

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 Hg^{2+} – organomercuriels, décrite ailleurs [9]. Elle permet le dosage p. ex. de $5 \cdot 10^{-6}$ moles/l de Hg^{2+} , soit 1 $\mu\text{g/ml}$, 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

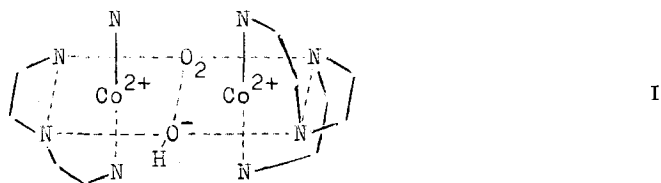
(6. III. 71)

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

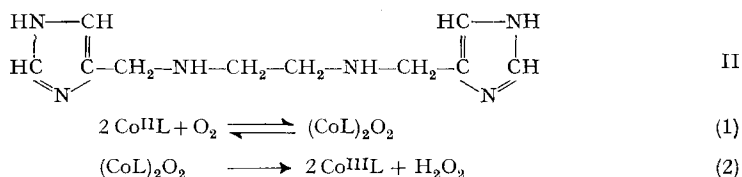
The kinetics of formation and dissociation of $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ are studied by spectrophotometry and with an oxygen specific electrode. The rate of the forward reaction is described by $v_f = [\text{CoIMEN}^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot (k_1 + k_2 \cdot [\text{OH}^-])$ 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 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 Co^{III} -Partikeln weitgehend stabiles

Sauerstoffaddukt [2] [3] [4]. Für die Deutung der Zusammensetzung $(\text{CoTRIE})_2\text{O}_2 \cdot (\text{OH})^{3+}$ und die Erklärung der besonderen Eigenschaften des Adduktes hat *Fallab* [3] die zweifach verbrückte Struktur I vorgeschlagen¹⁾; *Miller & Wilkins* haben die Kinetik der Bildungsreaktion beschrieben [4].



Ausgehend von der von *Fallab* vorgeschlagenen Struktur haben wir den ebenfalls vierzähligen Chelatbildner *N,N'*-Bis-(4-(5)-imidazolylmethyl)-äthylendiamin (IMEN, II) gewählt, um den spezifischen Einfluss der Imidazolgruppe auf die schematischen Reaktionen (1) und (2) zu untersuchen.



IMEN wurde nach *Gruenwedel* [5], aber ohne Isolierung der intermediär gebildeten *Schiff*'schen Base, erhalten und in das Tetrahydrochlorid übergeführt: IMEN · 4HCl, Smp. 260° (Zers.) (Lit. [5]: 241°); $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}_6$ [ber. (gef.)]: C 32,81 (32,84), H 5,51 (5,72), N 22,95 (22,90)%. Alle Messungen wurden bei 25° und $I = 0,2$ mit KNO_3 als Grundelektrolyt durchgeführt. Ersatz von KNO_3 durch KCl oder NaClO_4 hatte keinen signifikanten Effekt. In den kinetischen Experimenten wurde die Acidität mit α -Picolin-, 2,6-Lutidin-, 2,4,6-Collidin- oder Boratpuffer konstant gehalten. Die Pyridinbasen waren stets frisch destilliert.

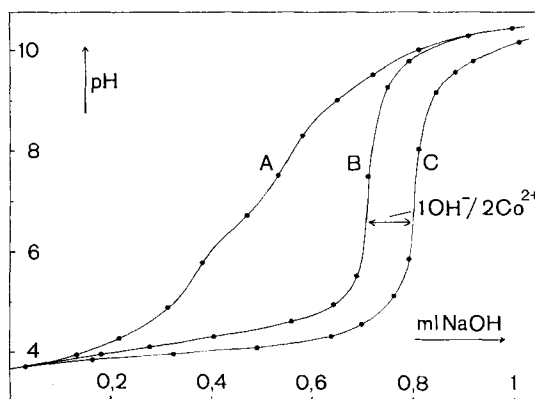


Fig. 1. Titrationskurven von $4 \cdot 10^{-4} \text{M}$ *N,N'*-Bis-(4-(5)-imidazolylmethyl)-äthylendiamin

A: ohne Co^{2+} ; B: mit 0,8 Äq. Co^{2+} , unter N_2 ; C: mit 0,8 Äq. Co^{2+} , unter O_2

¹⁾ Die genaue Anordnung der vierzähligen Liganden im Komplex ist nicht bekannt. Anhand der vorliegenden Versuchsergebnisse kann nicht entschieden werden, ob der TRIEN- und der IMEN-Komplex in gleichen Konfigurationen vorliegen.

Zur Bestimmung der Protolysenkonstanten des Liganden sowie der Dissoziationskonstanten des Co^{2+} -Komplexes und des O_2 -Adduktes wurden je 50 ml $\text{IMEN} \cdot 4\text{HCl}$ ($4 \cdot 10^{-4}\text{M}$ und $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$) mit Zusatz von 0,8 Äquivalenten Co^{2+} oder ohne Co^{2+} , unter N_2 bzw. O_2 mit 0,1 M und 0,2 M NaOH (Titrisol *Merck*) potentiometrisch mittels eines Compensators E 388 mit kombinierter Glaselektrode (*Metrohm*) titriert. Die Titrationskurven wurden an einem Digitalcomputer mit selbst entwickelten Programmen ausgewertet. Der O_2 -Verbrauch wurde an einem Fieldlab Oxygen Analyzer (*Beckman*) bestimmt (Einzelheiten der Messtechnik s. [6]). Die Reversibilität der Sauerstoffaufnahme wurde durch Ansäuern einer Adduktlösung und Messen der freigesetzten Menge O_2 kontrolliert. Um die Bildung von Gasblasen zu verhindern, wurde vor der Säurezugabe jeweils während 5 Min. bei 50° mit N_2 gespült. Die Kinetik von Bildung und Zerfall des Sauerstoffadduktes wurde ebenfalls O_2 -metrisch, sowie spektrophotometrisch an einem *Cary 14* oder einem *Spectronic 600* (*Bausch & Lomb*) verfolgt. Die bei den verschiedenen Versuchen erhaltenen Reaktionskurven 1., 2. bzw. 3. Ordnung wurden mittels eines Tischcomputers Programma 101 (*Olivetti*) oder nach der Methode der Anfangssteigungen ausgewertet.

Titrationen von $\text{IMEN} \cdot 4\text{HCl}$ mit und ohne Zusatz von Co^{2+} s. Figur 1; Resultate der mathematischen Auswertung zusammen mit denjenigen von *Gruenwedel* [5] s. Tabelle.

Protolysenkonstanten von $\text{IMEN} \cdot 4\text{HCl}$ (H_4L) und Dissoziationskonstanten der Co^{2+} -Komplexe

$\text{p}K_{\text{H}_4\text{L}}$	$\text{p}K_{\text{H}_3\text{L}}$	$\text{p}K_{\text{H}_2\text{L}}$	$\text{p}K_{\text{HL}}$	$\text{p}K_{\text{CoL}}$	$\text{p}K_{\text{CoLOH}}^{\text{a)}$	$\text{p}K_{(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})}^{\text{b)}$
3,26	4,36	6,58	8,93	10,98	2,2	17,9 d)
3,21 e)	4,26 e)	6,56 e)	9,05 e)	11,43 e)		18,3 e)

a) $K_{\text{CoLOH}} = [\text{CoIMEN}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-] / [(\text{CoIMEN}(\text{OH})^+)]$; b) vgl. (3); c) vgl. *Gruenwedel* [5], $I = 0,1$; d) potentiometrisch; e) O_2 -metrisch.

Resultate. – *Stöchiometrie des O_2 -Adduktes.* Die langsame Titration einer 0,8 Mol Co^{2+} pro Ligand enthaltenden Lösung unter 1 Atm. O_2 ergab gegenüber der identischen Messung unter N_2 einen Mehrverbrauch von 1 OH^- pro 2 Co^{2+} (s. Fig. 1). Ein Verhältnis $\text{Co}^{2+}:\text{O}_2$ von 2:1 wurde unter verschiedenen Bedingungen aus dem totalen O_2 -Verbrauch bestimmt. So erhielten wir z. B. bei pH 7,53 (Collidinpuffer) bzw. pH 6,65 (Lutidinpuffer) die Werte $1,92 \pm 0,1$ bzw. $2,09 \pm 0,1$. Das Addukt besitzt also die $(\text{CoTRIEEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ [3] entsprechende Stöchiometrie $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$.

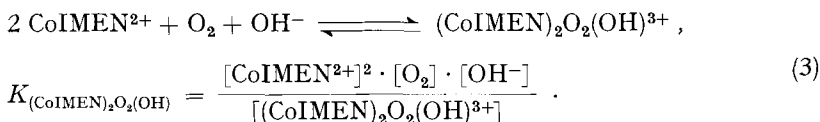
Das Absorptionsspektrum von $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ mit $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm und $\epsilon_{\text{max}} = 6,1 \cdot 10^3$ ist mit demjenigen von $(\text{CoTRIEEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 360$ nm, $\epsilon_{\text{max}} = 6,6 \cdot 10^3$ [3]) praktisch identisch. Dies spricht dafür, dass auch die Koordinationssphären in den beiden Addukten annähernd gleich sind.

Stabilität von $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$. Eine schwach alkalische Lösung (pH 7–11) des Komplexes bleibt monatelang gelb. Die typische Rotfärbung durch Co^{III} -Komplexe wurde nie beobachtet. 3,5 Stunden nach der Adduktbildung war spektrophotometrisch keine Abnahme der $[(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}]$ feststellbar und durch Ansäuern von 10 ml Adduktlösung mit 0,08 ml 5 M HCl wurde bei pH 1,65 die theoretische Menge O_2 freigesetzt. Nach 10 Minuten Kochen der Lösung von $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ unter gleichzeitiger N_2 -Spülung war die Adduktkonzentration um 2% gesunken. Nach 5 Tagen Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurden noch 97% $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ (spektrophotometrisch) und 90% Reversibilität (O_2 -metrisch) gefunden.

$(\text{CoTRIEEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ bleibt im pH-Bereich von 7–11 ebenfalls tagelang praktisch unverändert, so dass hier eventuelle Reaktivitätsunterschiede zwischen den zwei Addukten nur schwierig erfasst werden können. Im stark alkalischen Bereich (pH > 12) hingegen verläuft mit TRIEN eine irreversible Folgereaktion sichtbar

rascher als mit IMEN. In 0,3M NaOH z. B. wurden die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten spektrophotometrisch zu $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ (TRIE) bzw. $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (IMEN) bestimmt.

Da die Adduktbildung mit CoIMEN^{2+} völlig reversibel verläuft, liess sich die Dissoziationskonstante (3) aus der unter O_2 aufgenommenen Titrationskurve errechnen: $K_{(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})} = 10^{-17,9}$. Durch Messen des totalen O_2 -Verbrauchs nach



Zugabe steigender Mengen CoIMEN^{2+} zu einer auf pH 4,87 gepufferten Lösung wurde der innerhalb der Fehlergrenze gleiche Wert von $10^{-18,3}$ erhalten (vgl. Tab.).

Zur Untersuchung der *Bildungsreaktion* wurden in verschiedenen Messerien $[\text{O}_2]_{\text{tot}}$ von $8 \cdot 10^{-6}$ bis $2,5 \cdot 10^{-4}$, $[\text{CoIMEN}^{2+}]$ von $2 \cdot 10^{-6}$ bis $4 \cdot 10^{-4}$, die Pufferkonzentration von 0,09 bis 0,005M, und das pH von 5,5 bis 11 variiert; die eingesetzte $[\text{O}_2]$ genügte jeweils, um alles CoIMEN^{2+} in das Addukt überzuführen. Die Reaktionsgeschwindigkeit war dabei stets proportional zu $[\text{O}_2]$ und zu $[\text{CoIMEN}^{2+}]^2$, sowie unabhängig von der Pufferkonzentration. Für $[\text{O}_2]_{\text{tot}} \gg [\text{CoIMEN}^{2+}]_{\text{tot}}$ ($[\text{O}_2] \sim$ konstant) wurde sinngemäss eine Reaktion formal zweiter Ordnung gefunden.

Bei der Bestimmung der pH-Abhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 3. Ordnung k^* (vgl. (4)) auf Grund von Messungen (s. Fig. 2) des O_2 -Verbrauchs (\circ), sowie der bei $\lambda = 360 \text{ nm}$ verfolgten Adduktbildung (\bullet) wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen den Resultaten der zwei Methoden festgestellt.

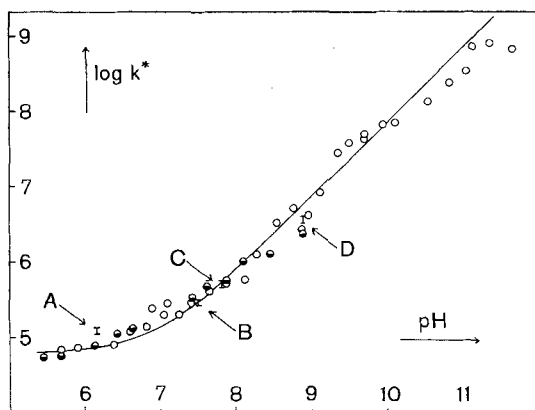


Fig. 2. Bildungsgeschwindigkeit von $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ in Abhängigkeit vom pH

k^* definiert nach (4). Messergebnisse: \circ O_2 -metrisch; \bullet spektrophotometrisch; \square spektrophotometrisch (Mittelwerte), $[\text{O}_2] = 2,5 \cdot 10^{-4}$.

A: $[\text{CoIMEN}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-5}$, pH = 6,15 (α -Picolinpuffer, 0,005–0,09M),

B: $[\text{CoIMEN}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-5}$, pH = 7,50 (Collidinpuffer, 0,005–0,09M),

C: $[\text{CoIMEN}^{2+}] = 7,5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$, pH = 7,81 (Lutidinpuffer),

D: $[\text{CoIMEN}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$, pH = 8,88 (Collidinpuffer);

— Theoretische Kurve nach (4) mit $k_1 = 9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und $k_2 = 1 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$

Die ebenfalls in Fig. 2 eingezeichneten 4 Mittelwerte A–D wurden aus spektrophotometrischen Messreihen mit $[\text{O}_2]_{\text{tot}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ erhalten unter Variation der Pufferkonzentration von 0,005–0,09 M bei $[\text{CoIMEN}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-5}$ (A: Picolinpuffer, pH = 6,15: $k^* = (1,18 \pm 0,06) \cdot 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$; B: Collidinpuffer, pH = 7,5: $k = (2,95 \pm 0,15) \cdot 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$) bzw. der $[\text{CoIMEN}^{2+}]$ von $7,5 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-5}$ (C: Lutidinpuffer, pH = 7,81: $k = (5,1 \pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$) oder von $2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$ (D: Collidinpuffer, pH = 8,88: $k^* = (3,6 \pm 0,2) \cdot 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$). Das experimentelle Material wird durch die Beziehung (4) befriedigend dargestellt. Die ausgezogene Kurve in Figur 2 wurde mit Gl. (4) ($k_1 = 9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$; $k_2 = 1 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$) errechnet.

$$v_B = k^* \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{CoIMEN}^{2+}]^2 = [\text{O}_2] \cdot [\text{CoIMEN}^{2+}]^2 \cdot (k_1 + k_2 \cdot [\text{OH}^-]) \quad (4)$$

Zwischen pH 1 und 2 ist die *Dissoziationsreaktion* von 1. Ordnung (5) und von der Acidität der Lösung unabhängig. 7 Messungen bei verschiedenen Totalkonzentra-

$$v_D = d[\text{O}_2]/dt = k_3 \cdot [(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}] \quad (5)$$

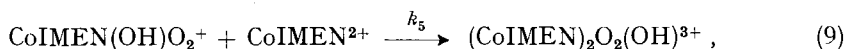
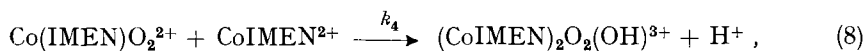
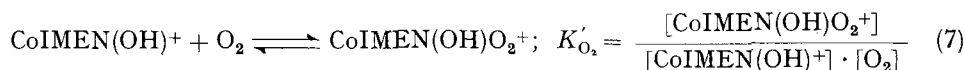
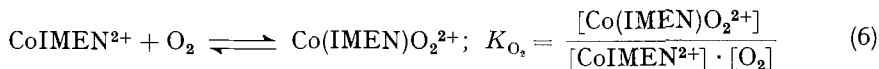
tionen und pH-Werten ergaben für k_3 den Wert $(2,15 \pm 0,1) \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Bei pH > 2 nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit ab, was – wie bei $(\text{CoTRIE})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ [3] – von einem zu $[\text{H}^+]$ proportionalen Term im Geschwindigkeitsgesetz herrühren dürfte. In diesem Gebiet sind auch die einzelnen Reaktionskurven nicht mehr 1. Ordnung. Der pH-abhängige Teil der Zerfallskinetik konnte jedoch nur in einem engen Bereich beobachtet werden und wurde nicht näher untersucht, da bereits ab pH 3 die Dissoziation des Adduktes nicht mehr vollständig ist.

Im stark sauren Gebiet (pH < 1) wird nicht mehr die theoretische Menge O_2 freigesetzt (75% in 1 N HCl). Unter diesen extremen Bedingungen treten wiederum deutliche Unterschiede zwischen den Systemen $\text{Co}^{2+}/\text{IMEN}$ und $\text{Co}^{2+}/\text{TRIE}$ auf. Das bei pH 1–5 ebenfalls völlig reversible Addukt $(\text{CoTRIE})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ [2] vermag in 1 N HCl nur 40% O_2 freizusetzen. Während zudem der Ersatz von 1 N HCl durch 1 N H_2SO_4 die Dissoziation von $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ nicht signifikant beeinflusst, sinkt dadurch die Reversibilität des TRIE-Adduktes auf 20%. Das Verhältnis von reversiblen zu irreversiblen Zerfallsprodukten beträgt also in 1 N H_2SO_4 3:1 für IMEN und umgekehrt 1:4 für TRIE.

Diskussion. – Das System $\text{Co}^{2+}/\text{IMEN}/\text{O}_2$ verhält sich weitgehend analog zu $\text{Co}^{2+}/\text{TRIE}/\text{O}_2$. Unter extremen Bedingungen führt jedoch der Ersatz der zwei primären Aminogruppen durch Imidazolstickstoff zu einer bedeutenden Hemmung der durch (2) dargestellten irreversiblen Autoxydationsreaktion. Im stark basischen Bereich (pH > 13) zerfällt $(\text{CoTRIE})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ mehr als 10mal rascher zu Co^{III} und H_2O_2 als $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ und in 1 N H_2SO_4 ist das Verhältnis von reversiblen zu irreversiblen Zerfallsprodukten für TRIE etwa 12mal kleiner als für IMEN. Zudem verhindern bis jetzt noch nicht völlig geklärte Sekundärreaktionen die potentiometrische Bestimmung der Dissoziationskonstanten von $(\text{CoTRIE})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ [7]. Die mit IMEN besonders ausgeprägte Reversibilität könnte auf die π -Akzeptoreigenschaften der Imidazolgruppe (s. z. B. [8]) zurückgeführt werden. Der Elektronenübergang vom Co^{2+} in ein antibindendes Orbital der O_2 -Gruppe wird dadurch erschwert. Das entspricht der Beobachtung, dass umgekehrt π -Donatoren die irreversible Oxydation beschleunigen [3] [9]. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen

werden, dass andere Unterschiede, wie z. B. verschiedene Komplexkonfigurationen, die irreversible Oxydation weitgehend unterdrücken, da die Identität der Spektren der beiden Komplexe nicht direkt auf einen Unterschied im Bindungscharakter hinweist.

Den Bildungsmechanismus kann man einfach durch zwei rasch spielende Gleichgewichtsreaktionen (6) und (7) sowie zwei geschwindigkeitsbestimmende Schritte (8) und (9) beschreiben. (8) und (9) verlaufen wahrscheinlich über zwei weitere Addukte



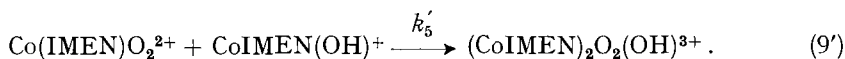
(CoIMEN)₂O₂⁴⁺ bzw. CoIMEN(OH)O₂CoIMEN³⁺ (ohne Hydroxybrücke). Im Gegensatz zum System mit TRIEN [3] [4] konnten jedoch keine derartigen Partikeln spektrophotometrisch direkt erfasst werden.

Übereinstimmung mit dem experimentellen Geschwindigkeitsgesetz (4) wird mit Hilfe von $K_{\text{CoLOH}} = 10^{-2,2}$ und für $\text{pH} < 11$ erreicht durch die Annahme, dass die Gleichgewichte (6) und (7) praktisch vollständig auf der linken Seite liegen (10).

$$v_{\text{B}} = [\text{CoIMEN}^{2+}]^2 \cdot [\text{O}_2] \cdot (k_4 \cdot K_{\text{O}_2} + k_5 \cdot K'_{\text{O}_2} / K_{\text{CoLOH}} \cdot [\text{OH}^-]); \quad (10)$$

$$k_4 \cdot K_{\text{O}_2} = 9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}; \quad k_5 \cdot K'_{\text{O}_2} = K_{\text{CoLOH}} \cdot 10^{12} = 10^{9,8} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}.$$

Es lässt sich aber anhand der Daten nicht entscheiden, ob neben oder anstelle der Schritte (7) und (9) auch (7') und (9') einen Beitrag zur Adduktbildungsgeschwindigkeit liefern.



Alleinige Berücksichtigung von (7') und (9') an Stelle von (7) und (9) würde jedoch den Ergebnissen von *Wilkins* [4] am System $\text{Co}^{2+}/\text{TRIEN}$ widersprechen, wonach bereits die Bildung des mononuklearen 1:1-Adduktes durch OH^- beschleunigt wird. Wegen der weitgehenden Analogie zwischen den beiden Systemen sollen (7) und (9) auch für IMEN als die naheliegendsten Reaktionen betrachtet werden.

Nach (10) erhalten wir beim Vergleich der Reaktivitäten von CoIMEN^{2+} und CoIMEN(OH)^+ $k_4 \cdot K_{\text{O}_2} / k_5 \cdot K'_{\text{O}_2} = 1,4 \cdot 10^{-5}$. Dies bedeutet, dass die hydroxylierte Partikel einen stabileren O₂-Komplex bildet als CoIMEN^{2+} ($K'_{\text{O}_2} > K_{\text{O}_2}$) und/oder

die Dimerisierung nach (9) bzw. (9') rascher ist als diejenige nach (8). Letzteres ist leicht zu verstehen, ist doch die elektrostatische Abstossung zwischen einer einfach und einer zweifach positiv geladenen Partikel kleiner als diejenige zwischen CoIMEN^{2+} und Co(IMEN)O_2^{2+} in (8). Über das Verhältnis K_{O_2}/K'_{O_2} lässt sich weniger leicht etwas voraussagen, wenn auch bereits die Bildung von CoTRIEH(OH)O_2^+ etwa 10mal rascher ist als diejenige von Co(TRIEH)O_2^{2+} [4] und bei der irreversiblen Autoxydation von *d*-Metallkomplexen oft eine hydroxylierte Partikel die aktive Species darstellt [10].

Ein dihydroxylierter Komplex $[\text{CoL(OH)}]_2\text{O}_2^{2+}$, wie er für $\text{L} = \text{TRIEH}$ gefordert wurde, liess sich mit $\text{L} = \text{IMEN}$ nicht nachweisen. Unter unseren Bedingungen müsste sich ein derartiges Zwischenprodukt durch einen zu $[\text{H}^+]^{-2}$ proportionalen Term im Geschwindigkeitsgesetz bemerkbar machen. Andererseits konnte mit TRIEH kein Addukt der Zusammensetzung CoL_2O_2 festgestellt werden, wie wir das zur Erklärung unserer Bildungskinetik annehmen. Es ist jedoch möglich, dass diese Unterschiede im wesentlichen durch die Wahl des untersuchten pH-Bereiches und weniger durch einen prinzipiell verschiedenen Reaktionsmechanismus bedingt sind.

Nach *Fallab* [3] wird beim Zerfall von $(\text{CoTRIEH})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ die Hydroxobrücke in einer vorgelagerten Reaktion aufgehoben. Aus der bei $\text{pH} > 2$ beobachteten pH-Abhängigkeit folgt, dass die Dissoziation von $(\text{CoIMEN})_2\text{O}_2(\text{OH})^{3+}$ ebenfalls über ein protoniertes Zwischenprodukt verläuft. Der Zerfallsmechanismus dürfte in beiden Fällen weitgehend gleich sein.

Herrn Prof. *E. Heilbronner* (Institut für physikalische Chemie, Universität Basel) sei an dieser Stelle für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit an einer PDP9 bestens gedankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] XXII: *P. Donatsch, K. H. Gerber, A. Zuberbühler & S. Fallab*, *Helv.* 53, 262 (1970).
- [2] *S. Fallab*, *Chimia* 21, 538 (1967).
- [3] *S. Fallab*, *Chimia* 23, 177 (1969).
- [4] *F. Müller & R. G. Wilkins*, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 2687 (1970).
- [5] *D. Gruenwedel*, *Inorg. Chemistry* 7, 495 (1968).
- [6] *A. Zuberbühler*, *Helv.* 49, 2189 (1966); *A. Günter & A. Zuberbühler*, *Chimia* 24, 340 (1970).
- [7] *H. Mäcke*, Diss. Basel 1971.
- [8] *E. Bayer & P. Schretzmann* in «Structure and Bonding», Bd. 2, S. 218, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1967.
- [9] *Th. Kaden & S. Fallab*, *Helv.* 44, 714 (1961).
- [10] *S. Fallab*, *Angew. Chem. (Int. ed.)* 6, 496 (1967) und dort zit. Lit.