

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

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

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

Eingegangen am 11. Juni 1975

Untersucht wurde der Einfluß von Azeton, Sauerstoff und von Chloriden auf die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) in den Systemen Fe(II)—Cl⁻—O₂—Azeton—Methanol. Wie festgestellt wurde, wirkt in den untersuchten Systemen oxidierend auf Fe(II) Azeton und Sauerstoff. Bei hohem Azetongehalt ist die Oxidationswirkung des Sauerstoffs vernachlässigbar gering. In Systemen, in denen ein Überschuß an Cl⁻-Ionen herrscht, wird — zufolge der Bildung von [FeCl₄]²⁻-Ionen, die Redoxveränderungen gegenüber als relativ beständig angesehen werden — die Geschwindigkeit der Redoxvorgänge herabgesetzt. Der Sauerstoffanteil an der Oxidation von Fe(II) in diesen Systemen ist ausgeprägter; die Oxidationsgeschwindigkeiten von Fe(II) zu Fe(III) sind höher bei niedrigerem Azetongehalt, verglichen mit Systemen von geringerer Cl⁻-Ionen-Konzentration. Für alle untersuchten Systeme wird angenommen, daß Redoxvorgängen Komplexe mit heterogener Koordinationssphäre unterliegen und daß das Redoxverhalten der Komplexe durch die Bildung eines σ -Donor- und σ -Donor- und π -Akzeptor-Systems in der Koordinationssphäre bedingt wird. Die Funktion des Chloroliganden im Oxidationsmechanismus von Fe(II) durch Azeton wurde überprüft. Die Funktion des Sauerstoffs als Liganden im Oxidationsmechanismus von Fe(II) und die Produkte seiner Reduktion wurden nicht näher untersucht.

The influence of acetone, oxygen, and of chlorides on the oxidation of Fe(II) to Fe(III) for the systems Fe(II)—Cl⁻—O₂—acetone—methanol was studied. It has been found that acetone and oxygen have in these systems an oxidizing effect on Fe(II). For a high acetone content is the oxygen effect negligible. The rate of the redox processes is decreased in systems with an excess of Cl⁻ ions, due to the formation of [FeCl₄]²⁻ ions which are considered to be comparatively stable against redox changes. The oxygen contribution to the oxidation of Fe(II) in these systems is more expressive; the oxidation rate of Fe(II) to Fe(III) is greater for a lower acetone content than in systems of lower concentration of the Cl⁻ ions. Complexes that are supposed to undergo redox processes are for all the studied systems those with heterogeneous coordination sphere; likewise it is supposed that the redox behaviour of complexes is conditioned by the formation of σ donor and σ donor and π acceptor system in the coordination sphere. The function of the chloroligand in the oxidation mechanism of Fe(II) by acetone was verified. The function of oxygen as a ligand in the oxidation mechanism of Fe(II) as well as the products of its reduction were not investigated in detail.

Изучалось влияние ацетона, кислорода и хлоридов на окисление Fe(II) до Fe(III) в системах Fe(II)—Cl⁻—O₂—ацетон—метилловый спирт. Было найдено, что в

исследованных системах ацетон и кислород окисляют Fe(II). С увеличением концентрации ацетона окислительная способность кислорода практически равна нулю. В системах с высокой концентрацией Cl⁻-ионов скорость окислительно-восстановительных процессов понижается в результате образования [FeCl₄]²⁻-ионов, которые считаются относительно устойчивыми по отношению к окислительно-восстановительным изменениям. Роль кислорода в окислении Fe(II) в этих системах более выразительна, а максимальная скорость окисления Fe(II) до Fe(III) достигается при более низкой концентрации ацетона по сравнению с системами с более низкой концентрацией Cl⁻-ионов. Высказано предположение, что во всех исследованных системах окислительно-восстановительным изменениям подвергаются комплексы с гетерогенной координационной сферой и окислительно-восстановительные свойства комплексов обусловлены образованием σ -донорной и π -акцепторной системы в координационной сфере. Подтверждена функция хлора как лиганда в механизме окисления Fe(II) ацетоном. Функция кислорода как лиганда в механизме окисления Fe(II) и продукты его восстановления не были более подробно изучены.

In Arbeit [1] wurden spontane Redoxvorgänge, die in Azetonlösungen von FeCl₃ auftreten, untersucht. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse wurden Schlußfolgerungen über die Beziehungen zwischen den Redoxveränderungen des zentralen Atoms und der Liganden einerseits, und der Zusammensetzung und Struktur der Komplexe andererseits, gezogen.

Es wurde festgestellt, daß in Azetonlösungen von FeCl₃ ein zyklischer Redoxprozeß stattfindet. In der Koordinationssphäre des Chloroeisen(III)-komplexes, in der Cl⁻, Azeton und Methanol oder Wasser als Liganden vorkommen, wird das zentrale Atom reduziert, und eines der Liganden, wahrscheinlich das Chloroligand, oxidiert. In Azetonlösungen von Chloroeisen(II)-komplexen hingegen, wird das zentrale Atom oxidiert bei gleichzeitiger Reduktion des Azetons. Die Anwesenheit des Chloroliganden ist jedoch für beide spontanen Prozesse notwendig.

In Systemen, in denen [FeCl₄]²⁻-Anionen vorherrschen, ist die Geschwindigkeit der Oxidation des zentralen Atoms geringer [1].

Die vorliegende Arbeit ist dem Studium der Bedingungen der spontanen Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) in Azeton und Methanol gewidmet, sowie der Untersuchung des Einflusses von Sauerstoff, gelöst in Azeton, auf die Geschwindigkeit der Oxidation von Chloroeisen(II)-komplexen.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Azeton p. a. (Lachema, Brno) wurde mit KMnO₄ gereinigt [2], destilliert, mit Nalsit Molekularsieben getrocknet [3] und rektifiziert. Methanol p. a. (Lachema, Brno) wurde nach [4] gereinigt. Das wasserfreie Eisen(II)-chlorid wurde durch Reduktion des wasserfreien Eisen(III)-chlorids im Wasserstoffstrom gewonnen [5]. Der Stickstoff aus der Bombe wurde durch Überleitung durch eine alkalische Lösung von Na-Anthrachinon-2-Sulfonan und P₂O₅ von Sauerstoff und Wasser befreit. Die übrigen verwendeten Chemikalien waren p. a. (Lachema, Brno).

Apparatur

Für die Messungen wurden folgende Apparate verwendet: Ein Spektralphotometer Specord UV VIS (Zeiss, Jena), $50\,000\text{--}12\,500\text{ cm}^{-1}$ und ein Spektralphotometer ŠF-10 (UdSSR Provenienz), $25\,000\text{--}13\,300\text{ cm}^{-1}$

Analysen der Systeme

Die Konzentration von Fe wurde elektroanalytisch [6], die von Cl^- mittels Titration mit AgNO_3 potentiometrisch [7], von O_2 nach der modifizierten Winklerschen Methode [8, 9] bestimmt.

Die Konzentration von Sauerstoff im Azeton oder Methanol wurde als vernachlässigbar betrachtet, wenn nach 30-minütigem Durchblasen des Lösungsmittels mit gereinigtem Stickstoff und bei Erwärmung, die modifizierte Winklersche Methode [8, 9] keinen Sauerstoff bestätigte. Die Systeme für die spektrophotometrischen Messungen wurden in Stickstoffatmosphäre bereitet.

Resultate

Der Verlauf der Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) wurde in Systemen mit den Komponenten $\text{FeCl}_2\text{--LiCl--Azeton--Methanol}$ auf Grund des Anwachsens der Absorbanz bei der Wellenzahl $\tilde{\nu} = 27\,550\text{ cm}^{-1}$ (363 nm) beobachtet. Die Intensität der Absorbanz in der Lage ihres Maximums, d. i. bei der angeführten Wellenzahl ist der Konzentration des durch Oxidation von Fe(II) entstandenen Fe(III) in den untersuchten Systemen proportional. Die Bande der Elektronenübertragung mit ihren Maximum bei $27\,550\text{ cm}^{-1}$ ist für Azeton- und Azeton-Methanollösungen von Chloroeisen(III)-komplexen charakteristisch, während Chloroeisen(II)-komplexe in den angeführten Lösungsmitteln bei dieser Wellenzahl praktisch kein Licht absorbieren [1].

Zum Studium der Redoxprozesse wurden diese Systeme ausgesucht: $\text{FeCl}_2\text{--Azeton--Methanol}$; $\text{FeCl}_2\text{--LiCl--Azeton--Methanol}$, mit dem Verhältnis von $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:3$; $\text{FeCl}_2\text{--LiCl--Azeton--Methanol}$, mit dem Verhältnis von $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:6$.

Die Sauerstoffkonzentration in den untersuchten Systemen betrug $8 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, $4 \cdot 10^{-4}\text{ M}$ und hatte Werte, die mittels der modifizierten Winklerschen Methode nicht mehr bestimmbar waren [8, 9].

Die in den genannten Systemen stattfindenden Redoxprozesse, wurden in Zeitintervallen von 2 bis 25 Minuten verfolgt, gerechnet von der Bereitung der Lösung. Das Beobachten in einem längeren Zeitintervall ergab keine eindeutig reproduzierbaren Ergebnisse, da in Systemen mit den Komponenten $\text{Fe(II)--Fe(III)--Azeton--Cl--Methanol}$ zyklische Redoxvorgänge die Konzentration der Anionen-

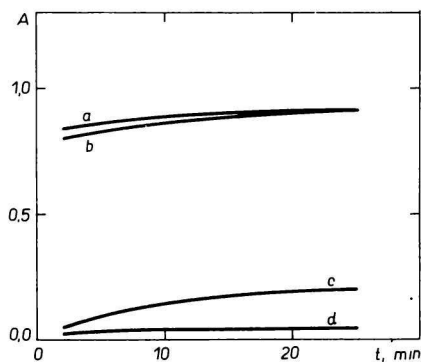


Abb. 1. Abhängigkeit der Absorbanz der Systeme $\text{FeCl}_2\text{--(LiCl)--Azeton--Methanol--Sauerstoff}$ von der Zeit.

$[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:2$ (ohne LiCl).

a) 95% Azeton, $c(\text{O}_2) = 8 \cdot 10^{-4}\text{ M}$; b) 95% Azeton, ohne O_2 ; c) 65% Azeton, $c(\text{O}_2) = 8 \cdot 10^{-4}\text{ M}$; d) 65% Azeton, ohne O_2 .

$c(\text{FeCl}_2) = 5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$, Küvette $0,5\text{ cm}$, $t\ 20^\circ\text{C}$, Specord UV VIS, $\lambda = 363\text{ nm}$.

radikale des Azetons erhöhen, die ebenfalls bei der gleichen Wellenzahl Licht absorbieren. Bei den von uns angewendeten Zeitintervallen kann das Anwachsen der Absorbanz der Systeme, bewirkt durch diese Anionradikale, vernachlässigt werden.

In allen untersuchten Systemen betrug die Konzentration des Eisen(II)-chlorids $c(\text{FeCl}_2) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

Das Anwachsen der Absorbanz in den Systemen FeCl_2 —Azeton—Methanol mit unterschiedlichem Sauerstoff- und Azetongehalt im Gebiet von 363 nm und in Abhängigkeit von der Zeit, ist in Abb. 1 graphisch dargestellt.

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) mit der größten Geschwindigkeit in Systemen mit dem höchsten Azetongehalt (95 Vol.%) verläuft, und in diesen Systemen ist der Sauerstoffeinfluß auf die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) praktisch vernachlässigbar. Bei Senkung der Azetonkonzentration, d. i. bei Erhöhung der Methanolkonzentration verläuft der Redoxvorgang relativ langsamer, dafür wird der Sauerstoffeinfluß deutlicher erkennbar.

In Systemen mit 65% Azeton wurde bei einer Sauerstoffkonzentration von $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ in 25 Minuten 4,5-mal mehr Fe(II) oxidiert, als in Systemen mit dem gleichen Azetongehalt, bei denen sich jedoch die Anwesenheit von Sauerstoff mit der angegebenen Methode nicht nachweisen ließ.

In gleicher Weise wurde der Verlauf der Redoxvorgänge in den Systemen FeCl_2 —LiCl—Azeton—Methanol mit verschiedenem Sauerstoffgehalt verfolgt, die das Verhältnis von $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:2,98$ aufwiesen. Da dieses Verhältnis mit dem von $[\text{Fe(III)}]:[\text{Cl}^-]$ in Systemen mit FeCl_3 praktisch identisch ist, entspricht der Absorbanzzuwachs bei $27\,550 \text{ cm}^{-1}$ der Menge des oxidierten Fe(II).

Auch in diesen Systemen verläuft die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) am schnellsten bei 95% Azetongehalt. Nach 20 Minuten ist 82,3% des im System anwesenden Fe(II) oxidiert. Bei diesen Bedingungen hat die im System vorhandene Sauerstoffmenge im untersuchten Zeitintervall, keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Redoxveränderungen. Durch Senken der Azetonkonzentration sinkt auch die Geschwindigkeit des Redoxprozesses bei gleichzeitigem Steigen des Sauerstoffeinflusses, wie dies aus Abb. 2 zu ersehen ist.

In den Systemen FeCl_2 —LiCl—Azeton—Methanol mit einem Verhältnis von $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:6$, wurde der Einfluß untersucht, den ein Überschuß an Chloridionen im System ausübt, und die

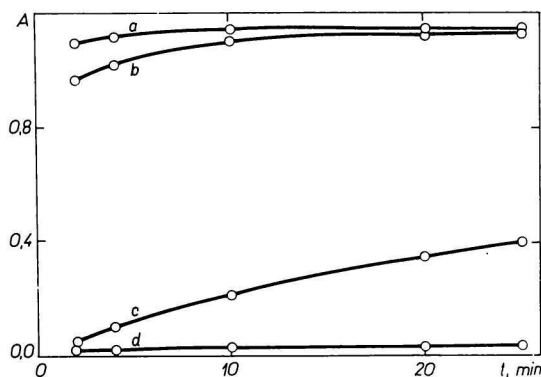


Abb. 2. Abhängigkeit der Absorbanz der Systeme FeCl_2 —(LiCl)—Azeton—Methanol—Sauerstoff von der Zeit.

$$[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:2,98.$$

a) 95% Azeton, $c(\text{O}_2) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) 95% Azeton, ohne O_2 ; c) 65% Azeton, $c(\text{O}_2) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; d) 65% Azeton, ohne O_2 .

$c(\text{FeCl}_2) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, Küvette 0,5 cm, t 20°C, Specord UV VIS, $\lambda = 363 \text{ nm}$.

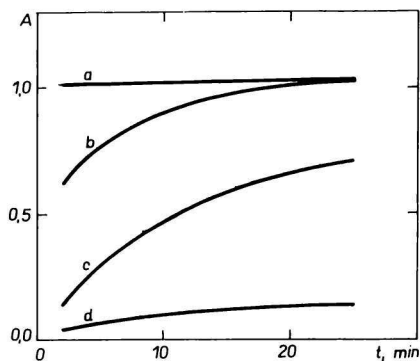


Abb. 3. Abhängigkeit der Absorbanz der Systeme $\text{FeCl}_2\text{—LiCl—Azeton—Methanol—Sauerstoff}$ von der Zeit.

$[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:5,96$.

a) 95% Azeton, $c(\text{O}_2) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; b) 95% Azeton, ohne O_2 ; c) 65% Azeton, $c(\text{O}_2) = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; d) 65% Azeton, ohne O_2 .

Beständigkeit der komplexen Anionen $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ gegenüber der Oxidation des zentralen Atoms wurde mit der des Anions $[\text{FeCl}_4]^-$ gegenüber seiner Reduktion verglichen.

Der Wert der Absorbanz in den Systemen $\text{FeCl}_3\text{—LiCl—Azeton—Methanol}$ mit dem Verhältnis von $[\text{Fe(III)}]:[\text{Cl}^-] = 1:6$ hängt von der Azetonkonzentration dieser Systeme ab. Die Lage des Maximums der Absorptionsbande ändert sich bis zu einem 40%igen Gehalt an Methanol nicht. Die Absorbanzwerte (A) dieser Systeme bei dem Verhältnis von $[\text{Fe(III)}]:[\text{Cl}^-] = 1:5,9$ und $c(\text{FeCl}_3) = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, Küvette 0,5 cm, sind:

95 Vol.% Azeton	5 Vol.% Methanol	$A = 1,885$
85 Vol.% Azeton	15 Vol.% Methanol	$A = 1,880$
75 Vol.% Azeton	25 Vol.% Methanol	$A = 1,860$
65 Vol.% Azeton	35 Vol.% Methanol	$A = 1,820$

Die Absorbanzwerte in den Systemen $\text{FeCl}_2\text{—LiCl—Azeton—Methanol}$ mit dem Verhältnis von $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:5,85$ sind für verschiedene Sauerstoffgehaltswerte in Abb. 3 als Veränderung der Absorbanz in Abhängigkeit von der Zeit, graphisch dargestellt.

Zum Unterschied von den übrigen Systemen, wurde in jenen, die eine höhere Sauerstoffkonzentration als $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ aufweisen, beobachtet, daß die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) dann am schnellsten verläuft, und die meisten Fe(II) -Ionen werden im untersuchten Zeitintervall ebenfalls dann oxidiert, wenn die Azetonkonzentration 85 Vol.% beträgt. Der Sauerstoffeinfluß zeigt sich ausgeprägter, wie in den übrigen Systemen, hauptsächlich bei höheren Azetonkonzentrationen. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß in diesen Systemen die Redoxvorgänge am langsamsten verlaufen.

Um die Funktion des Chloroliganden im Mechanismus der innerkomplexen Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) durch Azeton zu überprüfen, wurden aus der Methanollösung von FeCl_2 , die mit SCN^- -Ionen keine positive Reaktion auf die Anwesenheit von Fe(III) -Ionen aufwies, die Chloridionen durch Zugabe einer Methanollösung von AgNO_3 ausgefällt. Nach Hinzufügung einer Azetonlösung von LiCl war die Reaktion auf Fe(III) -Ionen eindeutig positiv. In die Vergleichslösung wurde die gleiche Azetonmenge hinzugefügt. Die Reaktion auf Fe(III) -Ionen war auch nach längerer Zeit negativ.

Diskussion

Wie die Arbeiten [9, 10] anführen, können in den Systemen $\text{FeCl}_2\text{—LiCl—Azeton—Methanol}$ Sauerstoffmoleküle, gelöst in den verwendeten Lösungsmitteln, oder Azetonmoleküle die oxidierende Wirkung ausüben. Beide möglichen oxidierenden Komponenten müssen bei innerkomplexen Redoxvorgängen notwendig einen Bestandteil der Koordinationssphäre des Fe(II) -komplexes bilden.

Den Fe(II)-Komplexen wird — bis auf das tetraedrische $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ — eine oktaedrische Struktur, bzw. die Koordinationsnummer 6 zugeschrieben. Wenn wir annehmen, daß ein Redoxvorgang in Komplexen mit heterogener Koordinationssphäre zufolge des gegenseitigen Ligandeneinflusses durch das zentrale Atom stattfindet, kann gefolgert werden, daß Redoxvorgänge in Fe(II)-Komplexen stattfinden, in denen das zentrale Atom von sechs Liganden umgeben wird.

In Systemen mit 95% Azeton wird die Oxidationswirkung hauptsächlich durch die in der Koordinationssphäre des Komplexes sich befindlichen Azetonmoleküle ausgeübt. Mit wachsender Konzentration des Methanols wächst auch die relative Wahrscheinlichkeit der Bildung von Komplexen, die Sauerstoff in ihrer Koordinationssphäre enthalten, wodurch der Einfluß des Sauerstoffs auf den Verlauf des Redoxvorganges erhöht wird. In Systemen mit mehr als 25% Methanolgehalt, wird die Oxidationswirkung vorwiegend vom Sauerstoff bestritten.

Durch Verfolgen der Geschwindigkeit der Redoxveränderungen in den Systemen $\text{FeCl}_2\text{—LiCl—Azeton—Methanol}$ mit dem Verhältnis von $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:6$, und durch den Vergleich mit Systemen mit einem höheren Anteil dieser Komponenten, wurde die Beständigkeit der genannten Systeme gegenüber Redoxvorgängen geprüft. Die experimentellen Ergebnisse, insbesondere die höchste Stabilität der Komplexe in Systemen mit dem Verhältnis von $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:6$, erlauben die Annahme, daß die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) wahrscheinlich nach einem vorausgegangenem Substitutionsvorgang erfolgt, bei welchem ein oder mehrere Chloroliganden aus $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ durch ein oder mehrere Azetonmoleküle, bzw. Sauerstoffmoleküle substituiert werden, wodurch eine heterogene Koordinationssphäre gebildet wird, die die Fähigkeit aufweist, sich am innerkomplexen Redoxvorgang zu beteiligen.

Furlani und Mitarbeiter gelangten in den Arbeiten [11, 12] auf Grund einer Analyse der Elektronen-Absorptionsspektren für wäßrige und Alkohollösungen von FeCl_2 im nahen ultraroten Bereich des Spektrums zu der Schlußfolgerung, wonach durch Erhöhung der Konzentration der Cl^- -Ionen $[\text{FeCl}_4]^{2-}$ -Anionen gebildet werden, die in erster Reihe Redoxveränderungen unterliegen. Gegen diese Schlußfolgerung erheben wir den Einwand, daß in der Koordinationssphäre dieser Zusammensetzung keine reduzierbare Komponente enthalten ist, und die oxidierende Wirkung des Sauerstoffs ohne vorhergehende Substitutionsreaktion nicht erklärt werden kann.

Die Oxidation von Fe(II) und die Bildung des Anionenradikals von Azeton könnte durch eine Elektronenübertragung vom zentralen Atom über das Chloroligand bis auf das Lösungsmittel erklärt werden, dessen Moleküle sich in der sekundären Koordinationssphäre befinden. Bei dieser Voraussetzung sollte allerdings eine Absorptionsbande des Typs CTTS existieren. Die Absorptionseigenschaften von Azeton im Gebiet des Vorkommens der angenommenen Absorptionsbande ließen vorläufig nicht zu, die Bande zu registrieren.

Die Literatur bringt zahlreiche Angaben über eine Elektronenübertragung dieser Art. Das spektrale Verhalten der Azetonlösungen von FeCl_2 , die überwiegend Fe(III)-Ionen enthalten, sowie das spektrale Verhalten von älteren FeCl_3 -Lösungen in Azeton schließen das Vorhandensein solvatierter Elektronen in diesen Systemen nicht aus.

In Systemen mit dem Verhältnis von $[\text{Fe(II)}]:[\text{Cl}^-] = 1:6$ und mit 85% Azetongehalt, zeigt die Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) die größte Geschwindigkeit. Durch weitere Erhöhung der Azetonkonzentration wird die Geschwindigkeit des Redoxvorganges gesenkt. Diese experimentelle Tatsache spricht für den Umstand, daß bei diesem Azeton- und Methanolverhältnis, die Zusammensetzung der Koordinationssphäre für den untersuchten Redoxprozeß optimal ist. Mit Rücksicht auf die Werte der dielektrischen Konstanten von Azeton und Methanol, kann angenommen werden, daß eine Erhöhung des Azetongehaltes

die Bildung von Chloroisen(II)-Komplexen mit einer höheren Anzahl von Chloroliganden in der Koordinationssphäre fördert, durch ein Herabsinken des Azetongehaltes sinkt die Zahl der Azetonmoleküle in der Koordinationssphäre. Die Senkung oder Erhöhung des Azetongehaltes im System wirkt auf das Verhältnis der Zahl der Chloroliganden und der Azetonmoleküle als Liganden. Die Bedeutung des Verhältnisses dieser beiden Komponenten der Koordinationssphäre, event. auch ihre Lokalisierung, ist auch aus der experimentell beobachteten Tatsache ersichtlich, wonach ohne Anwesenheit von Cl⁻-Ionen im System, keine Oxidation von Fe(II) zu Fe(III) durch das Azeton erfolgt.

In den obigen Erwägungen haben wir die Anwesenheit von Sauerstoff nicht in Betracht gezogen, u. zw. mit Rücksicht auf den hohen Azetongehalt im System, bei dem, wie dies aus den übrigen experimentellen Angaben hervorgeht, die oxidierende Wirkung des Sauerstoffs vernachlässigbar ist.

Die in dieser Arbeit gewonnenen experimentellen Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem in Arbeit [1] vorgeschlagenen Mechanismus des Redoxvorganges, der in der Koordinationssphäre von Chloroisen(II)-Komplexen in Azeton stattfindet.

Die Elektronenübertragung in Richtung Fe(II) → Azeton ist die Folge einer Interaktion der Elektronensysteme des σ -donorigen Chloroliganden und des σ -donorigen und π -akzeptorigen Azetons als Ligand durch das zentrale Atom.

Literatur

1. Horváth, E., Šima, J., Jurík, L. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* **30**, 58 (1976).
2. Keil, B., *Laboratorní technika organické chemie*. (Laboratoriumstechnik in der organischen Chemie.) Nakladatelství ČSAV. (Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.) Prag 1953.
3. Hybl, Č., *Syntetické zeolity — molekulové síťe*. (Synthetische Zeolithe — Molekularsiebe.) Výskumný ústav pre ropu a uhľovodíkové plyny. (Forschungsinstitut für Erdöl und Kohlenwasserstoffgase.) Bratislava 1964.
4. Bjerrum, N. und Zechmeister, L., *Ber.* **56**, 894 (1923).
5. Kľučník, N. G., *Príručka anorganických syntéz*. (Handbuch der anorganischen Synthesen.) Slovenské nakladateľstvo technickej literatúry. (Slowakischer Verlag für technische Literatur.) Bratislava 1957.
6. Jílek, A. und Kofa, J., *Vázková analýza a elektroanalýza, II*. (Gewichtsanalyse und Elektroanalyse.) S. 446. Technicko-vědecké nakladatelství. (Technisch-wissenschaftlicher Verlag.) Prag 1951.
7. Charlot, G., *Metody analytičeskoj chemii*. (Methoden der analytischen Chemie.) Izd. Chimija, Moskau 1963.
8. Winkler, L. W., *Ber.* **21**, 2843 (1888); zitiert aus [7].
9. Šima, J., *Diplomarbeit*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1972.
10. Horváth, E., *Dissertation*. Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1971.
11. Furlani, C., Cervone, E. und Valenti, V., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **25**, 159 (1963).
12. Mitjaeva, T. S. und Pomidov, I. S., *Zh. Neorg. Khim.* **15**, 2803 (1970).

Übersetzt von T. Guttmanová