

62. Mechanismus der Bildung und des Zerfalls von Amidkomplexen, II¹).

Ni²⁺ und N, N'-Diglycyl-äthylendiamin bzw. N, N'-Diglycyl-1,3-diaminopropan.

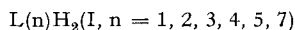
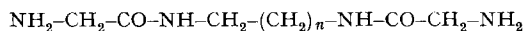
von Th. Kaden

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel (Schweiz)²)

(23. XI. 70)

Summary. The kinetics of a two proton transfer between a blue octahedral and a yellow square planar nickel(II) complex with N, N'-diglycylethylenediamine (I, n = 1) resp. N, N'-diglycyl-1,3-diaminopropane (I, n = 2) have been studied by spectrophotometry and pH-stat technique. The structure of these complexes and the mechanism of their interconversion are discussed and their reactions are compared with the analogous reactions of the copper(II)-N, N'-diglycyl-1,3-diaminopropane complexes [1].

In einer früheren Arbeit [2] wurde über die Komplexbildung einer homologen Reihe von Bis-Amiden (I, n = 1, 2, 3, 4, 5 und 7) mit Cu²⁺ berichtet.



Es ist bekannt, dass neben Cu²⁺ auch Ni²⁺ Amidprotonen aus Peptiden in einer langsamen Reaktion verdrängen und gelbe diamagnetische Komplexe bilden kann [3] [4]. Es lag deshalb nahe, die Komplexbildung dieser peptidähnlichen Liganden auch mit Ni²⁺ zu studieren. Inzwischen sind zwei Arbeiten [5] [6] über das System Ni²⁺/I, n = 1 erschienen, deren kinetische Daten über die Bildung des Ni-Komplexes mit unseren Messungen nur teilweise übereinstimmen.

In der vorliegenden Arbeit sind die Resultate unserer Untersuchung der Ni²⁺-Komplexe mit I, n = 1 und 2, in bezug auf Gleichgewichte sowie Kinetik von Bildung und Zerfall zusammengefasst. Auf Grund dieser Ergebnisse werden für diese Chelate Strukturen diskutiert und ein Mechanismus für ihre langsame Protonierungs- bzw. Deprotonierungsreaktion vorgeschlagen.

Experimentelles. – *Reagenzien:* N, N'-Diglycyl-äthylendiamin (I, n = 1) und N, N'-Diglycyl-1,3-diaminopropan (I, n = 2) (Synthese in [2] [7] beschrieben), wurden durch den Smp. ihrer Hydrochloride (246–247° für I, n = 1 und 230–232° für I, n = 2) charakterisiert. Alle anderen Reagenzien waren käufliche *p. a.* Produkte, die nicht weiter gereinigt wurden.

Die potentiometrischen Messungen für die Gleichgewichtsuntersuchungen erfolgten mit einem Präzisionspotentiometer E 353 (Metrohm A.G., Herisau) mit kombinierter Glaselektrode UX. Da die Gleichgewichtseinstellung im Bereich zwischen 1,8 und 4 Äquivalenten NaOH langsam ist, begnügten wir uns mit der genauen Messung einiger Punkte der Titrationskurve: In einer Reihe von 10-ml-Messkölbchen wurden jeweils 2 ml 8,8 · 10⁻³M L(n)H₂, 2 ml 8,6 · 10⁻³ bzw. 4,3 · 10⁻³M NiSO₄

¹) 1. Mitteilung: [1]

²) Jetzige Adresse: Biophysics Research Laboratory, Peter Bent Brigham Hospital, Harvard Medical School, Boston, Mass. 02115, USA

und 2 ml 2,5M KCl unter Stickstoff gemischt. Dazu gaben wir aus einer Kolbenbürette genau abgemessene Mengen an 0,1M NaOH und ergänzten mit CO₂-freiem Wasser auf das vorgeschriebene Volumen. Nach Stehen über Nacht in einem Thermostaten wurden die pH-Werte gemessen und als Funktion der zugesetzten Menge an NaOH aufgetragen (Fig. 1a). Diese Titrationskurven wurden mit Hilfe des Computerprogramms VARIAT [8] ausgewertet.

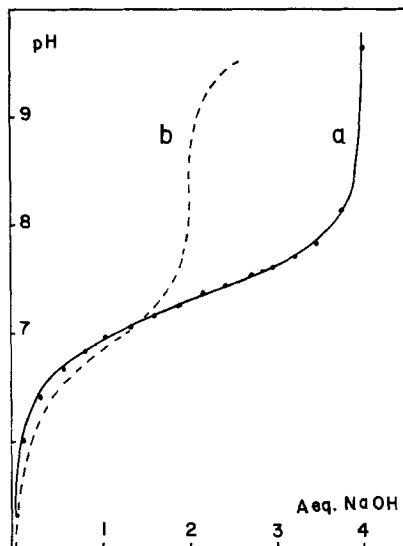


Fig. 1. Titrations von $1,7 \cdot 10^{-3} \text{M Ni}^{2+}$ und $1,75 \cdot 10^{-3} \text{M N,N-Diglycyl-1,3-diaminopropan}$ mit NaOH
 a) Bei 25° nach Abwarten der Gleichgewichtseinstellung. Die eingezeichnete Kurve ist mit den in Tabelle 1 angegebenen Konstanten berechnet worden.
 b) Bei 0° durch rasche Zugabe der Base (ca. 1 Äqu. NaOH/min)

Daneben wurden an einem Potentiographen E 336 (*Metrohm A.G.*, Herisau) rasche Titrations aufgenommen, wovon eine in Fig. 1 b dargestellt ist. Die Titrationsgeschwindigkeit betrug ca. 1 Äquivalent NaOH/min. Da die Liganden I, $n = 3, 4, 5, 7$ nur schwache Komplexe mit Ni²⁺ bilden und da ab pH > 8 Ni(OH)₂ ausfällt, wurde auf eine Untersuchung der betreffenden Ni²⁺-Komplexe verzichtet.

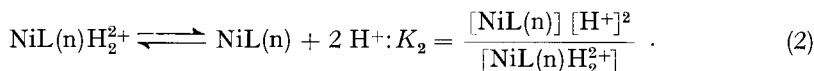
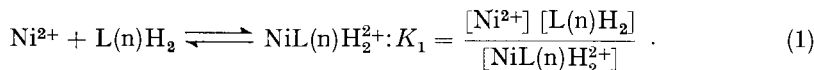
Kinetische Messungen. – Spektrophotometrisch: Die Bildungs- bzw. Zerfallsgeschwindigkeit der Ni²⁺-Komplexe wurde mit Hilfe eines *Bausch & Lomb Spectronic 600* mit Schreiber *Walz & Walz* bei 404 nm ($\epsilon = 206 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) für I, $n = 1$, und bei 444 nm ($\epsilon = 68,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) für I, $n = 2$, in 4-cm-Küvetten bei 25° gemessen. Zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit mischte man z.B. 5 ml 0,3M Boratpuffer ($I = 1,5$ mit KCl), 8 ml Wasser, 1 ml $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Ligand und 1 ml $5 \cdot 10^{-2} \text{M}$ NiSO₄. Die Zerfallsgeschwindigkeit wurde an Gemischen von z.B. 4 ml 0,3M 2,6-Lutidin-Puffer ($I = 1,5$ mit KCl), 7 ml Wasser und 1 ml $3 \cdot 10^{-2} \text{M}$ Ni²⁺-Komplexlösung, die über Nacht bei pH = 10 äquilibriert worden war, verfolgt.

In verschiedenen Versuchsreihen wurden, sowohl bei Bildung wie bei Zerfall, [Ni²⁺], [L(n)H₂] und das pH unter sonst konstanten Bedingungen variiert. Überschuss an Ni²⁺ oder L(n)H₂ hatte keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit.

Potentiostatisch wurden die Reaktionen verfolgt durch Messung der bei Bildung bzw. Zerfall der Komplexe freiwerdenden bzw. verschwindenden Protonen mittels eines Combittitrators 3 D (*Metrohm A.G.*, Herisau) mit kombinierter Glaselektrode UX und thermostatisierbarem Titrationsgefäß. Für die Untersuchung der Bildungsreaktion wurden Gemische von 5 ml 2,5M KCl, 5 ml $1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ L(n)H₂, 5 ml $1,6 \cdot 10^{-3} \text{M}$ NiSO₄ und 10 ml Wasser durch Zugabe von wenig konz. NaOH auf das gewünschte pH eingestellt, das dann durch Zugabe von $2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ NaOH konstant

gehalten wurde. Für die Zerfallsreaktion wurden Gemische mit 5 ml 2,5M KCl, 10 ml Wasser und 10 ml $8 \cdot 10^{-4}$ M Ni^{2+} -Komplexlösung von pH = 10 hergestellt und die Reaktion durch Ansäuern auf ein bestimmtes pH mit wenig konz. HCl in Gang gesetzt; darauf wurde das eingestellte pH durch Zugabe von $2 \cdot 10^{-2}$ M HCl konstant gehalten.

Resultate. – *Gleichgewichtsmessungen:* Unsere Messungen lassen sich mittels der Gleichgewichte (1) und (2) erklären.



Mit den erhaltenen Gleichgewichtskonstanten (s. Tab.1, die auch die Standardabweichung der Titrationspunkte enthält) wurde die Titrationskurve der Fig.1 berechnet.

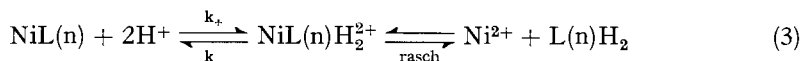
Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten der Komplexbildung von *N, N'*-Diglycyl-äthylendiamin ($I, n = 1$) und *N, N'*-Diglycyl-1,3-diaminopropan ($I, n = 2$) mit Ni^{2+} bei 25° und $I = 0,5$

Die mittlere Standardabweichung (ST) der Titrationspunkte der 1:1 Kurve ist als Mass für die Genauigkeit angegeben [8]

	$\text{p}K_{\text{LH}_4}^{\text{H}}$	$\text{p}K_{\text{LH}_3}^{\text{H}}$	$\text{p}K_1$	$\text{p}K_2$	ST in %
$I, n = 1$	7,81 [2]	8,51 [2]	5,32 (5,65) ^a	16,46 (16,50) ^a	0,54
$I, n = 2$	7,84 [2]	8,53 [2]	5,43	14,93	0,78

^a) Ref. [5] bei $I = 1$ und 25°

Kinetik: Zur Auswertung der kinetischen Messungen wurde als geschwindigkeitsbestimmender Schritt ein reversibler Prozess pseudo-erster Ordnung (pH = konstant) mit den Geschwindigkeitskonstanten k_+ für die Hin- bzw. k_- für die Rückreaktion angenommen (3). Daraus ergibt sich für die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes:



$$-d [\text{NiL}(\text{n})]/dt = k_+ \cdot [\text{NiL}(\text{n})] - k_- \cdot [\text{NiL}(\text{n})\text{H}_2^{2+}]. \quad (4)$$

Bei der Protonierung von $\text{NiL}(\text{n})$ zu $\text{NiL}(\text{n})\text{H}_2^{2+}$ kann man zwei Grenzfälle unterscheiden:

a) Bei $\text{pH} < 7,0$ kann die Rückreaktion k_- vernachlässigt werden und man erhält nach Integration (5), wobei $[\text{Ni}]_{\text{tot}}$ die eingesetzte Konzentration des Komplexes bedeutet.

$$\ln ([\text{Ni}]_{\text{tot}}/[\text{NiL}(\text{n})]) = k_+ \cdot t. \quad (5)$$

b) $7,0 < \text{pH} < 8,5$: Hin- und Rückreaktion sind zu berücksichtigen. Durch Integration von (4) erhält man (6) [9], wobei $[\text{NiL}(\text{n})]_g$ die Gleichgewichtskonzentration von $\text{NiL}(\text{n})$ beim entsprechenden pH ist. Die Einstellung des Gleichgewichts ist nach (6) ein Prozess erster Ordnung mit der effektiven Geschwindigkeitskonstanten $k = k_+ + k_-$.

$$\ln \frac{[\text{Ni}]_{\text{tot}} - [\text{NiL}(\text{n})]_g}{[\text{NiL}(\text{n})] - [\text{NiL}(\text{n})]_g} = (k_+ + k_-) \cdot t. \quad (6)$$

Für die Rückreaktion, in der $\text{NiL}(n)\text{H}_2^{2+}$ in $\text{NiL}(n)$ übergeht, stellen sich wiederum zwei Grenzfälle:

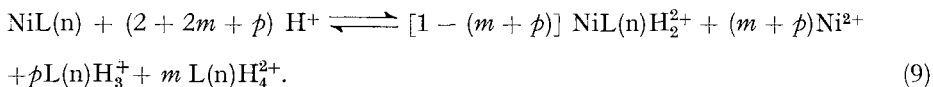
a) $7,5 < \text{pH} < 8,5$. Berücksichtigung von k_+ und k_- liefert nach Integration (7) [9], wobei $[\text{NiL}(n)]_g$ die gleiche Bedeutung wie in (6) hat.

$$\ln \frac{[\text{NiL}(n)]_g}{[\text{NiL}(n)]_g - [\text{NiL}(n)]} = (k_+ + k_-) \cdot t. \quad (7)$$

b) $\text{pH} > 8,5$. Vernachlässigung von k_+ und Integration führt zu (8).

$$\ln \frac{[\text{Ni}]_{tot}}{[\text{Ni}]_{tot} - [\text{NiL}(n)]} = k_- \cdot t. \quad (8)$$

Die potentiostatischen Messungen müssen mit Hilfe der stöchiometrischen Gleichung (9) ausgerechnet werden, mit $0 \leq m + p \leq 1$ und $m, p \geq 0$.



Für die Bildung von $\text{NiL}(n)$ ist $m = p = 0$, da man immer bei so hohem pH arbeitet, dass nur $\text{NiL}(n)\text{H}_2^{2+}$ vorliegt. Bestimmt man m und p mit den in Tabelle 1 angegebenen Konstanten, so können die verbrauchten bzw. freigewordenen Protonen auf $\text{NiL}(n)$ umgerechnet und die Geschwindigkeitskonstanten nach einer der Formeln (5) – (8) bestimmt werden. Während 2,6-Lutidin die Protonierung von $\text{NiL}(n)$ nicht beeinflusst, beschleunigt Borat die Bildung von $\text{NiL}(n)$ (Fig. 2).

Für die in Fig. 3 dargestellten pH-Abhängigkeiten der Geschwindigkeitskonstanten wurden potentiostatische und spektrophotometrische Messungen in 2,6-Lutidin-Puffer verwendet.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bei pH 6,5 bzw. bei pH 8,7 bestimmten wir die scheinbaren Aktionskonstanten und Aktivierungsenergien für die Hin- bzw. Rückreaktion (s. Tabelle 2).

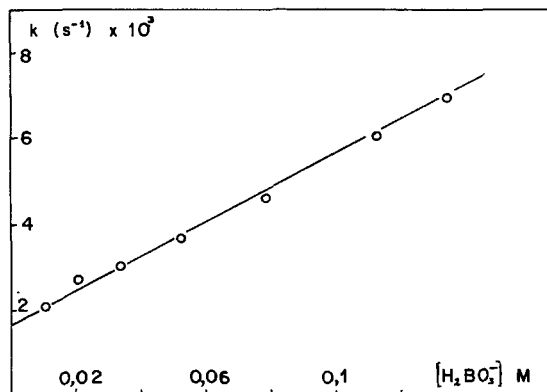


Fig. 2. Einfluss von $[\text{H}_2\text{BO}_3^-]$ auf die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{NiL}(I)$ bei $\text{pH} = 8,7$

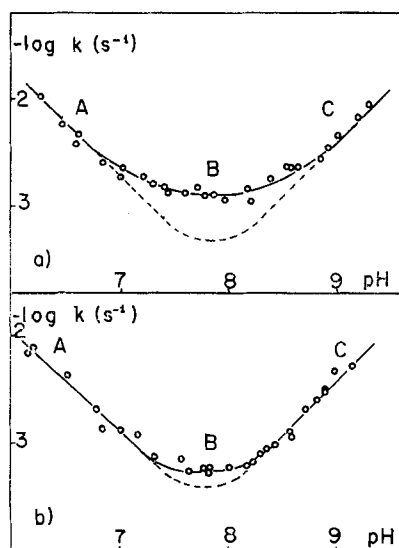


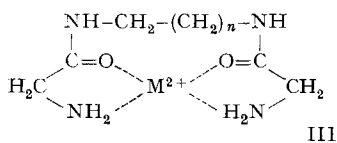
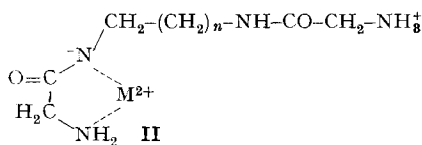
Fig. 3. *pH-Abhängigkeiten der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten für Bildung und Zerfall der Ni²⁺-Komplexe*

a) Mit N,N'-Diglycyl-äthylendiamin – b) Mit N,N'-Diglycyl-1,3-diaminopropan.

Die Kurven sind ohne (---) bzw. nach (—) Berücksichtigung von k_{H_2O} berechnet.

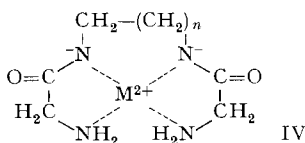
Diskussion. – N,N'-Diglycyl-äthylendiamin (I, $n = 1$) und N,N'-Diglycyl-1,3-diaminopropan (I, $n = 2$) bilden mit Ni²⁺ (s. Tabelle 1) je zwei Komplexe NiL(n)H₂²⁺ und NiL(n), deren Stabilitätskonstanten – unter Berücksichtigung der etwas verschiedenen Ionenstärke – sehr gut mit denjenigen von *Bai & Martell* [5] übereinstimmen. Den von denselben Autoren beschriebenen Komplex Ni(L(1)H₂)₂²⁺ konnten wir nicht beobachten, da wir bei tieferen Totkonzentrationen ($[Ni]_{tot} = 8,6 \cdot 10^{-4}M$ und $[LH_2]_{tot} = 1,76 \cdot 10^{-3}M$) arbeiteten. Mit Hilfe der in [5] angegebenen Konstanten kann man berechnen, dass $[Ni(L(1)H_2)_2^{2+}]$ nie mehr als 5% von $[Ni]_{tot}$ unter unseren Bedingungen ausmacht.

Während bei der Komplexbildung derselben Liganden mit Cu²⁺ die vier Protonen von L(n)H₄⁺ stufenweise abdissozieren und somit drei bis vier verschieden stark protonierte Partikel ausgebildet werden [2], werden im Falle von Ni²⁺ jeweils zwei Protonen in einem Schritt abgespalten. Dies bedeutet entweder, dass die von *Zuberbühler & Fallab* [2] für CuL(n)H₃³⁺ und CuL(n)H⁺ vorgeschlagenen Strukturen im Falle von Ni²⁺ weniger stabil sind, oder dass Ni²⁺, das neben quadratisch planaren auch oktaedrische Komplexe bilden kann, eine andere räumliche Anordnung vorzieht. Einen Hinweis dafür, dass solche Unterschiede zwischen Ni²⁺ und Cu²⁺ vorliegen, findet man in der Partikel ML(n)H₂⁺ (M = Ni²⁺, Cu²⁺), für welche die Strukturen II und III



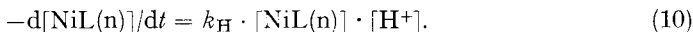
möglich sind. Diese können unterschieden werden, falls man rasch genug titriert, so dass sich $ML(n)$ nicht ausbilden kann. Die Ammoniumgruppe in II sollte ein pK aufweisen, das von demjenigen des freien Liganden nicht sehr verschieden ist, während die beiden Amidgruppen von III erst bei sehr hohem pH acidimetrisch titrierbar sind. Rasche Titrations bei 0° (Fig. 1b) – Bedingungen, unter denen die Bildung von $NiL(n)$ relativ langsam ist – zeigen, dass bis pH 9 kein weiteres Puffergebiet vorliegt, das man einer Ammoniumgruppe zuschreiben könnte. Während also $CuL(n)H_2^{2+}$ die Struktur II bevorzugt, ist III die stabilere Struktur für $NiL(n)H_2^{2+}$. Kalottenmodelle zeigen, dass für Struktur III eine nicht-coplanare Anordnung der 4 Ligandatome von $L(n)H_2$ im oktaedrischen Komplex vorliegen muss.

Die Struktur von $NiL(n)$ ist nicht problematisch. Beide Amino- und beide deprotonierten Amidgruppen sind koordiniert (gemäss IV) und das Absorptionsspektrum im sichtbaren Bereich ist typisch für quadratisch planare Ni^{2+} -Komplexe.

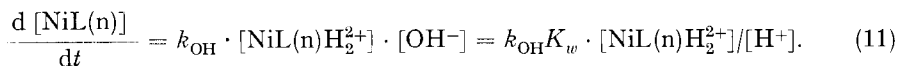


Die kinetischen Messungen entsprechen einem Geschwindigkeitsgesetz, das als Variablen nur $[NiL(n)H_2^{2+}]$ und $[NiL(n)]$ enthält, unabhängig von der Konzentration des freien Liganden und des Ni^{2+} , und eine Funktion des pH ist. Da ferner die Bildungsgeschwindigkeit von $NiL(n)$ nicht davon abhängt, ob man zuerst $NiL(n)H_2^{2+}$ herstellt und dieses in die Reaktion einsetzt oder ob man von $L(n)H_4^{2+}$ - und Ni^{2+} -Lösungen ausgeht, muss die Reaktion, in welcher $NiL(n)H_2^{2+}$ gebildet wird, für die angewandte Messmethode unmessbar rasch sein.

Die pH-Abhängigkeit der Reaktion (Fig. 3) weist drei deutlich voneinander getrennte Gebiete auf. Bereich A lässt sich durch den Zerfall von $NiL(n)$ nach (10) deuten.



Die Proportionalität zu $1/[H^+]$ (Bereich C) kann erklärt werden durch den Angriff eines OH^- -Ions auf $NiL(n)H_2^{2+}$ (11).

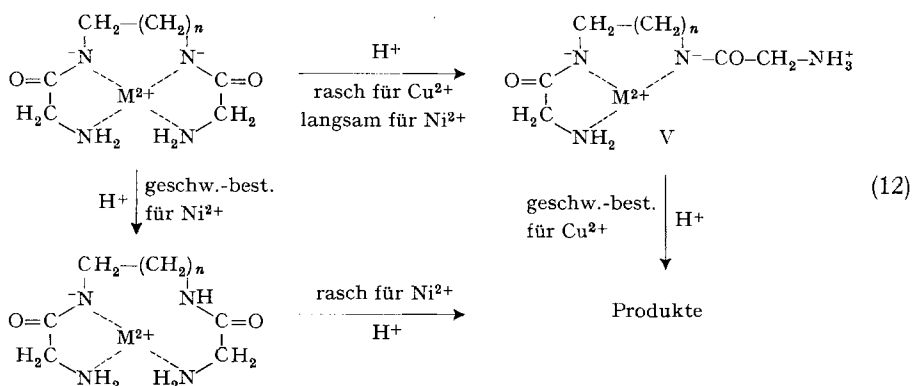


Zur Bestimmung von k_{OH} aus den gemessenen pH-Abhängigkeiten wurde $K_w = 1,85 \cdot 10^{-14}$ für $I = 0,5$ gewählt [10].

Zur Geschwindigkeit im Bereich B liefern sowohl die Hin- wie die Rückreaktion einen Beitrag. Die gleichzeitige Berücksichtigung von (10) und (11) ergibt eine Kurve (Fig. 3), die mit den experimentellen Daten nicht übereinstimmt. Die Funktion $\log k = f(\text{pH})$ kann aber befriedigend gedeutet werden, wenn man zusätzlich eine pH-unabhängige Konstante k_{H_2O} berücksichtigt. Dieser Term kann entweder auf eine Beteiligung des Lösungsmittels an einer der Reaktionen oder auf eine Strukturumordnung eines der Komplexe hinweisen [11]. In Tabelle 2 sind die Geschwindigkeitskonstanten, die Aktionskonstanten und die Aktivierungsenergien zusammengefasst.

Tabelle 2. Kinetische Resultate für die Bildung und den Zerfall der Ni^{2+} -Komplexe mit N, N' -Diglycyl-äthylendiamin ($I, n = 1$) und N, N' -Diglycyl-1,3-diaminopropan ($I, n = 2$)

	$I, n = 1$	$I, n = 2$
k_H ($M^{-1}s^{-1}$)	$1,82 \cdot 10^4$	$1,05 \cdot 10^4$
ΔE_H^\ddagger (Kcal/Mol)	10,8	11,4
$\log A_H$ ($M^{-1}s^{-1}$)	12,2	12,4
k_{OH} ($M^{-1}s^{-1}$)	$2,14 \cdot 10^2$	$1,96 \cdot 10^2$
ΔE_{OH}^\ddagger (Kcal/mol)	16,6	16,6
$\log A_{OH}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	14,5	14,5
k_{H_2O} (s^{-1})	$7,80 \cdot 10^{-4}$	$1,03 \cdot 10^{-4}$



Die von *Bai & Martell* [6] gemessene Konstante $3,2 \cdot 10^2 M^{-1}s^{-1}$ für die Bildung von $NiL(1)$ stimmt mit unserem Wert $2,14 \cdot 10^2 M^{-1}s^{-1}$ nur mässig überein. Es ist jedoch zu bemerken, dass die genannten Autoren die Reaktion a) bei $I = 1$ und b) unter anderem in Borat-Puffer, der beschleunigend wirkt, studiert haben.

Es ist zunächst erstaunlich, dass die Zerfallsgeschwindigkeit von $NiL(n)$ von $[H^+]$ abhängt und nicht von $[H^+]^2$ wie die analoge Reaktion von $CuL(2)$ [1]. Der quadratische Term bei $CuL(2)$ kommt a) durch ein rasches vorgelagertes Gleichgewicht, in welchem eine Aminogruppe protoniert wird, und b) durch den Angriff eines zweiten Protons auf die am Cu^{2+} koordinierte Amidgruppe im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zustande (12). Für $NiL(n)$ dürfte – im Gegensatz zu $CuL(n)$ – die Dissoziation einer Aminogruppe und somit die Bildung von V relativ langsam sein. Wir nehmen an, dass der Zerfall von $NiL(n)$ nicht über die Dissoziation der Aminogruppe vor sich geht, sondern dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Angriff eines Protons auf die am Ni^{2+} koordinierte deprotonierte Amidgruppe darstellt (12).

Der Unterschied um einen Faktor 2 in der Reaktivität der Komplexe $NiL(1)$ und $NiL(2)$ dürfte die unterschiedliche Spannung im mittleren Chelatring reflektieren. Diese Spannung ist eine Folge der quasi-Planarität der beiden äusseren Chelatringe, welche eine wegen der Resonanz eben gebaute $-CO-\bar{N}-$ Gruppe enthalten.

Die Bildung von $NiL(n)$ ist wie die analoge Reaktion von $Cu^{2+}/Triglycin$ [11] basenkatalysiert. Sowohl OH^- wie $H_2BO_3^-$ (Fig.2) und eventuell auch H_2O können als Protonenakzeptoren wirken. Die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für

diese Prozesse sind in Tabelle 3 zusammengefasst, wobei angenommen wurde, dass $k_{\text{H}_2\text{O}}$ die Reaktion mit Wasser als Base darstellt.

Tabelle 3. *Geschwindigkeitskonstanten von NiL(1)H²⁺ mit verschiedenen Basen*

Base	OH ⁻	H ₂ BO ₃ ⁻	H ₂ O
k (M ⁻¹ s ⁻¹)	2,14 · 10 ²	4,05 · 10 ⁻²	1,40 · 10 ⁻⁴

Die von uns früher aufgestellte [12] und vor kurzem von *Bai & Martell* [6] wieder aufgenommene Hypothese, dass der langsame Schritt die Umlagerung von der oktaedrischen in die quadratisch planare Anordnung darstellt, ist heute nicht mehr haltbar, da a) am System Ni²⁺/Trien [13] gezeigt wurde, dass dieser Strukturwechsel – im Gegensatz zu dem, was man früher glaubte [14] – sehr rasch ist, b) auch die Bildung von CuL(1) relativ langsam ist [1], obwohl Cu²⁺ nur quadratisch planare Komplexe bildet, und c) die für NiL(n)H₂²⁺ und Cu²⁺/Triglycin gefundene Basenkatalyse eher auf eine Säure-Basen-Reaktion als auf eine Strukturumlagerung hindeutet.

Wir glauben deshalb, dass die Protonenübertragung von der Amidgruppe zur Base unter gleichzeitiger Überführung des am Carbonylsauerstoff gebundenen Liganden in die am Amidstickstoff koordinierte Form den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

Fr. Jakob sind wir für die genaue Durchführung der Experimente zu Dank verpflichtet. Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 5035.2) finanziell unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *D. Wagnerova, Th. Kaden & A. Zuberbühler*, *Helv.* 52, 1776 (1969).
- [2] *A. Zuberbühler & S. Fallab*, *Helv.* 50, 889 (1967).
- [3] *R. Martin, M. Chamberlin & J. Edsall*, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 495 (1960).
- [4] *M. Kim & A. Martell*, *J. Amer. chem. Soc.* 88, 914 (1966).
- [5] *K. Bai & A. Martell*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 4412 (1969).
- [6] *K. Bai & A. Martell*, *Inorg. Chemistry* 9, 1126 (1970).
- [7] *T. Cottrell & J. Gill*, *J. chem. Soc.* 1947, 129.
- [8] *Th. Kaden & A. Zuberbühler*, *Talanta*, im Druck.
- [9] *A. Frost & R. Pearson*, «Kinetics and Mechanism», S.186, John Wiley & Sons Inc., New York 1965.
- [10] «Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie», Sauerstoff, S.1624, Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- [11] *G. Pagenkopf & D. Margerum*, *J. Amer. chem. Soc.* 90, 6963 (1968).
- [12] *Th. Kaden*, *Proceedings of the IX I.C.C.C.*, S.196, Helvetica Chimica Acta Verlag, Basel 1966.
- [13] *R. Wilkins, R. Jelin, D. Margerum & D. Weatherburn*, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 4326 (1969).
- [14] *R. Wilkins* in *H. Eigen*, *Ber. Bunsengesell. Phys. Chem.* 67, 753 (1963).