

prepared for analysis by adding an equal volume of water to its hot dimethylformamide solution which was left at 6° for 4 h; pale yellow powder, m.p. > 300°. – NMR. spectrum (in CF<sub>3</sub>COOD): 8.10 (1H, singlet, [C(6)–H]); 7.87 (1H, singlet, [C(9)–H]); 2.65 (6H, singlet, [C(8)–CH<sub>3</sub> and C(7)–CH<sub>3</sub>]). – IR. spectrum:  $\nu$ OH(4) 3210,  $\nu$ NH(1, 3) 3100,  $\nu$ CO(2) 1688,  $\nu$ COH(4) 1005 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (262.2) Calc. C 54.70 H 5.30 N 21.30% Found C 54.47 H 5.38 N 20.89%

This work was initiated and completed in the laboratories of Prof. *Hemmerich and Massey*, respectively; it was supported, in part, by a Research Grant, No. GM 11106, and funds for purchase of equipment by Grant No. AM-12734, both from the U.S. Public Health Service.

## BIBLIOGRAPHY

- [1] *F. Müller, V. Massey, C. Heizmann, P. Hemmerich, J. M. Lhoste & D. C. Gould*, European J. Biochemistry 9, 392 (1969).
- [2] *F. Müller, V. Massey & P. Hemmerich*, in 'Methods in Enzymology', Eds. *D. B. McCormick & L. D. Wright*, Vol. 18 B, p. 474, Academic Press, New York 1971.
- [3] *V. Massey, B. Curti, F. Müller & S. G. Mayhew*, J. biol. Chemistry 243, 1329 (1968).
- [4] *K. H. Dudley & P. Hemmerich*, J. org. Chemistry 32, 3049 (1967).
- [5] *K. H. Dudley, A. Ehrenberg, P. Hemmerich & F. Müller*, Helv. 47, 1354 (1964).
- [6] *R. Kuhn & F. Weygand*, Ber. deutsch. chem. Ges. 67, 1409 (1934).
- [7] *O. Warburg & W. Christian*, Biochem. Z. 266, 377 (1933).
- [8] *P. Hemmerich, B. Prijs & H. Erlenmeyer*, Helv. 43, 372 (1960).
- [9] *F. Müller*, unpublished data.
- [10] *M. Tishler, K. Pfister, R. D. Bobson, K. Ladenbrug & A. J. Fleming*, J. Amer. chem. Soc. 69, 1487 (1947).
- [11] *W. Föry & P. Hemmerich*, Helv. 50, 1766 (1967).
- [12] *H. H. Fall & H. G. Petering*, J. Amer. chem. Soc. 78, 377 (1956).
- [13] *K. H. Dudley & P. Hemmerich*, Helv. 50, 355 (1967).
- [14] *W. Pfeleiderer*, Chem. Ber. 90, 2582 (1957).
- [15] *H. Bredereck & W. Pfeleiderer*, Chem. Ber. 87, 1119 (1954).
- [16] *J. Koziol*, 'Flavins and Flavoproteins', Ed. *H. Kamin*, University Park Press, Baltimore 1970, in press.
- [17] *J. E. Scott & G. Henderson*, Biochem. J. 109, 209 (1968).
- [18] *K. H. Dudley, I. J. Davis, D. K. Kim & F. T. Ross*, J. org. Chemistry 35, 147 (1970).
- [19] *L. Casola, P. E. Brumby & V. Massey*, J. biol. Chemistry 241, 4977 (1966).
- [20] *V. Massey, Q. H. Gibson & C. Veeger*, Biochem. J. 77, 341 (1960).
- [21] *G. Bruckmann & S. D. Isaacs*, J. Amer. chem. Soc. 71, 390 (1949).
- [22] *R. Behrend & O. Roosen*, Liebigs Ann. Chem. 251, 235 (1889).

## 158. Etude de la séparation de traces de mercure ionique par adsorption, en milieu aqueux, sur verre sodocalcique. Application à la séparation Hg<sup>2+</sup>-organomercuriels

par **W. Haerdi, E. Gorgia** et **N. Lakhoul**<sup>1)</sup>

Département de chimie analytique de l'Université, Ecole de Chimie – Sciences II, 1211 Genève 4

(23 III 71)

*Summary.* The separation conditions of traces of ionic mercury from aqueous solution on microbeads of soda lime are studied theoretically and established experimentally. The formation of a stable complex of the ion with ethylene diamine allows to operate at pH 7–8. The efficiency of

<sup>1)</sup> Laboratoire de Chimie des Solides, Faculté des Sciences de Montpellier (France).

the exchange is close to 96%. The method allows the separation and assay of ionic mercury in presence of various organomercuric compounds.

**Introduction.** – Le verre sodocalcique se comporte, vis-à-vis de certains éléments alcalins, alcalino-terreux et métaux lourds, comme un échangeur d'ions [1] [2]. Cette propriété était prévisible puisque très anciennement déjà des produits naturels du type silico-aluminates ainsi que plus récemment des produits artificiels du type silicagels [3] ont été reconnus capables de fixer des particules minérales et organiques soit par physisorption soit par chimisorption.

La capacité relativement faible de ces échangeurs minéraux fait qu'ils se prêtent en général mal à une séparation quantitative par une méthode statique («batch method»). Toutefois, leur emploi permettrait des séparations beaucoup plus simples et rapides que ne le sont celles sur colonnes ou sur couches minces, avantage non négligeable lorsqu'il s'agit de séparer des radio-éléments de courte période.

C'est dans ce contexte que nous avons étudié les propriétés du verre [4]. Le présent travail est plus spécialement consacré à l'examen de l'adsorption sur verre du mercure ionique bivalent lors de l'agitation de ses solutions avec la poudre de verre sodocalcique (méthode statique). Notre choix s'est porté sur cet élément car l'étude du comportement de Hg et de ses composés est actuellement à l'ordre du jour (p. ex. pollution due aux fongicides organomercuriels [5]; contrôle de l'absence de mercure ionique dans des médicaments organomercuriels). Les méthodes existantes dosent le plus souvent uniquement le mercure total.

**Partie expérimentale.** – a. *Instrumentation.* Analyseur *Intertechnique* SA 40. Centrifugeuse *Christ* type VJ.1. Agitateur mécanique *Hubsahl* 275. Tubes en polystyrène (20 et 5 ml).

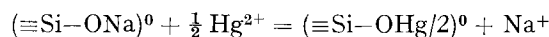
b. *Réactifs.* Solutions de nitrate de mercure (*Merck pro anal.*)  $10^{-4}$  à  $10^{-7}$  M. Traceur radioactif  $^{203}\text{Hg}$  (*C.E.A.*, France). Tampons phosphates  $10^{-3}$  M:  $\text{PO}_4\text{H}_3/\text{PO}_4\text{H}_2^-$  (pH = 3,5);  $\text{PO}_4\text{H}_2^-/\text{PO}_4\text{H}^{2-}$  (pH = 7); tampon borate  $10^{-2}$  M:  $\text{BO}_2\text{H}/\text{BO}_2^-$  (pH = 9); tampon acétate  $10^{-1}$  M:  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  (pH = 4,7). Solutions d'EDA (*Fluka*)  $10^{-3}$  à  $10^{-6}$  M. Microbilles de verre sodocalcique, diamètre 0,2–0,1 mm (*Centre de Verreseries*, Aubervillier-Scine, France), lavées 2 fois à l'eau bidistillée, traitées avec  $\text{NaOH } 5 \cdot 10^{-2}$  M, rincées à l'eau bidistillée et séchées à l'étuve (95–100°).

c. *Mode opératoire.* 1 ml de solution de Hg ( $\text{NO}_3$ )<sub>2</sub> marqué au  $^{203}\text{Hg}$  ( $T_{\frac{1}{2}} = 48$  d) est placé dans un tube en polystyrène de 20 ml. Après avoir ajouté les réactifs nécessaires (tampon + EDA en excès), on complète à 10 ml et on relève le spectre gamma au moyen de l'analyseur, sur 1 ml de cette solution. On agite mécaniquement la solution 30 min avec 2 g de poudre de verre, centrifuge 5 min et relève le spectre gamma sur 1 ml de surnageant (ou sur les microbilles après filtration et lavage).

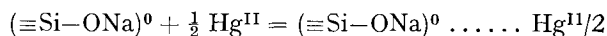
*Remarque:* toutes les constantes de stabilités mentionnées sont tirées de l'ouvrage de *Sillén* [6].

**Résultats et interprétations.** – a. *Essais préliminaires.* Cette étude ayant été entreprise afin de mettre au point une méthode de séparation du mercure dans des conditions bien déterminées, les mécanismes sur lesquels repose cette séparation ne sont pas étudiés ici. Néanmoins, des travaux antérieurs nous permettent d'envisager les deux modes d'adsorption suivants:

1. Echange ionique [1] [2] entre particules sous forme cationique en solution aqueuse et le sodium du verre sodocalcique, p. ex.:



2. Physisorption [3] de particules sur le verre, formulée de manière simplifiée comme suit:



Des essais préliminaires nous ont permis diverses constatations.

En présence d'ions éthylènediamine-tétracétique  $10^{-1}$  M (pH 3–10) ou d'ions chlorure en milieu neutre ou acide qui forment avec  $\text{Hg}^{2+}$  des complexes anioniques ou non chargés (p. ex.  $\text{HgY}^{2-}$ ;  $\log \beta_1 = 21,8$ ), le rendement de l'extraction est inférieur à 5%. On peut donc admettre que sous la forme de tels complexes le mercure ne sera qu'à très peu adsorbé.

L'emploi d'un tampon acétate (pH 4,5–5,5) ne donne pas des résultats satisfaisants; le rendement d'adsorption, pour par exemple  $[\text{Hg}_t^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-6}$  M, est inférieur à 30%. Ce faible rendement pourrait s'expliquer d'une part par le pouvoir complexant des ions acétate envers le  $\text{Hg}^{2+}$  avec formation du complexe neutre  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $\log \beta_2 = 8,4$ ) et d'autre part, par l'adsorption compétitive à ces pH du proton, observée lors de la séparation d'autres éléments par cette méthode [4].

L'emploi d'un tampon borate (pH 8–10) n'améliore pas le rendement puisqu'il est également d'environ 30%. Il est à remarquer que dans ces domaines de pH, domine, en solution avant séparation, la particule neutre  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  ( $\log \beta_2 = 22,6$ ).

Par contre, par l'emploi de tampons phosphates (pH 3,5 et 7,5), le rendement de la séparation est d'environ 50%. Les particules constituant ces tampons ne forment pas de complexes connus, avec  $\text{Hg}^{2+}$ . A ces pH, nous sommes en présence de particules cationiques  $\text{Hg}(\text{OH})^+$  ( $\log \beta_1 = 11,5$ ) ainsi que de particules neutres  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ . On notera qu'avec l'augmentation du pH les particules neutres dominent de plus en plus, tandis que le proton gêne de moins en moins l'adsorption du mercure.

Ces considérations préliminaires nous ont conduit à admettre l'hypothèse que les particules sous forme cationique sont dans nos conditions de travail les plus facilement adsorbables (par échange ionique ou physisorption; une étude est en cours). Elles ne nous permettent donc pas à priori, d'affirmer que ce sont les seules formes particulières capables d'être adsorbées (chaque particule ayant une certaine affinité pour l'adsorbant, tout en participant dans le milieu aqueux considéré à des équilibres mobiles).

Nous avons alors recherché un milieu proche de la neutralité dans lequel les ions mercuriques complexés se trouvent de préférence sous forme cationique. L'éthylènediamine (EDA) se prête bien à ces exigences et ceci d'autant plus que nous avons pu montrer que ce complexant en solution pH 7–8 ne libère pas le mercure des organo-mercuriels étudiés.

b. *Extraction en présence d'EDA.* Nous avons tout d'abord établi pour nos conditions de travail la nature des particules en solution avant l'adjonction de l'adsorbant. Dans un milieu aqueux contenant à la fois  $\text{Hg}^{2+}$  et EDA, nous pouvons, selon *Waters et Mason* [7], être en présence des 10 particules suivantes:  $(\text{EDAH})^+$ ,  $(\text{EDAH}_2)^{2+}$ ,  $(\text{EDAHg})^{2+}$ ,  $((\text{EDA})_2\text{Hg})^{2+}$ ,  $((\text{EDAH})_2\text{Hg})^{4+}$ ,  $((\text{EDAH})(\text{EDA})\text{Hg})^{3+}$ ,  $((\text{EDAH})_2(\text{EDA})\text{Hg})^{4+}$ ,  $((\text{EDA})(\text{OH})\text{Hg})^+$ ,  $\text{HgOH}^+$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ .

Le mercure total présent en solution se trouve donc à la fois sous forme de  $\text{Hg}^{2+}$  et de particules complexées respectivement par EDA,  $(\text{EDAH})^+$ ,  $\text{EDA} + (\text{EDAH})^+$ ,  $\text{EDA} + \text{OH}^-$  et  $\text{OH}^-$ . En utilisant la méthode de calcul proposée par *Schwarzenbach & Ringbom* [8], nous avons étudié la variation de la concentration des particules en fonction du pH pour une concentration totale de EDA  $10^{-4}$  M. Les résultats sont donnés dans le tableau 1.

Tableau 1. Proportions (%) de  $Hg^{2+}$  et de ses complexes avec les ions hydroxyle ainsi que l'EDA  $10^{-4}M$  en fonction du pH

pH	0	2	4	6	8	10	12
$\alpha Hg(EDA)$	1	$10^{0,98}$	$10^{1,9}$	$10^{6,5}$	$10^{11,7}$	$10^{16,5}$	$10^{18,0}$
$\alpha EDA(H)$	$10^{17,4}$	$10^{13,4}$	$10^{9,4}$	$10^{5,4}$	$10^{2,2}$	$10^{0,36}$	1
$Hg^{2+}$	100	98,8	0,5	0	0	0	0
$(EDAHg)^{2+}$	0	0	15,0	3,8	0	0	0
$((EDA)_2Hg)^{2+}$	0	0	0	3,2	19,9	15,8	0
$((EDA)(OH)Hg)^+$	0	0	0,3	65,0	79,5	79,2	55,0
$HgOH^+$	0	2,0	3,2	0	0	0	0
$Hg(OH)_2$	0	0	81,0	28,0	0,6	5,0	45,0

Remarque:  $((EDAH)_2Hg)^{4+}$ ,  $((EDAH)(EDA)Hg)^{3+}$ ,  $((EDAH)_2(EDA)Hg)^{4+}$ : 0% entre pH 0 et 12.

Nous observons donc que la particule neutre  $Hg(OH)_2$  commence à céder la place aux particules  $((EDA)(OH)Hg)^+$  et  $((EDA)_2Hg)^{2+}$  à partir de pH 4. Entre pH 7–11 ces deux complexes dominent nettement.

Le tableau 2 rend compte de la variation du rendement de la séparation en présence d'EDA  $2 \cdot 10^{-4}M$  en fonction de la concentration du tampon phosphates et

Tableau 2. Variation du rendement d'adsorption (%E) de  $Hg^{II}$  ( $Hg_t = 10^{-5}M$ ) en fonction de  $[PO_4]$  en présence d'EDA  $2 \cdot 10^{-4}M$ 

$[PO_4]$ (M)	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
pH	8,2	8,1	7,1	7,0	7,0	7,0	7,0
%E	87,8	86,0	89,0	82,0	72,5	60,0	61,0

indirectement du pH (7–8). Les résultats qui y sont consignés montrent que le pH ainsi que la concentration du tampon utilisé, jouent un rôle important. En solution faiblement tamponnée, le pH est relativement élevé car le verre sodocalcique a des propriétés alcalines [2] [4]. Lorsque la concentration du tampon devient relativement grande ( $\sim 2 \cdot 10^{-2}M$ ), l'augmentation de la force ionique est probablement une des causes de la diminution du rendement.

Le tableau 3 rend compte de la variation du rendement de la séparation (%E) de  $Hg^{II}$ , en fonction de la concentration de EDA (moyenne de 4 essais). Le rendement

Tableau 3. Variation du rendement d'adsorption (%E) de  $Hg^{II}$  ( $Hg_t = 10^{-5}M$ ) en fonction de  $[EDA_t]$  (tampon phosphate  $10^{-2}M$ , pH 7)

$[EDA_t]$ (M)	$2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$
%E	77,5	86,0	87,5	87,8	89,0	85,3	80,5

atteint un palier de 87–89% quand le rapport  $[EDA_t]/[Hg_t] = R$  est entre 4 et 40. Pour  $R \geq 40$ , le taux d'adsorption tend à baisser.

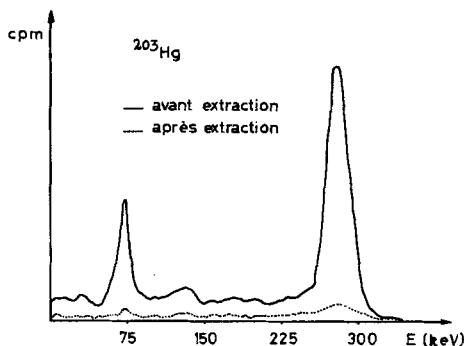
Dans le tableau 4, nous trouvons les rendements de l'échange en fonction de différentes concentrations de  $Hg_t$  (0,2 à 3  $\mu g/ml$ ). Les conditions sont les suivantes:  $[EDA_t] = 2 \cdot 10^{-4}M$ ;  $[PO_4] = 10^{-2}M$  (pH 7,1).

Tableau 4. Adsorption de  $Hg^{II}$  en fonction de sa concentration  
(moyennes de 5 déterminations  $\pm$  erreur relative)

[ $Hg_I$ ] (M)	$10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
%E	$72,7 \pm 2,7$	$82,6 \pm 1,4$	$85,1 \pm 2,5$	$85,2 \pm 2,6$	$85,8 \pm 0,8$	$83,5 \pm 1,8$

Lorsque nous procédons à une deuxième extraction, après séparation des 2 g de verre de la 1ère extraction contenant environ les 85% de  $Hg_I$ , nous obtenons une séparation d'au moins 95%. La figure rend compte de l'efficacité de la séparation (radioactivité du  $^{203}Hg$  de la phase aqueuse).

Spectre gamma de  $^{203}Hg$  en solution aqueuse avant et après double agitation avec de la poudre de verre (milieu EDA, tampon phosphates pH 7,1)



Le lavage de la phase solide (2 g de verre) est généralement effectué avec 5 ml de solution contenant  $2 \cdot 10^{-4} M$  d'EDA et  $10^{-2} M$  de tampon phosphates. Les pertes en mercure ne dépassent pas les 4% pour un lavage.

c. *Désorption du mercure.* Pour désorber quantitativement le mercure du verre, nous avons tout d'abord essayé des solutions  $10^{-1} M$  des acides nitrique, perchlorique et sulfurique. Après 15 min d'agitation, la désorption n'était pas quantitative. Nous avons alors utilisé pour la désorption une solution d'acide chlorhydrique  $10^{-1} M$  afin de favoriser la formation des chlorocomplexes  $HgCl_2$ ,  $HgCl_3^-$ ,  $HgCl_4^{2-}$ . La désorption est dans ces conditions quantitative. L'utilisation d'un complexant comme la dithi-zone (Dz), qui forme avec  $Hg^{2+}$  le complexe  $Hg(Dz)_2$  neutre, très stable en milieu acide, peut jouer le double rôle de désorbant et celui de réactif pour un dosage spectrophotométrique de ce métal [9].

**Applications.** – *Gorgia* [10] a montré que certains organomercuriels sont démercureés par les réactifs habituels du mercure ionique ainsi que par les protons en milieu acide; un dosage de  $Hg^{2+}$  en présence d'organomercuriels semblait exclu.

Or, la méthode de séparation sur verre mise au point est appropriée à une telle opération. Toutefois, il s'agissait de s'assurer que les organomercuriels n'étaient ni décomposés ni adsorbés par le verre sodocalcique. En reprenant les conditions de séparation décrites (1 ml EDA  $2 \cdot 10^{-3} M$ ; 1 ml tampon phosphates  $10^{-1} M$ , pH 7; 8 ml solution à analyser), nous avons étudié le comportement de: la chlormérodrine (CME), la meralluride, le mersalyl, l'acide *p*-chloromercuri-benzoïque et le merfène.

Les résultats ont été contrôlés: 1° par la mesure de la radioactivité de solutions de chlormérodrine marquée au  $^{203}Hg$  (CME =  $10^{-6}$  à  $5 \cdot 10^{-4} M$ ) avant et après

agitation avec 2 g de microbilles de verre, la mesure a montré que moins de 2% de ce composé sont adsorbés et qu'il n'y a pas de décomposition; 2° par spectroscopie UV. des solutions des organomercuriels cités plus haut, l'agitation avec le verre n'a pas modifié les spectres.

Ces constatations ont permis de mettre au point une méthode de séparation  $\text{Hg}^{2+}$  – organomercuriels, décrite ailleurs [9]. Elle permet le dosage p. ex. de  $5 \cdot 10^{-6}$  moles/l de  $\text{Hg}^{2+}$ , soit 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , en présence de  $5 \cdot 10^{-4}$  moles/l d'organomercuriel, soit approximativement 2 mg/ml (prises initiales de 5–10 ml).

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *A. Weylet* coll., «The Constitution of glasses», vol. II, p. 1096; Ed. Wiley, New York 1967.
- [2] *N. Lakhoua*, thèse No 1514; Faculté des Sciences, Université de Genève 1970.
- [3] *L. H. Little*, «Infrared Spectra of adsorbed Species», Academic Press, New York 1966.
- [4] *N. Lakhoua & W. Haerdi*, *Chimia* 25, 125 (1971).
- [5] International Atomic Energy Agency, Symposium on the Use of Nuclear Techniques in Environmental Pollution SM 142/23–28, Salzburg 26–30 octobre 1970; Ed. IAEA, Vienne (provisional report); Anonyme, *J. Amer. Water Works Assoc.* 1970, 285.
- [6] *L. G. Sillén*, *Stability Constants of Metal Complexes*; Ed. Chem. Soc., Londres 1964.
- [7] *J. I. Waters & J. G. Mason*, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 285 (1956).
- [8] *A. Ringbom*, «Les Complexes en Chimie Analytique», Ed. Dunod, Paris 1967.
- [9] *E. Gorgia & D. Monnier*, *Analyt. chim. Acta*, sous presse.
- [10] *E. Gorgia*, thèse No 1526; Faculté des Sciences, Université de Genève, 1970.

## 159. Reaktivität von Koordinationsverbindungen, XXIII [1]. Bildung und Zerfall des Sauerstoffadduktes mit N,N'-Bis-(4-(5)-imidazolylmethyl)-äthylendiamin-kobalt(II)-Ionen

von **A. Zuberbühler**, **Th. Kaden** und **F. Koechlin**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Basel

(6. III. 71)

*Summary.* In aqueous solution N,N'-bis-(4-(5)-imidazolylmethyl)-ethylenediamine-cobalt(II) ( $\text{CoIMEN}^{2+}$ ) takes up molecular oxygen giving  $\mu$ -dioxygen- $\mu$ -hydroxo-bis-[N,N'-bis-(4-(5)-imidazolylmethyl)-ethylenediamine]-dicobalt(II).  $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$  is exceptionally stable against irreversible autoxydation to  $\text{Co}^{\text{III}}$  species. Its absorption spectrum is very similar to that of the known analogous complex  $(\text{CoTRIEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ .

The kinetics of formation and dissociation of  $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$  are studied by spectrophotometry and with an oxygen specific electrode. The rate of the forward reaction is described by  $v_f = [\text{CoIMEN}^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot (k_1 + k_2 \cdot [\text{OH}^-])$  with  $k_1 = 9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $k_2 = 1 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , at 25° and  $I = 0.2$ . A mechanism including hydroxylated as well as nonhydroxylated intermediates is proposed. Dissociation is preceded by protonation of the oxygen adduct. At pH 1–2 the rate of dissociation is independent of  $[\text{H}^+]$  and follows first order kinetics:  $v_D = k_3 \cdot [(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}]$  with  $k_3 = 2.15 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Der  $\text{Co}^{2+}$ -Komplex des vierzähligen Liganden 1,4,7,10-Tetraazadecan (Triäthylentetramin, TRIEN) bildet ein sowohl gegen Dissoziation in die Ausgangsprodukte, als auch gegen irreversible Autoxydation zu  $\text{Co}^{\text{III}}$ -Partikeln weitgehend stabiles