

Neue Komplexane. XXXIII.

Studium der Struktur von Kupfer(II)-Komplexen einiger neuer Komplexane

*M. KOTOUČEK, *J. MAJER, *J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ und *V. ŠPRINGER

**Lehrstuhl für Analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

**Lehrstuhl für Anorganische und Organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

Eingegangen am 13. Dezember 1976

Zur Publikation angenommen am 5. Mai 1977

*Dem 25. Jahrestag der Gründung der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität in Bratislava gewidmet*

In der Arbeit wird die Aufmerksamkeit auf die Synthese und das spektroskopische Studium von Cu(II)-Komplexen der Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-dipropansäure und der Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxy)-propansäure des Typs CuY und von Cu(II)-Komplexen der Äthylendiamin-*N,N'*-dibernsteinsäure des Typs H₂CuY gelenkt. Gleichzeitig wurden die Natriumsalze Na₂EDDP·4H₂O, Na₂EDDHP und Na₄EDDS dargestellt.

Die isolierten Komplexe wurden mittels Infrarotspektroskopie zwecks Beurteilung des Charakters der Koordinationsbindung zwischen Zentralatom und der funktionellen Karboxylgruppe studiert. Es wurde aufgrund der Verschiebung der charakteristischen Vibrationsbanden des ionisierten Karboxyls bestätigt, daß die Koordinationsbindung überwiegend Ionencharakter besitzt. Gleichzeitig wurde auch die räumliche Anordnung der genannten Komplexe untersucht. Aufgrund von Messergebnissen ihrer magnetischen Eigenschaften, der Analyse ihrer Elektronenspektren und der Spektren der Elektronenspinresonanz konnte die Schlußfolgerung gezogen werden, daß es bei allen drei untersuchten Komplexen zur Ausbildung einer tetragonal deformierten oktaedrischen Struktur kommt.

Benutzte Abkürzungen:

- EDDP Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-dipropansäure.
EDDHP Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxy)propansäure.
EDDS Äthylendiamin-*N,N'*-dibernsteinsäure.

The preparation and spectroscopic study of the Cu(II) complexes of ethylenediamine-*N,N'*-2,2'-dipropionic and ethylenediamine-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxypropane) acids of CuY type and of the Cu(II) complexes of ethylenediamine-*N,N'*-disuccinic acid of H₂CuY type are described. At the same time sodium salts Na₂EDDP·4H₂O, Na₂EDDHP, and Na₄EDDS were prepared.

The isolated complexes were investigated by means of infrared spectroscopy in order to examine the character of the coordination bond between the central atom and carboxyl donor group. On the basis of the shift of the characteristic vibration bands of the ionized carboxyl groups the predominantly ionic character of the coordination bond was confirmed. Simultaneously the spatial arrangement of the above-mentioned complexes was studied. The results obtained from measuring their magnetic properties as well as analysis of their electronic and e.s.r. spectra allow of conclusion that in all three complexes there is a tetragonally distorted octahedral structure.

Работа направлена на получение и спектроскопическое изучение комплексов Cu(II) этилендиамин-*N,N'*-дипропионовой-2,2' и этилендиамин-*N,N'*-ди-(3-гидроксипропионовой)-2,2' кислот типа CuY и комплексов Cu(II) этилендиамин-*N,N'*-диянтарной кислоты типа H₂CuY. Одновременно были приготовлены натриевые соли Na₂EDDP·4H₂O, Na₂EDDHP и Na₄EDDS.

Изолированные комплексы были изучены методом инфракрасной спектроскопии с целью обсуждения характера координационной связи между центральным атомом и карбоксильной функциональной группой. На основании сдвига полос характеристических колебаний ионизированного карбоксила был подтвержден преимущественно ионный характер координационной связи. Одновременно было исследовано и пространственное расположение указанных комплексных соединений. Исходя из измерений их магнитных свойств, анализа их электронных спектров и спектров ЭПР, можно было заключить, что во всех трех комплексах имеется тетрагонально искаженная октаэдрическая структура.

In früheren Arbeiten beschäftigten wir uns mit der Synthese und dem Studium der azidobasischen und komplexbildenden Eigenschaften (Zusammensetzung, Ladung, Stabilitätskonstanten) neuer Komplexane mit sekundären Aminogruppen [1—6]. In dieser Arbeit setzen wir das Studium im Rahmen dieser Gruppe von Reagenzien fort zwecks Isolierung und Studium der Eigenschaften einiger Komplexe im festen Zustande. Dabei richteten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-dipropansäure, Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxy)propansäure und Äthylendiamin-*N,N'*-dibernsteinsäure und bereiteten die Cu(II)-Komplexe und die Natriumsalze dieser Reagenzien.

Wenn auch bisher einige Hundert Komplexane dargestellt [7] und ihre komplex-

bildenden Eigenschaften in der Lösung untersucht wurden, fand die Problematik des Studiums¹ von isolierten Komplexen von einigen Ausnahmen abgesehen Interesse nur im Falle der EDTA. Einige diese Problematik betreffende Literaturangaben, die in dieser Arbeit in Erwägung gezogen wurden, werden im Diskussionsteil zitiert.

Experimenteller Teil

Synthese der Natriumsalze der Reagenzien und ihrer Cu(II)-Komplexe

Die benutzten Reagenzien, Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-dipropansäure [8], Äthylendiamin-*N,N'*-2,2'-di-(3-hydroxy)propansäure [4] und Äthylendiamin-*N,N'*-dibernsteinsäure [2] wurden nach den in den zitierten Arbeiten beschriebenen Verfahren dargestellt.

Die Synthese des Dinatriumsalzes der EDDP, des Dinatriumsalzes der EDDHP und des Tetranatriumsalzes der EDDS wurde durch Neutralisation des entsprechenden Reagens mit einer Lösung von karbonatfreiem NaOH verwirklicht. Die NaOH-Lösung wurde in einem deutlichen Überschuß zugegeben, um eine Hydrolyse der entsprechenden Salze zu verhindern. Die entstandene Lösung wurde im Falle des Na_2EDDP bis auf ein Drittel ihres Volumens eingengt und mit Alkohol bis zum Auftreten einer ersten Trübung verdünnt. Nach einiger Zeit schieden weiße nadelförmige Kristalle aus. Bei Na_2EDDHP und Na_4EDDS mußte die entsprechende Lösung auf ein minimales Volumen eingengt und in absoluten Alkohol eingetroppt werden, um die Niederschläge der entsprechenden Salze zu gewinnen. Die Bereitung dieser Salze wurde in inerter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. In Hinblick auf die leicht eintretende Hydrolyse wurde keines der Salze umkristallisiert, sondern mit Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator über Silikagel aufbewahrt.

Der Gehalt an gebundenem Wasser wurde in den isolierten Salzen durch Trocknen in einer mit Essigsäuredämpfen geheizten Trockenpistole bestimmt, und es wurde eine Elementaranalyse durchgeführt (Tabelle 1).

Der Komplex CuEDDP wurde durch Reaktion von äquimolaren Mengen EDDP und frisch gefälltem $\text{Cu}(\text{OH})_2$ bereitet. Die Suspension wurde unter Erwärmen und andauerndem Mischen mit Wasser verdünnt, bis sich eine klare Lösung bildete. Diese wurde durch Vakuumdestillation auf das geringstmögliche Volumen eingengt. Der Niederschlag des Komplexes bildete sich durch Eintropfen dieser Lösung in Azeton.

Der Komplex CuEDDHP wurde durch Reaktion äquimolarer Mengen EDDHP (als Mononatriumsalz), und Lösungen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ und NaHCO_3 hergestellt. Die Reaktion wurde durch Erwärmen bis fast zum Sieden beschleunigt. Die klare Lösung wurde auf ein Drittel ihres Volumens eingengt. Nach dem Abkühlen schied ein blauer kristalliner Niederschlag aus, der aus heißem Wasser umkristallisiert wurde.

Der Komplex H_2CuEDDS wurde durch Reaktion der äquimolaren Mengen EDDS und frisch gefällten $\text{Cu}(\text{OH})_2$ hergestellt. Die Suspension wurde unter fortwährendem Mischen erhitzt und mit Wasser verdünnt, bis eine klare Lösung entstand. Diese wurde durch Vakuumdestillation auf ein Drittel ihres Volumens eingengt. Nach Abkühlen der eingengten Lösung schied ein blauer kristalliner Niederschlag des Komplexes aus, der aus heißem

Tabelle 1

Ergebnisse der Elementaranalyse der untersuchten Verbindungen

Verbindung	M	Berechnet/gefunden				
		% H ₂ O	% C	% H	% N	% Cu
Na ₂ EDDP · 4H ₂ O	320,27	22,51	30,00	6,93	8,75	
		23,29	28,76	6,37	8,41	
Na ₂ EDDHP	280,19		34,29	5,04	10,00	
			32,97	5,15	9,62	
Na ₄ EDDS	380,17		31,59	3,18	7,37	
			30,87	3,39	7,13	
CuEDDP	265,75		36,16	5,31	10,54	23,91
			36,01	5,27	10,32	23,72
CuEDDHP · H ₂ O	315,77	5,71	30,42	5,11	8,87	20,12
		5,69	30,42	5,09	8,93	20,54
H ₂ CuEDDS · 3,5H ₂ O	416,83	15,13	28,82	5,08	6,72	15,24
		14,61	29,07	4,89	7,05	14,66

Wasser umkristallisiert wurde. Alle bereiteten Komplexe wurden nach der Isolierung mit Wasser, Äthanol und Äther gewaschen und im Exsikkator über Kieselgel aufbewahrt.

In den hergestellten Kristallohydraten wurde der Gehalt an gebundenem Wasser durch Trocknen über P₂O₅ in einer mit siedendem Xylol (Kp. 138°C) geheizten Trockenpistole bestimmt. Der festgestellte Wassergehalt in den entsprechenden Komplexen war mit Ergebnissen aus der instrumentellen thermogravimetrischen Bestimmung (Derivatograph OD-102) in Übereinstimmung, welche gleichzeitig bestätigten, daß es bei dieser Temperatur noch nicht zur Zersetzung der Komplexe kommt.

Der Gehalt des Metallions wurde komplexometrisch mit Hilfe des Indikators Murexid im Ammoniakmilieu nach vorangegangener Mineralisation durch konzentrierte Schwefelsäure bestimmt. Die Elementaranalysen von C, H und N wurden am automatischen Analysator C. Erba Modell 1102 durchgeführt (Tabelle 1).

Spektrale Messungen

Die infraroten Spektren der Salze Na₂EDDP · 4H₂O, Na₂EDDHP und Na₄EDDS und der Komplexe CuEDDP, CuEDDHP · H₂O und H₂CuEDDS · 3,5H₂O wurden am infraroten Spektrophotometer Perkin—Elmer Modell 377 im Bereich von 4000—400 cm⁻¹ gemessen; die Spektren wurden in einer Geschwindigkeit von 13 Minuten unter Verwendung einer Blende registriert. Die Proben wurden in allen Fällen mittels KBr-Technik gemessen.

Die Elektronenspektren der erwähnten Komplexe wurden im festen Zustande und auch in Form der wäßrigen Lösung mit Hilfe des Spektralphotometers UNICAM SP 500 in einem Intervall von 400—1000 nm gemessen. Die festen Proben wurden mit Hilfe der Nujol-Suspensionstechnik gemessen. Die 1,00 · 10⁻³ M Lösungen der studierten Komplexe in Wasser

wurden in 4 cm-Küvetten gemessen. Die Lösungen wurden durch Auflösen des jeweiligen Komplexes in Wasser gewonnen.

Die Spektren der Elektronenspinresonanz der Komplexe wurden im festen Zustande als pulverförmige Präparate bei Raumtemperatur im X-Band ($\nu = 9385$ MHz) mit Hilfe des Spektrometers ER 9 (Zeiss, Jena) gemessen. Als innerer Standard wurde DPPH benutzt.

Magnetische Messungen

Die magnetische Suszeptibilität der geprüften Komplexe CuEDDP, CuEDDHP·H₂O und H₂CuEDDS·3,5H₂O wurde mit Hilfe der Gouyschen Methode bei Raumtemperatur mittels einer kommerziellen Einrichtung (Newport Instruments Ltd.) gemessen. Die pulverisierten Präparate wurden bei vier Intensitäten des Magnetfeldes in einem Intervall von 3500—8000 Oe gemessen. Als Eichsubstanz wurde Hg[Co(SCN)₄] [9] benutzt. Die Werte χ_M wurden in Hinblick auf den Diamagnetismus der einzelnen Bestandteile der Komplexe mit Hilfe der Pascalschen Konstanten [10] korrigiert. Die Werte der magnetischen Momente wurden gemäß der Beziehung

$$\mu_{\text{ef}} = 798 \sqrt{(\chi'_M - N \alpha) T}$$

errechnet, worin für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus des Cu(II)-Ions der Wert $N \alpha = 75,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ [11] eingesetzt worden war.

Ergebnisse und Diskussion

Die infraroten Spektren der Cu(II)-Komplexe der EDDP, EDDHP und EDDS wurden mit den Spektren der Reagenzien selbst und ihrer Di- bzw. Tetranatriumsalze verglichen. Tabelle 2 faßt die im Bereich von 1750—1350 cm⁻¹ auftretenden Werte der Wellenzahlen der Absorptionsbanden aller dieser Verbindungen zusammen. Dieser Spektrenabschnitt stellt vor allem den Bereich des Auftretens der wichtigsten Vibrationen der Karboxylgruppe in ihrer protonierten und ionisierten Form dar, sowie auch von Vibrationen der am Zentralatom koordinierten Karboxylgruppe, der innerhalb dieser Diskussion besondere Aufmerksamkeit gilt. Ein Vergleich der Werte der Wellenzahlen $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ und $\nu_s(\text{COO}^-)$ der Kupfer(II)-Komplexe der untersuchten Reagenzien mit Werten der entsprechenden Salze bringt Aufschluß über das Entstehen einer Koordinationsverbindung und erlaubt bis zu einem gewissen Maße auch die Beurteilung des Charakters der Koordinationsbindung [12, 13]. Die Wellenzahlen der antisymmetrischen und symmetrischen Valenzvibrationen —COO⁻ bei den Natriumsalzen entsprechen den Vibrationen zweier gleichwertiger Bindungen C—O. Beim Entstehen der Koordinationsbindung Sauerstoff—Zentralatom wird diese Symmetrie des ionisierten Karboxyls gestört, was im Spektrum durch Änderungen in den Lagen der Maxima dieser zwei gekoppelten Vibrationen zum Ausdruck kommt.

Tabelle 2

Wellenzahlen der Banden einiger Vibrationen der untersuchten Verbindungen (in cm^{-1})

Verbindung	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{NH}_2^+)$	$\delta(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH}_2)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\delta_{\text{s}}(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{OH})$
EDDP		1620 s		1585 s	1480 w	1450 w	1400 m	1360 m	
$\text{Na}_2\text{EDDP} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$			1620 m	1580 s	1460 w		1425 s	1360 w	
CuEDDP			1625 m	1585 s	1480 w	1445 w	1380 m	1350 w	
EDDHP		1625 s		1585 s		1470 w	1410 m		1370 w
Na_2EDDHP			1620 m	1585 s		1460 w	1405 m		1365 w
$\text{CuEDDHP} \cdot \text{H}_2\text{O}$			1645 m	1615 s		1465 w	1395 m		1365 w
EDDS	1715 s	1630 s		1565 m		1450 w	1420 m		
Na_4EDDS			1630 m	1580 s		1455 w	1405 m		
$\text{H}_2\text{CuEDDS} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	1710 s		1670 m	1615 m		1445 m	1400 s		

s — stark, m — mittel, w — schwach.

Die Erhöhung der Wellenzahl $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ und das Absinken der Wellenzahlenwerte $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ bei allen untersuchten Komplexen im Vergleich mit den Werten der jeweiligen Wellenzahlen der entsprechenden Natriumsalze sind Beweis für das Entstehen von Koordinationsverbindungen. Beim Studium von Komplexen einer Reihe zwei- und mehrwertiger Ionen mit EDTA wurde festgestellt, daß die Bindung Sauerstoff—Metall als kovalent angesehen werden kann, falls der Wert der Wellenzahl $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ im Bereich 1660—1630 cm^{-1} liegt [12, 13]. Die Werte der Wellenzahlen dieser Absorptionsbande erlauben die Schlußfolgerung, daß im Falle der studierten Komplexe die entstandene Koordinationsbindung Sauerstoff—Zentralatom vorwiegend Ionencharakter besitzt.

Auf dem Spektrum des $\text{H}_2\text{CuEDDS} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ kann außerdem eine intensive Absorptionsbande mit einem Maximum bei 1710 cm^{-1} beobachtet werden. Diese Bande kann der Valenzvibration der Bindung $\text{C}=\text{O}$ der freien Carboxylgruppe, $\nu(\text{C}=\text{O})$, zugeschrieben werden. Die gleiche Absorptionsbande weist auch das Spektrum der EDDS auf, die bei einer vorausgesetzten Struktur eines zweifachen Betains in ihrem Molekül ebenfalls eine undissoziierte Carboxylgruppe besitzt. Es kann also vorausgesetzt werden, daß im Molekül des Komplexes $\text{H}_2\text{CuEDDS} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ mindestens eine Carboxylgruppe nicht an der Koordination am Zentralatom teilnimmt.

Aus den Ergebnissen der magnetischen Messungen ist ersichtlich, daß die studierten Komplexe CuEDDP, CuEDDHP $\cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{CuEDDS} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ zu den magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplexen gehören, deren magnetische Momente infolge eines größeren oder geringeren Orbitalanteils den reinen Spinwert $\mu_{\text{ef}} = 1,73$ B. M. für das Cu(II)-Ion übertreffen. Die festgestellten Werte $\mu_{\text{ef}} = 1,87$ — $1,98$ B. M. befinden sich in der üblichen Spanne für deformiert oktaedrische, eventuell quadratisch pyramidale Kupfer(II)-Komplexe (Tabelle 3).

Bei der Lösung von die Struktur der studierten Komplexe betreffenden Fragen wurden weiterhin deren Elektronenspektren im festen Zustande in Form der Nujol-Suspensionen als auch ihrer wäßrigen Lösungen gemessen. Die Absorptionsspektren wiesen in allen Fällen relativ breite, ungespaltene den Übergängen

Tabelle 3

Magnetische Eigenschaften der Komplexe

Komplex	$\chi_m \cdot 10^8$ $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$	$\chi_M \cdot 10^{11}$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$\chi'_M \cdot 10^{11}$ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	μ_{ef} B. M.
CuEDDP	7,50	1995	2164	1,98
CuEDDHP $\cdot \text{H}_2\text{O}$	5,53	1747	1940	1,87
$\text{H}_2\text{CuEDDS} \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	4,55	1885	2144	1,97

$$T(\text{K}) = 295,1.$$

$d \leftarrow d$ entsprechende Absorptionsbanden auf. Diese Spektrenform und die festgestellten Lagen der Absorptionsmaxima (Tabelle 4) sind bei pseudooktaedrischen Kupfer(II)-Komplexen üblich, das heißt in Fällen, bei denen die tetragonale Verzerrung nicht zu ausdrucksvoll ist. Der Bereich des Maximums der Absorptionsbande faßt dann beide höhere energetische Übergänge ${}^2E_g, {}^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ zusammen, während der Übergang ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ wahrscheinlich unterhalb des niedrigenergetischen Astes der Absorptionsbande lokalisiert ist, was auf den Absorptionsspektren nicht deutlicher, zum Beispiel durch die Anwesenheit einer Schulter, zum Ausdruck kommt.

Tabelle 4

Elektronenspektren der Komplexe

Komplex	Nujol-Suspension $\bar{\nu}_{\max} \cdot 10^3$ cm^{-1}	wäßrige Lösung	
		$\bar{\nu}_{\max} \cdot 10^3$ cm^{-1}	A
CuEDDP	15,04	15,04	0,552
CuEDDHP · H ₂ O	14,93	15,04	0,567
H ₂ CuEDDS · 3,5H ₂ O	15,04	15,04	0,556

Die Absorptionslinien (Derivationskurven) aller drei studierten Komplexe auf dem ESR-Spektrum sind asymmetrisch, typisch für Fälle, wo $g_{\parallel} > g_{\perp}$. Die Linien der Komplexe CuEDDHP · H₂O und H₂CuEDDS · 3,5H₂O unterscheiden sich allerdings deutlich von denen des CuEDDP in ihrer Form. Der zuletzt angeführte Komplex (Abb. 1) weist eine schmale, gut entwickelte Absorptionslinie auf, die

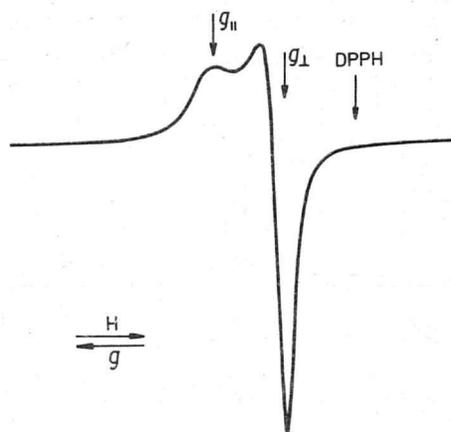


Abb. 1. ESR-Spektrum des CuEDDP-Komplexes.

nach *Kneubühl* [14] ausgewertet die Werte $g_{\parallel} = 2,19$ und $g_{\perp} = 2,09$ gibt (Tabelle 5). Der nach der unten angegebenen Beziehung [15] errechnete Wert G war 2,11

$$G = \frac{g_{\parallel} - 2}{g_{\perp} - 2}$$

Dieser Wert ist deutlich niedriger als der für Kupfer(II)-Komplexe tetragonaler Symmetrie übliche Wert, der sich im Bereich $G = 4,0 - 4,5$ bewegt. Diese Tatsache läßt sich mit einer Austauschinteraktion innerhalb der kristallographisch nicht-äquivalenten Cu(II)-Zentralatomen in der Kristallstruktur dieses Komplexes erklären [15]. Ergebnis dieser Interaktion ist die gegenseitige Annäherung der Kristall- g -Werte, so daß diese schon nicht mehr die Mikrosymmetrie der komplexen Moleküle selbst widerspiegeln.

Tabelle 5

ESR-Spektren der Komplexe

Komplex	g_{\parallel}	g_{\perp}	\bar{g} bzw. (g_0)
CuEDDP	2,19	2,09	2,12
CuEDDHP · H ₂ O		2,06	(2,12)
H ₂ CuEDDS · 3,5H ₂ O		2,04	(2,09)

Die Spektren der restlichen zwei Komplexe dieser Gruppe sagen nur wenig aus. Sie weisen nur eine einzige, sehr breite Linie auf (≈ 1000 Oe) ohne unterschiedliche g_{\parallel} -Werte. Die Ursache für solch eine Form der ESR-Spektren ist wahrscheinlich eine große Desorientierung der Molekül- bzw. der magnetischen Achsen in der Kristallstruktur dieser Komplexe, womit auch die wirksame Austauschinteraktion zwischen den nichtäquivalenten Kupfer(II)-Ionen im Zusammenhang steht [16]. In solchen Fällen eines „pseudoisotropen“ Spektrums kann für eine Intensität des Magnetfeldes, bei welcher die Derivationskurve die Null durchläuft, der Wert g_0 ausgerechnet werden [17], der bis zu einem bestimmten Maße mit dem Wert \bar{g} vergleichbar ist, oder es kann nach *Kneubühl* [14] der Wert g_{\perp} ermittelt werden (Tabelle 5).

Für alle drei studierten Komplexe ist der Wert $g_{\perp} \geq 2,04$. Dies bestätigt, daß bei allen drei Komplexen der Grundzustand ${}^2B_{1g}(d_{x^2-y^2})$ ist, was mit ihrer vorausgesetzten tetragonal deformierten oktaedrischen Struktur in Übereinstimmung ist.

Literatur

1. Majer, J., Kotouček, M. und Dvořáková, E., *Chem. Zvesti* **20**, 242 (1966).
2. Majer, J., Špringer, V. und Kopecká, B., *Chem. Zvesti* **20**, 414 (1966).
3. Majer, J., Jokl, V., Dvořáková, E. und Jurčová, M., *Chem. Zvesti* **22**, 415 (1968).
4. Dvořáková, E., Kopecká, B., Majer, J., Struhár, M. und Špringer, V., *Chem. Zvesti* **26**, 316 (1972).
5. Dvořáková, E., Struhár, M., Majer, J. und Kabelíková, L., *Chem. Zvesti* **27**, 313 (1973).
6. Dvořáková, E., Pikulíková, Z. und Majer, J., *Chem. Zvesti* **29**, 44 (1975).
7. Martell, A. E. und Smith, R. M., *Critical Stability Constants*, Vol. 1. Plenum Press, New York 1974.
8. Bersworth, F. Ch., *Brit.* 723316 (1955).
9. Figgis, B. N. und Nyholm, R. S., *J. Chem. Soc.* **1958**, 4190.
10. Foëx, G., *Tables de constantes et données numériques, 7. Constantes sélectionnées. Diamagnétisme et paramagnétisme*. Masson, Paris 1957.
11. Polder, D., *Physica* (Utrecht) **9**, 709 (1942).
12. Sawyer, D. T. und Paulsen, P. J., *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 816 (1959).
13. Sawyer, D. T. und McKinnie, J. M., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 4191 (1960).
14. Kneubühl, F. K., *J. Chem. Phys.* **33**, 1074 (1960).
15. Procter, I. M., Hathaway, B. J. und Nicholls, P., *J. Chem. Soc.* **1968**, 1678.
16. Hathaway, B. J. und Billing, D. E., *Coord. Chem. Rev.* **5**, 143 (1970).
17. Redijk, J., Windhorst, J. C. A., Ham van, N. H. M. und Groeneveld, W. L., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **111**, 234 (1971).

Übersetzt von A. Muchová