *H. Freiser*, Anal. Chim. Acta **11** (1954), 201; **11** (1954), 301.

- <sup>21</sup> *E. E. Bryant* und *W. C. Freiser*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76** (1954), 1696, 4864, 5351.
- <sup>22</sup> *L. L. Quill*, *The Chemistry of the Materials, Thermodynamics*, National Nuclear Energy Series, Div. IV, Vol. **19 B**, New York.
- <sup>23</sup> *D. D. Perrin*, *Organic Complexing Reagents*. New York: Wiley-Interscience. 1964.
- <sup>24</sup> *L. E. Orgel*, *An Introduction to Transition—Metal Chemistry Ligan Field Theory*. London: Methuen. 1966.
- <sup>25</sup> *Stability Constants of Metal Complexes, Part I*: London, The Chemical Society, Spl. Publication. 1957.
- <sup>26</sup> *P. George* und *D. S. McClure*, *Progress in Inorganic Chemistry* (*F. A. Cotton*, Hrsg.), Vol. I, S. 381, New York: Interscience. 1959.
- <sup>27</sup> *J. P. Shukla* und *S. G. Tandon*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 1681 (1971).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. Y. K. Agrawal*  
*Health Physics Division*  
*Bhabha Atomic Research Centre*  
*Trombay, Bombay-400 085*  
*India*