

to be mixtures of the metal acetylene diolates, $\text{MOC}\equiv\text{COM}$, with an organometallic compound, the possible structures of which are discussed.

The amount of the organometallic compound was determined by the reaction of the «metal carbonyl» with *n*-butylbromide. The atmospheric oxidation and the hydrolysis of the «metal carbonyls» have been studied, enabling the ratio of acetylene diolates to organometallic compounds to be determined.

Cyanamid European Research Institute Coligny/Genf

237. Reaktivität von Koordinationsverbindungen IX¹⁾ Zur Bildung von binuclearen μ -peroxo-Kobaltkomplexen

von Oezer Bekâröglü und S. Fallab

(2. VIII. 63)

Im Verhalten von Eisen(II)-Salzen und -Komplexionen gegenüber molekularem Sauerstoff liessen sich unschwer gewisse einfache, auf den spezifischen Einfluss der das Fe^{2+} unmittelbar umgebenden Liganden zurückzuführende Gesetzmässigkeiten erkennen²⁾. Es schien daher interessant zu untersuchen, wieweit sich diese Resultate auf andere Schwermetallkomplexe übertragen lassen. Wir interessierten uns zunächst für die beim Übergang vom d^6 -System zu einer d^7 -Konfiguration eintretenden Veränderungen der erwähnten Reaktivität. Vorversuche mit Kobalt(II)-polyamin-komplexen, z. B. $\text{Co}(\text{Trien})^{2+}$ ³⁾, ergaben, dass die Geschwindigkeit der Autoxydation zu den entsprechenden Kobalt(III)-Chelaten wesentlich von der Natur der noch im Reaktionsmilieu vorliegenden basischen Partikeln abhängig ist⁴⁾. So wird $\text{Co}(\text{Trien})^{2+}$ in einer Acetatpuffer-Lösung relativ rasch zu $\text{Co}(\text{Trien})\text{ac}^{2+}$ oxydiert, währenddem ein Pyridinpuffer vom gleichen pH die irreversible Umsetzung mit O_2 zu einer Kobalt(III)-Partikel anscheinend hemmt. Charakteristisch und grundlegend verändert ist das Verhalten des d^7 -Systems insofern, als der irreversiblen Oxydation in vielen Fällen die reversible Bildung von stabilen O_2 -Addukten vorausgeht⁵⁾.

In der vorliegenden Arbeit soll daher zunächst dieses speziell bei Kobalt(II)-Aminkomplexen beobachtete Reaktionsvermögen genauer untersucht werden. In der Literatur liegen bereits zahlreiche Beispiele von Komplexverbindungen mit O_2 als

1) VIII: S. FALLAB, *Helv. 45*, 1957 (1962).

2) S. FALLAB, *Chimia 16*, 189 (1962).

3) Trien = Triäthylentetramin, vgl. S. CHABEREK & A. E. MARTELL, *Sequestering Agents*, New York 1959, p. 505.

4) Proc. 7th International Conference on Coordination Chemistry, Stockholm 1962, p. 270.

5) Abgesehen von den biologischen Systemen Myoglobin, Hämoglobin, Hemerythrin usw. ist diese Reaktion bei Eisen(II)-Partikeln nur äusserst selten beobachtet worden. J. F. DRAKE & R. J. P. WILLIAMS (*Nature 182*, 1084 (1958)) beschreiben die reversible O_2 -Aufnahme von Bis-(dimethylglyoxim)-Eisen(II). Eigene, bisher unveröffentlichte Versuche mit Eisen(II)-phtalocyanintetrasulfonsäure ergaben, dass dieses System mit O_2 ein reversibles Addukt von bemerkenswerter Stabilität bildet.

Ligand vor⁶). Ein Versuch, die die Stabilität von solchen Addukten bestimmenden Faktoren festzulegen, ist aber unseres Wissens bisher nicht unternommen worden. Von der komplexen Partikel $\text{Co}(\text{Dien})^{2+}$ ⁷) als Basis ausgehend, gelangt man nun leicht durch Hinzufügen weiterer Komplexbildner Z zu einer Reihe von gemischten Komplexen $\text{Co}(\text{Dien})(\text{Z})^{2+}$ und damit zu einem geeigneten Vergleichsmaterial zum Studium der Zusammenhänge zwischen Struktur, Stabilität und Reaktivität.

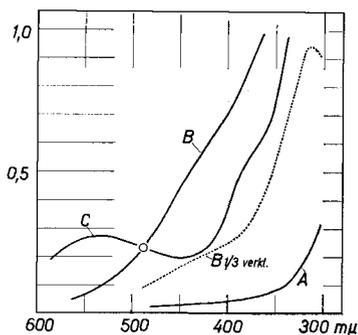


Fig. 1. Absorptionsspektren

A: $[\text{Co}^{2+}]_{\text{tot}} = 3 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Dien}]_{\text{tot}} = 10^{-2}$, pH = 6,8, Schichtdicke $d = 0,2$ cm, unter O_2 -Ausschluss aufgenommen. B: Dieselbe Lösung nach 2minütiger Spülung mit Luft. C: Dieselbe Lösung nach 3 Tagen, $d = 1$ cm.

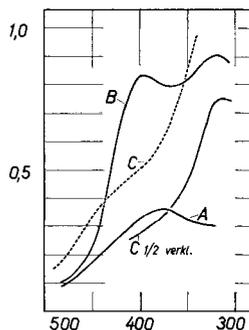


Fig. 2. Absorptionsspektren

A: $(\text{en})(\text{IDE})\text{Co O}_2 \text{Co}(\text{IDE})(\text{en})$, $[\text{Co}^{2+}]_{\text{tot}} = 2 \cdot 10^{-3}$, pH = 7,5, $d = 0,2$ cm. B: $(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{Dien})\text{Co O}_2 \text{Co}(\text{Dien})(\text{C}_2\text{O}_4)$, $[\text{Co}^{2+}]_{\text{tot}} = 2,5 \cdot 10^{-3}$, $d = 0,2$ cm. C: $(\text{Im})_x(\text{Dien})\text{Co O}_2 \text{Co}(\text{Dien})(\text{Im})_x^{4+}$, $[\text{Co}^{2+}]_{\text{tot}} = 1,5 \cdot 10^{-3}$, $[\text{Dien}]_{\text{tot}} = 10^{-2}$, $[\text{Imidazol}] = 0,2$, pH = 6,7, $d = 0,2$ cm.

In Lösungen von $\text{Co}(\text{Dien})^{2+}$, die unter N_2 oberhalb 320 μ praktisch kein Licht absorbieren (Kurve A, Fig. 1), beobachtet man beim Einleiten von Luft eine intensive Braunfärbung (Kurve B, Fig. 1). Diese in Berührung mit O_2 auftretende Lösungsfarbe bleibt über einige Zeit stabil. Beim Ansäuern auf einen pH-Wert, bei dem $\text{Co}(\text{Dien})^{2+}$ dissoziiert, verschwindet die braune Lösungsfarbe und in konzentrierten Lösungen lässt sich O_2 -Entwicklung beobachten⁸). Diese primäre Reaktion von $\text{Co}(\text{Dien})^{2+}$ mit O_2 ist somit völlig reversibel, d. h. es sind noch keine irreversible Elektronenaustauschreaktionen, die mit der Bildung von $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Dien})^{3+}$ verknüpft sein müssten, eingetreten. Lässt man aber die braunen, mit Luft bzw. O_2 gespülten Lösungen über längere Zeit stehen, so treten im Absorptionsspektrum Änderungen auf, die durch Säurezugabe nicht wieder rückgängig gemacht werden können (vgl.

⁶) Das erste Produkt dieser Art, Decamin- μ -peroxo-dikobalt(III)-chlorid ist von E. FREMY (Liebig's Ann. Chem. 83, 240 (1852)) beschrieben und später von A. WERNER u. Mitarb. eingehend untersucht worden. Von den zahlreichen, in neuerer Zeit erschienenen Arbeiten über die Bildung von binuclearen Kobalt(II)-Chelaten mit O_2 als Brückenligand seien hier erwähnt: Die Untersuchungen von S. CABANI, Gazz. chim. it. 90, 1410 (1960); V. CAGLIOTI, P. SILVESTRONI & C. FURIANI, J. inorg. nucl. Chemistry 13, 95 (1960); C. TANFORD, D. C. KIRK & M. K. CHANTOONI, J. Amer. chem. Soc. 76, 5325 (1954); und A. HAIM & W. K. WILMARTH, *ibid.* 83, 509 (1961).

⁷) Dien = Diäthylentriamin, *l.c.*³).

⁸) $\text{Co}(\text{Trien})^{2+}$ reagiert mit O_2 in ganz analoger Weise. Das Verschwinden der braunen Lösungsfarbe beim Ansäuern, d. h. der Zerfall des O_2 -Adduktes geschieht hier aber messbar langsam. Über die Kinetik dieser von der $[\text{H}^+]$ abhängigen Zerfallsreaktion wird später berichtet.

Kurve C in Fig. 1). Die dabei entstehenden roten bis braunroten Partikeln konnten wir als $\text{Co}^{\text{III}}(\text{Dien})$ -Komplexe identifizieren⁹⁾.

Wie unten durch quantitative Versuche gezeigt wird, handelt es sich bei den gelben bis braunen O_2 -Addukten auch in Lösung vorwiegend um binucleare, als μ -peroxy-Brückenkomplexe¹⁰⁾ bezeichnete Partikeln, deren mutmassliche Struktur in Fig. 3a wiedergegeben ist¹¹⁾. Für die räumliche Anordnung der CoO_2Co -Gruppe sind verschiedene Vorschläge diskutiert worden¹²⁾. VLCEK hat mit Hilfe sterischer Überlegungen überzeugend dargelegt, dass eine lineare Anordnung $\text{Co}-\text{OO}-\text{Co}$ nicht in

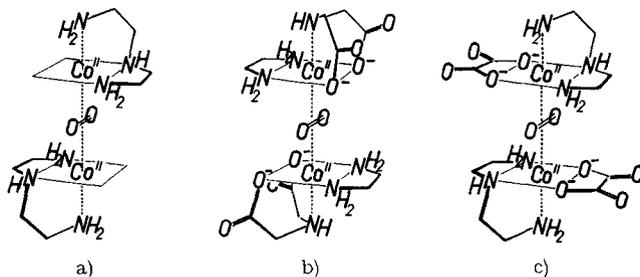


Fig. 3. Verschiedene binucleare μ -peroxy-Komplexe

Frage kommen kann¹³⁾. Eine Struktur, in der die Achse der O_2 -Gruppe senkrecht zur Verbindungslinie der Co-Atome steht, analog zu gewissen Metall-Olefin-Komplexen, scheint auch aus bindungstheoretischen Gründen am wahrscheinlichsten.

Wir interessieren uns nun für die Frage, welche strukturellen Voraussetzungen für die Existenz von stabilen O_2 -Addukten das Co^{II} -Chelat erfüllen muss. Geht man von den einfachen Aminokomplexen $\text{Co}(\text{en})_2^{2+}$, $\text{Co}(\text{Dien})^{2+}$, $\text{Co}(\text{Trien})^{2+}$, die die verlangten Eigenschaften offenbar besitzen, zu Chelaten der bekannten Polyamino-säuren Iminodisessigsäure, Nitrilotriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure über, so verschwindet dieses Reaktionsvermögen vollkommen. Auch Kobalt(II)-äthylendiamin-(N,N)-diacetat vermag kein O_2 -Addukt zu bilden. Fügt man hingegen dem Iminodiacetato-kobalt(II)-Komplex noch Äthylendiamin zu, so entsteht ein Mischkomplex (Fig. 3b), der wiederum, wie spektrophotometrisch leicht nachzuweisen ist (Fig. 2, Kurve A), O_2 zu binden vermag. Auch lassen sich im Komplex

⁹⁾ Wie in Fig. 1 angedeutet, bildet sich beim Übergang vom Spektrum des braunen O_2 -Adduktes zum Spektrum des roten Oxydationsproduktes in der ersten Reaktionsphase ein isosbestischer Punkt aus. Über den Mechanismus dieser Folgereaktion wird in einer späteren Publikation berichtet werden.

¹⁰⁾ Die Bezeichnung würde auf eine Partikel mit der Ladungsverteilung $\text{Co}^{3+}\text{O}_2^{2-}\text{Co}^{3+}$ deuten. Die Frage nach dem Oxydationszustand des Kobalts (vgl. A. E. MARTELL & M. CALVIN, Chemistry of the Metal Chelate Compounds, New York 1952, p. 355–357) ist aber müssig, solange über die wahre Elektronenverteilung in der Molekel nichts Genaueres bekannt ist. Angesichts der Tatsache, dass Reaktion (1) durch einfache pH-Verschiebung vollkommen rückgängig gemacht werden kann, scheint es uns vernünftig von Kobalt(II)-Komplexen zu reden.

¹¹⁾ Die *cis*-Anordnung der drei N-Ligandatome dürfte aus sterischen Gründen günstiger sein. P. H. CRAYTON & J. A. MATTERN (J. inorg. nucl. Chemistry 13, 248 (1960)) schliessen auf Grund von Vergleichen der Absorptionsspektren von *cis*- und *trans*- $\text{Co}(\text{NH}_2)_3(\text{NO}_2)_3$ und $\text{Co}(\text{Dien})(\text{NO}_2)_3$ auf eine ebene Anordnung von Dien.

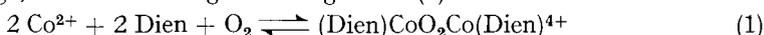
¹²⁾ G. L. GOODMAN, H. G. HECHT & J. A. WEIL, Advances in Chemistry Series Nr. 36, Washington, D. C. 1962, p. 90.

¹³⁾ A. VLCEK, Trans. Farad. Soc. 56, 1137 (1960).

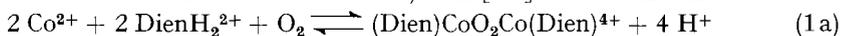
Co(Dien)²⁺ weitere zweizählige Liganden wie Oxalat, Malonat, Glycinat, hinzufügen, ohne dass die Tendenz zur O₂-Fixierung ganz verloren geht (Fig. 3c). Die ausgeprägteste spektrale Änderung beobachteten wir bei der Bildung des μ -peroxo-Dikobaltkomplexes in Gegenwart der zwei Liganden Dien und Oxalat (Fig. 2, Kurve B). Dass in der bei 320 m μ und 400 m μ absorbierenden Partikel wirklich das gemischte Ligandensystem vorliegen muss, lässt sich in diesem Falle leicht nachweisen, indem Co(Oxalat)₂²⁻ praktisch farblos ist und nicht mit O₂ reagiert, das O₂-Addukt von Co(Dien)²⁺ nur eine undeutliche Schulter bei 420 m μ ergibt (Fig. 1, Kurve B) und das in Fig. 2, Kurve B wiedergegebene zweibandige Spektrum erst in Gegenwart beider Liganden Dien und Oxalat auftritt, aber bei Überschuss an Oxalat wieder verschwindet.

Der Existenzbereich der μ -peroxo-Dikobaltkomplexe ist demnach ziemlich scharf abgegrenzt, und es scheint, obigen vergleichenden Versuchen zufolge, dass mindestens drei N-Ligandatome vorliegen müssen, damit ein stabiles, d. h. in Lösung nachweisbares, O₂-Addukt entstehen kann, und dass jedenfalls O-Ligandatome den O₂-Brückenkomplex destabilisieren.

Des weiteren interessierten wir uns für die genaue Lösungsstabilität des binuclearen Komplexes (Dien)CoO₂Co(Dien)⁴⁺ in Abhängigkeit von Milieufaktoren und für die Frage, wie die Gleichgewichtslage von (1) durch Zusatz von 1-zähligen Liganden wie Imidazol und Phosphat beeinflusst wird. Da, wie in Fig. 1



und 2 ersichtlich ist, das O₂-Addukt eine mehr oder weniger ausgeprägte Ladungstransfer-Bande aufweist und die Komponenten über 320 m μ praktisch nicht absorbieren, schien die quantitative Untersuchung der Gleichgewichtslage von (1) durch spektrophotometrische Methoden gegeben. Die Bildung des O₂-Adduktes setzt die Bildung des Chelates Co(Dien)²⁺ voraus und ist daher, da bis pH 7 der Ligand praktisch vollständig in der protonierten Form DienH₂²⁺ vorliegt, pH-abhängig (1a). Die spektrophotometrischen Messungen ergaben die nach (1a) zu erwartende Abhängigkeit der Konzentration des Adduktes¹⁴⁾ von [H⁺]⁴. Damit ist die binucleare



Zusammensetzung mit Sicherheit festgestellt. Die Existenz eines solchen O₂-Adduktes kann ausserdem auch durch reine pH-metrische Messungen nachgewiesen werden. Titrationen eines sauren Gemisches von DienH₂²⁺ und CoSO₄ mit starker Base unterscheiden sich im Basenverbrauch je nachdem, ob die Reaktion unter Luftabschluss oder in Gegenwart von O₂ durchgeführt wird. Dementsprechend lässt sich in Lösungen von Co(Dien)²⁺, in denen das Chelat etwa zur Hälfte dissoziiert ist, beim Einleiten von Luft die mit der Gleichgewichtsverschiebung von (1a) zusammenhängende pH-Erniedrigung gut messen.

Die Stabilitätskonstante K_{O₂}, deren experimentelle Bestimmung im folgenden beschrieben wird, definieren wir mit der Massenwirkungsgleichung (2). Bei bekannter

$$\frac{[(\text{Dien})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Dien})^{4+}]}{[\text{Co}(\text{Dien})^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2]} = K_{\text{O}_2} \quad (2)$$

$$\frac{[\text{Co}(\text{Dien})^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}] \cdot [\text{Dien}]} = K_1 \quad (3)$$

Stabilitätskonstante K₁ (3) lässt sich durch spektrophotometrische Bestimmung von y¹⁴⁾ und gleichzeitiger pH-Messung die Konstante K_{O₂} leicht ermitteln.

¹⁴⁾ In der Folge wird [(Dien)CoO₂Co(Dien)⁴⁺] mit y bezeichnet.

Zur quantitativen Verfolgung der Bildung von $(\text{Dien})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Dien})^{4+}$ verfahren wir wie folgt: Zu einem thermostatisierten Gemisch von 1 ml $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ Dien und 4 ml Pufferlösung wurde 1 ml einer CoSO_4 -Lösung hinzugegeben, deren Konzentration in den Grenzen 10^{-3} und 10^{-2}M variiert. Alsdann wurde während 2 Min. Luft eingeleitet; anschliessend wurden sofort das Absorptionsspektrum und der pH-Wert ermittelt. Es zeigte sich, dass eine zweiminütige Luftspülung zur O_2 -Sättigung des Systems genügt. Als Puffersubstanz wählten wir 2,6-Lutidin, dessen Komplexbildungstendenz infolge sterischer Beeinflussung des Ringstickstoffs sehr gering ist. Die Ladungstransfer-Spektren und die Gleichgewichtsmessungen werden durch Lutidin nicht beeinflusst. Die gesamte Ionenstärke betrug $\mu = 0,14$. Für die Konzentration y des binuclearen O_2 -Addukts ergibt sich dann in Abhängigkeit von der totalen Kobaltkonzentration c die Beziehung (4), aus der im wesentlichen eine quadratische Abhängigkeit der zu messenden Komplexkonzentration von $c = [\text{Co}^{2+}]_{\text{tot}}$ ersichtlich wird. Solange $y \ll c$ und überdies $[\text{Dien}]_{\text{tot}} \gg [\text{Dien}]_{\text{geb}}$, reduziert sich (4)

$$y = \frac{K_{\text{O}_2}[\text{O}_2] K_1^2(c - 2y)^2 ([\text{Dien}]_{\text{tot}} - [\text{Dien}]_{\text{geb}})^2 K_{\text{S}_1}^2 K_{\text{S}_2}^2 / [\text{H}^+]^4}{(1 + K_1([\text{Dien}]_{\text{tot}} - [\text{Dien}]_{\text{geb}}) K_{\text{S}_1} K_{\text{S}_2} / [\text{H}^+]^2)^2} \quad (4)$$

bei konstantem pH zu $y = k \cdot c^2$. Bei mononuclearem Reaktionprodukt wäre diese Beziehung linear und die Verdünnungsreihe gestattet somit zu entscheiden, dass tatsächlich ein binucleares Addukt vorliegt. Das Resultat wird noch erhärtet durch die experimentelle Bestätigung der nach (4) zu erwartenden pH-Abhängigkeit.

Die quantitative Auswertung der Ladungstransferspektren erfolgte bei $\lambda = 420 \text{ m}\mu$ (vgl. Fig. 1, Kurve B). In separaten Messungen bestimmten wir die molare Absorption $E_{420} = 2 \cdot 10^3$. Die $\text{p}K_s$ -Werte von Dien wurden durch potentiometrische pH-Titration der Base mit NaOH ermittelt. Wir erhielten für die Dissoziation von DienH_2^{2+} bei 15° und $\mu = 0,14$ $\text{p}K_1 = 9,25$, $\text{p}K_2 = 10,10$. Bei gleicher Ionenstärke, aber höherer Temperatur, erhielten wir die Werte: (20°) 9,15; 9,95; (25°) 9,00; 9,80; (30°) 8,90; 9,65. Bei 25° , aber höherer Ionenstärke, ergaben sich die Werte ($\mu = 0,3$) 9,15; 10,00; ($\mu = 0,5$) 9,25; 10,10; ($\mu = 0,8$) 9,30; 10,15.

SCHWARZENBACH¹⁵) gibt für die Bildung von $\text{Co}(\text{Dien})^{2+}$ und $\text{Co}(\text{Dien})_2^{2+}$ bei 20° und $\mu = 0,1$ die Stabilitätskonstanten $\log K_1 = 8,1$ und $\log K_2 = 6,0$ an. Der relativ niedrige Wert für die zweite Komplexbildungsstufe hat zur Folge, dass in unseren Messlösungen bis hinauf zu pH 6,5 die Bildung von $\text{Co}(\text{Dien})_2^{2+}$ vernachlässigbar klein ist. Um die Milieuabhängigkeit der Stabilitätskonstanten K_1 (3) zu ermitteln, führten wir eine grössere Reihe von K -Bestimmungen durch, in denen die Ionenstärke μ und die Temperatur systematisch variiert wurden. Aus den Titrationen von jeweils 60 ml $3,33 \cdot 10^{-3}\text{M}$ Dien-Lösung in Gegenwart von $8 \cdot 10^{-5}$ Mol CoSO_4 erhielten wir unter sorgfältigem Sauerstoffausschluss in 0,1M KCl die $\log K_1$ -Werte 8,0 (15°), 7,95 (20°), 7,90 (25°) und 7,85 (30°). Bei höherer Ionenstärke und 25° fanden wir $\log K_1 = 8,15$ ($\mu = 0,3$), 8,25 ($\mu = 0,5$) und 8,35 ($\mu = 0,8$).

Aus den spektrophotometrischen Messdaten der oben beschriebenen Verdünnungsreihen, die bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt wurden, berechneten wir mit Hilfe der Beziehung (4) für die Stabilitätskonstante des O_2 -Adduktes (2) bei 15° und $\mu = 0,14$ übereinstimmend $\log K_{\text{O}_2} = 7,50$. Der Wert basiert auf der Annahme, dass bei Luftsättigung unter normalen Bedingungen eine $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$ erreicht wird¹⁶). Die Versuche bei höheren Temperaturen ergaben, dass die Gleichgewichtslage von (1a) empfindlich von der Temperatur abhängig ist. Für 20° , 25° und 30° erhielten wir die Werte $\log K_{\text{O}_2} = 7,15$; 6,80 und 6,40. Erhöhte Ionenstärke hat einen geringen stabilisierenden Einfluss. Bei 25° ergaben sich für $\mu = 0,3$, 0,5 und 0,8 die $\log K_{\text{O}_2}$ -Werte: 6,85, 6,95 und 7,00.

Bei den Messungen in Gegenwart von 1-zähligen Liganden X war zunächst zu untersuchen, ob bei der Bildung von binuclearen Komplexen $(\text{X})(\text{Dien})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Dien})(\text{X})$ eine Änderung im Ladungstransfer-Spektrum eintritt. Durch Phosphat-Zusatz wird das Spektrum nicht messbar beeinflusst. Bei Imidazol-Zusatz hingegen ergab sich im Spektrum (vgl. Fig. 2, Kurve C) eine ausgeprägtere Schulter mit $E_{420} = 3 \cdot 10^3$. Es darf daraus geschlossen werden, dass Imidazol in die binucleare Partikel eingebaut wird. Die Komplexbildung mit Imidazol allein genügt jedoch nicht für die Ausbildung eines O_2 -Adduktes $(\text{X})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{X})$. Die Stabilität von $(\text{X})(\text{Dien})\text{CoO}_2\text{Co}(\text{Dien})$ -

¹⁵) J. E. PRUE & G. SCHWARZENBACH, Helv. 33, 985 (1950).

¹⁶) Polarographisch bestimmt.

(X)⁴⁺ könnte in analoger Weise nach (2) definiert werden, vorausgesetzt, dass die Stabilität von Co(Dien)(X)²⁺ bekannt ist. Da X in relativ hoher Konzentration zugesetzt werden muss, so dass im interessierenden pH-Gebiet eine starke Pufferung eintritt, kommt eine Bestimmung mit pH-metrischen Methoden nicht in Frage. Es kann daher vorerst nur der gesamthafte Einfluss von X auf die Gleichgewichtslage von (1a), d. h. auf das Produkt $P = K_{O_2} \cdot K_1^2$ studiert werden. Bei $\mu = 0,5$ und 25° beträgt in Abwesenheit von weiteren 1-zähligen Liganden X $\log P = 23,50$. In 0,1M Imidazol- bzw. 0,1M Phosphat-Pufferlösung wird $\log P = 24,30$ bzw. 22,95. Das binucleare Addukt ist also in Gegenwart von Imidazol stabilisiert und in Gegenwart von Phosphat destabilisiert.

Die bisher untersuchten Komplexe vom Typ CoO₂Co sind diamagnetisch¹²⁾. Bei der Bildung des O₂-Adduktes muss somit ein Konfigurationswechsel von (d_e)⁵ (d_y)² der paramagnetischen Kobalt(II)-Partikeln zur Konfiguration (d_e)⁶ (d_y) stattfinden, in der vermutlich das d_y -Elektron stark delokalisiert sein muss, d. h. sich in auf das ganze Molekelion CoO₂Co⁴⁺ sich erstreckenden Molekelorbitalen befindet. Im Metall bleibt dann im wesentlichen die «abgerundete» (d_e)⁶-Konfiguration zurück. Nach GRIFFITH & ORGEL¹⁷⁾ wird dieser Übergang erst möglich, wenn die Ligandfeldstabilisierungsenergie Δ den für die Elektronenpaarung notwendigen Energieanteil π überwiegt. Aus diesem Grund ist es verständlich, dass ein Komplex (Z)CoO₂-Co(Z)⁴⁺ nur dann stabil sein kann, wenn Z starke σ -Donorliganden sind, die eine grosse Aufspaltung der d -Orbital-Energien erzeugen. Drei stark basische Aminogruppen genügen offenbar hierfür, so dass (Trien)CoO₂Co(Trien)⁴⁺ und (Dien)-CoO₂Co(Dien)⁴⁺ stabil und auch die Mischkomplexe Co(Dien)(C₂O₄) und Co(IDE)(en)¹⁸⁾ noch zur Ausbildung stabiler O₂-Addukte befähigt sind. Die Kobalt(II)-Chelate mit Nitriлотriessigsäure und Äthylendiamintetraessigsäure hingegen zeigen diese Eigenschaft nicht mehr, offenbar weil Δ durch den Ersatz weiterer Aminogruppen durch Carboxylatgruppen geringer wird. Auf gleiche Weise erklärt sich die beim Zusatz von Imidazol beobachtete erhöhte Stabilität des O₂-Adduktes.

Nach VLCEK¹³⁾ liefert die Kombination von (Co) d_e -Orbitalen mit passenden (O) p -Orbitalen einen wesentlichen Anteil an die Bindungsenergie. Werden nun aber die d_e -Orbitale des Metalls bereits durch andere π -Bindungen zu π -Donorliganden wie RO⁻ beansprucht, so wird dieser Bindungsanteil erniedrigt und der binucleare O₂-Komplex destabilisiert, was durch die Messungen der Gleichgewichtslage von (1) in Gegenwart von PO₄³⁻ belegt ist.

Der eine von uns (O. B.) dankt der STIPENDIENKOMMISSION FÜR NACHWUCHSKRÄFTE AUS ENTWICKLUNGSLÄNDERN für die Gewährung eines Stipendiums und seinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. ERDEM, für die wohlwollende Förderung seines Studiums. Fr. KARIN RAMPP danken wir für die Durchführung der spektrophotometrischen Messungen.

SUMMARY

The tendency of Co^{II}-chelates to form binuclear μ -peroxo-bridged complexes with O₂ has been investigated. The nature of the ligand strongly influences the stability of such complexes. Polyamin chelates obviously favour the bonding to O₂ whereas chelates with aminopolycarboxylic acids do not show any measurable affinity for O₂. The solution stability of (Dien)CoO₂Co(Dien)⁴⁺ has been determined by spectrophotometric methods.

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

¹⁷⁾ J. S. GRIFFITH & L. E. ORGEL, *Quart. Revs.* 11, 389 (1957).

¹⁸⁾ IDE = Iminodiessigsäure.