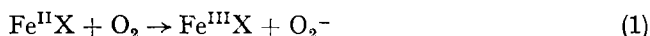


84. Reaktivität von Koordinationsverbindungen VI¹⁾ Zum Mechanismus der Autoxydation von Eisen(II)-Chelaten

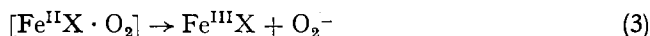
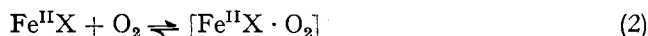
von Th. Kaden und S. Fallab

(27. II. 61)

Vor einiger Zeit berichteten wir über eine durch Sulfosalicylsäure (SSS) katalysierte Autoxydation von Fe²⁺ ²⁾. Auf Grund von kinetischen Messungen kamen wir zum Schluss, dass die Chelate Fe^{II}(SSS)⁻ und Fe^{II}(SSS)₂⁴⁻ die mit O₂ reagierenden Partikeln darstellen. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über weitere Katalysen dieser Art; es wird sodann versucht, die Wirkung verschiedener Komplexbildner X auf den Elektronenübergang (1) auf Grund der Elektronenstruktur von Fe^{II}X zu erklären.



Bei der Diskussion der Struktur Faktoren, die in Fe^{II}X den Elektronenübergang begünstigen, muss berücksichtigt werden, dass – wie in der vorangegangenen Arbeit ²⁾ wahrscheinlich gemacht worden ist – die Reaktion über einen Mischkomplex mit O₂ führt (2), und alsdann die eigentliche Oxydation innerhalb dieses Koordinationsverbandes stattfindet (3).



Der die Geschwindigkeit der Autoxydation bestimmende Schritt (3) wäre dann als Reaktion 1. Ordnung zu formulieren (4):

$$d[\text{Fe}^{\text{III}}]/dt = k_1 [\text{Fe}^{\text{II}}\text{X} \cdot \text{O}_2] \quad (4)$$

Die Geschwindigkeit von (3) ist somit auch von der Gleichgewichtskonstante *K* von (2) abhängig (5):

$$d[\text{Fe}^{\text{III}}]/dt = k_1 K[\text{O}_2] [\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}] \quad (5)$$

Beim Vergleich der katalytischen Wirksamkeit verschiedener Komplexbildner X müssen daher zwei ihrer Natur nach verschiedene Faktoren diskutiert werden: Einmal die Geschwindigkeitskonstante *k*₁, die die Reaktivität von Fe^{II}X gegenüber koordinativ gebundenem O₂ wiedergibt, und zweitens die Gleichgewichtskonstante *K*, die ein Mass für die unter Standardbedingungen gebildete Konzentration an Mischkomplex [Fe^{II}X · O₂] darstellt und ebenfalls von der Natur des Komplexbildners X abhängig sein kann. Es konnte vorerst keine Methode gefunden werden, die eine quantitative Bestimmung von *K* gestattet, und es muss daher bei der nachfolgenden Diskussion der die Autoxydationskatalyse begünstigenden Struktur Faktoren von X die grobe Annahme gemacht werden, dass *K* nur unwesentlich von X abhängig ist, was

¹⁾ V. D. WALZ & S. FALLAB, *Helv.* 44, 13 (1961).

²⁾ TH. KADEN, D. WALZ & S. FALLAB, *Helv.* 43, 1639 (1960).

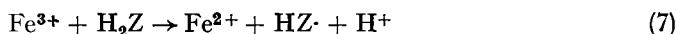
für eine Reihe strukturähnlicher X wohl auch in erster Näherung zutrifft³⁾. Als einfaches Mass für die Reaktivität von Fe^{II}X wird in der Folge k' verwendet (6).

$$d[\text{Fe}^{\text{III}}]/dt = k' [\text{Fe}^{\text{II}}\text{X}] \quad (6)$$

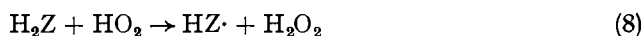
k' enthält k_1 , K und $[\text{O}_2]$ ⁴⁾ als Faktoren.

Im Anschluss an die Sulfosalicylsäure-Katalyse²⁾ untersuchten wir die Wirkung von Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure und 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure auf die Autoxydationsgeschwindigkeit von Fe^{II} nach (1). Wie schon in der früheren Mitteilung²⁾ dargelegt wurde, lassen sich die mit O₂ reagierenden Partikeln durch kinetische Messungen ermitteln, indem eine Reihe von kinetischen Relationen von der Form $\log(-d[\text{Fe}^{\text{II}}]/dt) = f(\text{pC})$ über einen möglichst breiten Konzentrationsbereich an C exakt bestimmt werden.

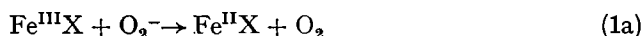
Beide Komplexbildner liegen in schwach saurer, wässriger Lösung als zweibasische Säuren H₂Z vor⁶⁾. Sowohl bei der Reaktion in Gegenwart von Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure wie von 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure fanden wir lineare Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}}$, vorausgesetzt, dass der Komplexbildner im Überschuss zugesetzt wird. Bei beiden Dihydroxyverbindungen treten im Verlauf der Autoxydation der Fe^{II}-Chelate Nebenreaktionen auf. Das gebildete Fe³⁺ kann seinerseits den Komplexbildner zu einem Semichinonradikal



oxydieren (7), oder die im Verlaufe der Reaktion aus O₂ gebildeten Reduktionsprodukte HO₂, H₂O₂ und OH können H₂Z oxydieren (8).



(7) und (8) sind jedoch relativ langsame Reaktionen, so dass die kinetische Verfolgung von (1) bzw. (3) von diesen Nebenreaktionen unbeeinflusst ist, wenn man sich darauf beschränkt, die Anfangsgeschwindigkeit v_0 zu messen. Ein Zusatz von Fe³⁺ zum Reaktionsgemisch hatte keinen messbaren Einfluss auf v_0 . Das bedeutet, dass auch die Geschwindigkeit der Rückreaktion (1a)



gegenüber (1) zu vernachlässigen ist.

Bei den Versuchen mit Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure fanden wir, dass v_0 über einen breiten Konzentrationsbereich proportional $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}}$ ist. Die Untersuchung der pH-Abhängigkeit ergab $v_0 = k_1/[\text{H}^+]$ bei niedrigen pH-Werten, und $v_0 = k_2/[\text{H}^+]^2$ bei höheren pH-Werten (Fig. 1). Die pH-Abhängigkeit lässt sich im ganzen untersuchten pH-Bereich (3,7–6,0) mit (9)

$$v_0 = k_1/[\text{H}^+] + k_2/[\text{H}^+]^2 \quad (9)$$

³⁾ Der vorgeschlagene Mechanismus setzt voraus, dass in Fe^{II}X mindestens noch eine freie Koordinationsstelle für die Anlagerung von O₂ zur Verfügung steht. Die Fe–O₂-Bindung darf sterisch nicht beeinflusst sein durch den Liganden X.

⁴⁾ Wie in der vorangegangenen Mitteilung²⁾ festgestellt wurde, beträgt die $[\text{O}_2]$ in wässrigen Lösungen $2,5 \cdot 10^{-4}$.

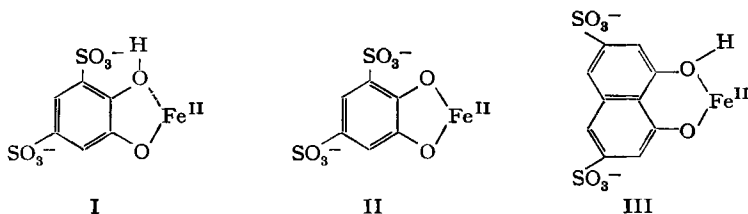
⁵⁾ Qualitative Beobachtungen über die Autoxydation von Fe²⁺ in Gegenwart von Brenzcatechin sind schon von A. SZENT-Györgyi, Z. physiol. Chem. 254, 172 (1938), gemacht worden.

⁶⁾ Die stark sauren Sulfonsäuregruppen sind bei pH > 2 vollständig dissoziiert.

wiedergeben. Die Beziehung (9) deckt sich mit der Formulierung (10)

$$v_0 = k_1' [\text{Fe}^{\text{II}}\text{HZ}] + k_2' [\text{Fe}^{\text{II}}\text{Z}], \quad (10)$$

wonach die 1:1-Chelate I und II die mit O_2 reagierenden Partikeln darstellen.



Bei den Versuchen mit 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure fanden wir lineare Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit v_0 sowohl von $1/[\text{H}^+]$ als auch von $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}}$. Das bedeutet, dass im untersuchten Konzentrationsbereich praktisch nur das Chelat III mit O_2 reagiert.

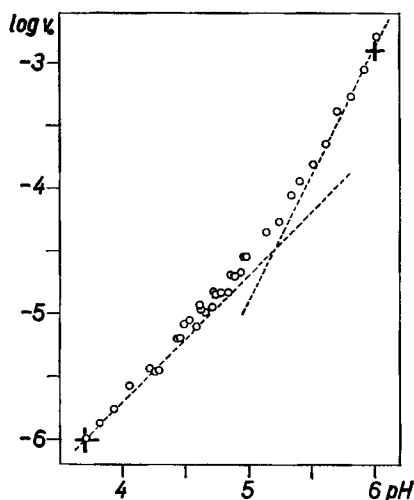


Fig. 1. Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure-Eisen(II)-Komplexen vom pH. $[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}} = 10^{-2}$

Der Umstand, dass beide Komplexbildner, Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure und 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, mit Fe^{3+} stabile, intensiv farbige Chelate bilden, ermöglichte eine bequeme Bestimmung der Autoxydationsgeschwindigkeiten durch spektrophotometrische Verfolgung der Absorptionsbanden der Fe^{III} -Chelate. Zu 5 ml einer Pufferlösung wurden 2 ml einer H_2Z -Lösung und 1 ml einer frisch bereiteten Lösung von MOHR'schem Salz gegeben und $E_{\lambda_{\text{max}}} = f(t)$ bestimmt. Da das Absorptionsmaximum und die molare Absorption der Fe^{III} -Chelate enthaltenden Lösungen je nach pH und $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}}$ etwas variieren, wurden diese Grössen für jeden kinetischen Versuch an einer Vergleichslösung, die 5 ml desselben Puffers, 2 ml H_2Z -Lösung und $1/2$ ml einer 10^{-3} M Fe^{III} -Alaun-Lösung enthielt, neu bestimmt. Der pH-Wert aller Lösungen wurde durch potentiometrische Messung kontrolliert. Aus der mit einem direktzeigenden METROHM-Spektrophotometer E1007 aufgenommenen Kurve $E_{\lambda_{\text{max}}} = f(t)$ wurde graphisch die Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = d[\text{Fe}^{\text{III}}]_{\text{tot}}/dt$ ermittelt. Als Puffer verwendeten wir 0,1 M Pyridin- bzw. 2-Picolin-Lösungen, die 0,1 M an KCl waren und mit Hilfe eines pH-Meters mit konz. HCl auf

den gewünschten pH-Wert gebracht wurden. Alle Versuche wurden bei $23^\circ \pm 2^\circ$ durchgeführt. Die $[\text{O}_2]$ betrug immer $2,5 \cdot 10^{-4}$ M).

Bei den Versuchen mit Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure studierten wir die Funktion $\log v_0 = f(\text{pH}_2\text{Z}_{\text{tot}})$ bei pH 4,0 und pH 5,6. $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}}$ wurde jeweils von 10^{-3} M bis 10^{-2} M variiert und $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}}$ betrug $5 \cdot 10^{-5}$ M. In beiden Versuchsreihen ergab sich eine lineare Abhängigkeit. Die Funktion $\log v_0 = f(\text{pH})$ untersuchten wir im pH-Bereich 3,7–6,0. $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}}$ variierte von 10^{-3} M bis $2 \cdot 10^{-2}$ M. Die in Versuchen mit einer eingestellten Fe^{III} -Alaun-Lösung ermittelten scheinbaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{600} der entsprechenden Fe^{III} -Chelate variierten – je nach pH und $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}}$ – von $4,4 \cdot 10^3$ bis $4,9 \cdot 10^3$. $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}}$ variierte von $5 \cdot 10^{-5}$ M bis $2 \cdot 10^{-4}$ M. Um die in den verschiedenen Versuchen ermittelten Autoxydationsgeschwindigkeiten miteinander vergleichen zu können, wurde v_0 auf die Standardkonzentrationen $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-4}$ M und $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}} = 10^{-2}$ M bezogen. Die Resultate dieser Versuchsreihe sind in Fig. 1 dargestellt. Der Funktion $\log v_0 = f(\text{pH})$ ist zu entnehmen, dass im pH-Gebiet um 4,0 $v_0 = k/[\text{H}^+]$ und im pH-Gebiet um 6,0 $v_0 = k/[\text{H}^+]^2$ gilt. Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure hat die pKs-Werte 7,65 und 12,6⁸⁾ und liegt somit bis hinauf zu pH 6,0 praktisch vollständig undissoziiert als H_2Z vor⁶⁾. An der Reaktion mit O_2 sind folglich Partikeln beteiligt, die in irgendeiner Form HZ^- bzw. Z^{2-} enthalten. In analoger Weise studierten wir die Kinetik der Fe^{II} -Autoxydation in Gegenwart von 1,8-Dihydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure im pH-Bereich von 4,6 bis 5,2. $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{tot}}$ war 10^{-4} M und $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}}$ variierte von 10^{-3} bis $2,5 \cdot 10^{-2}$ M. Die Lösungen des Komplexbildners wurden vor jedem Versuch frisch bereitet und dann im Dunkeln aufbewahrt, da schon nach kurzer Zeit eine merkliche Photooxydation eintritt⁹⁾. Für die grünen Fe^{III} -Chelate bestimmten wir die scheinbaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{600} = 2,6 \cdot 10^3$ bis $4,5 \cdot 10^3$. Es zeigte sich, dass v_0 in linearer Weise von $1/[\text{H}^+]$ abhängig ist. Die Funktion $v_0 = f([\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}})$ ergab ebenfalls einen angenähert linearen Verlauf. Bei höherer $[\text{H}_2\text{Z}]_{\text{tot}}$ zeigt sich eine Abweichung (Fig. 2), die eventuell auf die Bildung eines vollständig protonierten Assoziates $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{H}_2\text{Z}]$ zurückgeführt werden muss.

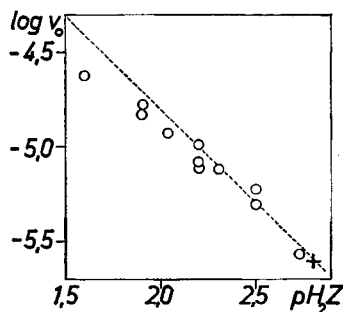


Fig. 2. Abhängigkeit der Autoxydationsgeschwindigkeit von 1,8-Dihydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure-Eisen(II)-Komplexen von der Totalkonzentration an Komplexbildner H_2Z .

pH = 5,2, $[\text{Fe}^{\text{II}}]_{\text{tot}} = 1,26 \cdot 10^{-4}$

Für die Angabe der kinetischen Grösse k' (6) benötigten wir die Komplexstabilitätskonstanten der entsprechenden Fe^{II} -Chelate mit H_2Z . Wir bedienten uns hierbei der bewährten, von SCHWARZENBACH ausführlich diskutierten pH-Methode⁹⁾. Überschusskurven ergaben für 1,8-Dihydroxynaphtalin-3,6-disulfonsäure ein $\log K_{\text{MHZ}}^{\text{M}} = 1,8$ in 0,1 M KCl¹⁰⁾. Die Chelatbildung von Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure mit verschiedenen Metallionen ist von andern Autoren bereits eingehend untersucht worden¹¹⁾. Wir fanden für Fe^{II} in 0,1 M KCl die Werte $\log K_{\text{MHZ}}^{\text{M}} = 3,2$ und

⁷⁾ Polarographisch bestimmt; siehe ²⁾.

⁸⁾ A. WILLI & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **34**, 528 (1951).

⁹⁾ G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **33**, 947 (1950).

¹⁰⁾ Alle Titrationsen wurden unter N_2 durchgeführt. Dennoch ist die Autoxydation nie vollständig zu verhindern. Die Fehlergrenze der angegebenen $\log K$ -Werte beträgt daher schätzungsweise $\pm 0,2$.

¹¹⁾ G. SCHWARZENBACH & A. WILLI, «Stability Constants», Part 1, The Chemical Society, London 1957, p. 48; R. NÄSÄNEN, Suomen Kemistilehti, *B.* **33**, 111 (1960).

$\log K_{MZ}^M = 9,3$. Unterschusskurven⁹⁾ belegen, dass unter pH 6,0 praktisch keine 1:2-Chelate gebildet werden. Über pH 6,0 hingegen zeigt sich in den Titrationskurven in Gegenwart von Fe^{2+} ein Mehrverbrauch an NaOH, der durch Bildung von Partikeln wie $[M(HZ)_2]$, $[M(HZ)(Z)]$ und $[MZ_2]$ zu interpretieren ist. Die kinetische Untersuchung zeigt aber, dass solche Chelate im untersuchten pH-Gebiet praktisch noch nicht wirksam sind.

Die Kenntnis der Stabilitätskonstanten erlaubte uns eine Berechnung von k' -Werten gemäss (6).

Wir benutzten hierzu die in Fig. 1 und 2 ersichtlichen kinetischen Daten: $\log v_0 = -6$ bei pH = 3,7 und $\log v_0 = -2,9$ bei pH = 6,0, $pH_2Z_{tot} = 2$ und $pFe^{2+}_{tot} = 3,7$ für Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure, und $\log v_0 = -5,6$ bei pH 5,0 und $pH_2Z_{tot} = 2,8$ für 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure. In der Tabelle sind die nach (6) berechneten k' -Werte der verschiedenen reaktiven Partikeln zusammengestellt. Zum Vergleich sind noch die Werte für $Fe^{II}OH^+$ ²⁾ und für das Fe^{II} -Chelat von 2-Aminomethylpyridin angeführt. Über Autoxydationsversuche mit Fe^{II} -Aminkomplexen soll später ausführlich berichtet werden. Eine Katalyse der Autoxydation war bisher bei keinem Fe^{II} -Chelat mit N-Ligandatomen zu beobachten.

k' -Werte von reaktiven Fe^{II} -Partikeln, berechnet nach Gl. (6).

Komplexbildner	reaktive Fe^{II} -Partikel ¹²⁾	k' (Min ⁻¹)
OH^-	$FeOH^+$	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$
2-Aminomethylpyridin (A)	FeA^{2+}	$\leq 10^{-3}$
5-Sulfosalicylsäure (H_2Z)	FeZ°	$3 \cdot 10^{-2}$
	FeZ_2^{2-}	8
Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure (H_2Z) .	$FeHZ^+$	0,71
	FeZ°	14
1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure (H_2Z)	$FeHZ^+$	0,16

In der Folge wird auf Grund des in der vorliegenden und in einer früheren Arbeit²⁾ gewonnenen Materials versucht, die katalytische Wirkung von X auf die Autoxydationsgeschwindigkeit von Fe^{II} mit Struktur Faktoren von X bzw. $Fe^{II}X$ in Verbindung zu bringen. Die bemerkenswerte Tatsache, dass bisher in keinem Fall mit Komplexbildnern mit N-Ligandatomen (Aminen) eine Katalyse der Autoxydation zu beobachten war, liess uns zunächst vermuten, dass die katalytische Wirkung von X mit O-Ligandatomen auf einen elektrostatischen Effekt zurückzuführen wäre. Die negativ geladene RO^- -Ligandgruppe hat eine Verminderung der positiven Ladung des zentralen Fe^{II} zur Folge und könnte somit den Elektronenwegzug begünstigen. Bei Neutralliganden wie Aminen müsste dieser Effekt wegfallen. Ein Vergleich der formalen Ladungszahlen (siehe Tabelle¹²⁾) mit den entsprechenden kinetischen Konstanten zeigt aber keine sinnvolle Korrelation zwischen den beiden Grössen. Ein elektrostatischer Effekt ist zwar sicher vorhanden, aber kaum ausschlaggebend für die katalytische Wirkung von X auf die Geschwindigkeit von (1).

Eine plausible Erklärung der unterschiedlichen Wirkung von X auf die Reaktivität von $Fe^{II}X$ gegenüber O_2 lässt sich aus der Tatsache herleiten, dass die unwirksamen Amine im wesentlichen σ -Donorliganden sind, währenddem bei O-Ligandatomen die σ -Bindung von einer ausgeprägten π -Donorbindung überlagert sein kann. Über die Natur der Bindung der O_2 -Molekel an Fe^{II} -Partikel existiert zurzeit keine

¹²⁾ Die angegebene Ladungszahl bedeutet die formale Ladung des Koordinationsverbandes unter Weglassung der negativen Ladung der Sulfonatgruppen.

gesicherte Theorie¹³⁾. Eine qualitative Betrachtung der zur Verfügung stehenden «orbitals» lässt eine relativ schwache σ -Bindung vermuten, die durch $d_{\pi} p_{\pi}$ -Überlappung verstärkt sein kann, z. B., wie in Fig. 3 dargestellt ist, durch Überlappung von $\psi 3d_{xy}$ des Fe^{II} mit $\psi \pi^* 2p_y$ der O_2 -Molekel. Da die $\pi^* 2p$ -Antibindungs Zustände halbbesetzt sind, ist es sinnvoll anzunehmen, dass der Elektronenübergang durch die « π -Ladungswolke» erfolgt und entsprechend der Koordinatenwahl in Fig. 3 mit (11) zu formulieren ist:

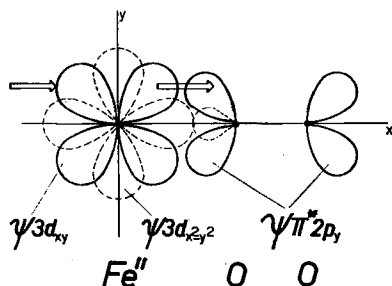
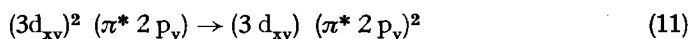


Fig. 3. Schematische Darstellung der $d_{\pi}p_{\pi}$ -Bindung im $[Fe^{II} \cdot O_2]^{2+}$ -Komplex

Das oben entworfene Bild der Elektronenkonfiguration von $Fe^{II}X \cdot O_2$ lässt voraussehen, dass π -Donorliganden, die die Ladungsdichte in den zur π -Bindung befähigten $Fe^{II}d_{\pi}$ -Zuständen erhöhen, den Elektronenübergang (1) begünstigen. Eine solche Wirkung ist z. B. von Liganden RO^- zu erwarten. Der vollbesetzte $2p_z$ -Zustand des Sauerstoffs in RO^- überlappt mit $\psi 3d_{xz}$ des Fe^{II} (siehe schematische Darstellung der «orbitals», Fig. 4a). σ -Donorliganden hingegen lassen die $3d_z$ -Zustände des Fe^{II} im wesentlichen unbeeinflusst (siehe z. B. R_3N in Fig. 4b) und haben daher keinen Einfluss auf den Elektronenübergang $Fe^{II} \rightarrow O_2$. Eine besonders starke Wirkung ist von RO^- -Partikeln zu erwarten, in denen der Rest R zur π -Donorwirkung beiträgt, wie im Falle des Phenolat-Anions (Fig. 4a).

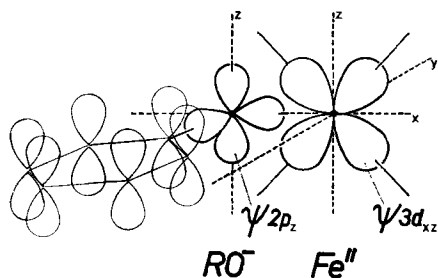


Fig. 4a. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in einem Fe^{II} -Phenolat-Komplex

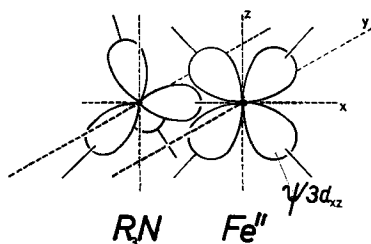


Fig. 4b. Schematische Darstellung der Bindungsverhältnisse in einem $Fe^{II}-NR_3$ -Komplex

¹³⁾ I. E. ORGEL, An introduction to transition metal chemistry, London 1960, p. 146.

Von III hatten wir uns auf Grund des in Fig. 4a gegebenen Bildes der Wirkung von X auf die Reaktivität von Fe^{II} gegenüber O_2 zunächst einen besonders starken Effekt versprochen. III ist jedoch in seiner Wirkung um einen Faktor 4 schwächer als I. Diese Verminderung der katalytischen Aktivität wird verständlich, wenn man die räumliche Situation in den Chelatringen I und III genauer studiert. Die Überlappung der beiden $[\text{O}] \psi 2p_z$ mit $[\text{Fe}] \psi 3d_{xz}$ bzw. $[\text{Fe}] \psi 3d_{yz}$ ist bei gegebenen Abständen O-Fe dann maximal, wenn der Winkel O-Fe-O 90° beträgt. Der wirkliche Bindungswinkel dürfte im Chelat-Fünfring (I) nur wenig grösser als 90° sein. Im Chelat-Sechsring (III) hingegen muss die Abweichung von 90° wesentlich grösser und damit die π -Donorwirkung geringer sein.

Herrn Prof. H. ERLÉNMEYER danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit und für anregende Diskussionen.

Der CIBA-STIFTUNG möchten wir auch an dieser Stelle für die gewährte finanzielle Unterstützung bestens danken.

Herrn Dr. B. PRIJS sind wir für seine Mithilfe bei der Abfassung des Manuskripts zu Dank verpflichtet.

SUMMARY

The autoxidation of Fe^{2+} in the presence of the chelating agents 1,2-dihydroxybenzene-3,5-disulfonic acid and 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic acid has been studied. The reaction of the chelates $\text{Fe}^{\text{II}}\text{HZ}$ and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Z}$, respectively, with O_2 determines the over all rate of Fe^{III} formation.

It is attempted to explain the fact that complexing agents with N-ligand atoms do not influence the rate of the reaction $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + e^-$ whereas complexing agents with O-ligand atoms strongly increase the rate of autoxidation.

We suggest that the reason for this marked difference in reactivity lies in the nature of the bonds $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-N}$ and $\text{Fe}^{\text{II}}\text{-O}$, respectively. π -donor bonding in the latter case increases electron density in the $\text{Fe}^{\text{II}}d_g$ -orbitals and thus favours the electron transfer to O_2 which is bonded to the metal ion by $d_\pi p_\pi$ -overlap.

Institut für anorganische Chemie
der Universität, Basel
