

- [4] J. Urech, B. Fechtig, J. Nüesch & E. Vischer, *Helv.* **46**, 2758 (1963).
 [5] R. M. Letcher & L. R. M. Nhamo, *J. chem. Soc. Perkin Transaction I*, (1972), 2941 und frühere Mitt.
 [6] K. Ziegler & A. Späth, *Liebigs Ann. Chem.* **551**, 80 (1942).
 [7] G. Stork, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2936 (1947).
 [8] F. Uhlig, *Angew. Chem.* **66**, 435 (1954); J. Thesing, *Chem. Ber.* **89**, 2498 (1956).
 [9] E. Hardegger, K. Steiner, E. Widmer, H. Corrodi, Th. Schmidt, H. P. Knoepfel, W. Rieder, H. J. Meyer, F. Kugler & H. Gempeler, *Helv.* **47**, 1996 (1964).
 [10] W. Salzer, *Z. physiol. Chem.* **274**, 39 (1942); W. Nagata & T. Terasawa, *Chem. & Pharm. Bull.* **9**, 267, 745 (1961).
 [11] H. W. Wanzlick, M. Lehmann-Horchler & S. Mohrmann, *Chem. Ber.* **90**, 2521 (1957).
 [12] F. L. Weisenborn & D. Taub, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1329 (1952).
 [13] G. G. Henderson & R. Boyd, *J. chem. Soc.* **97**, 1659 (1910).
 [14] G. Stork & J. W. Schulenberg, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 284 (1962).
 [15] W. Nagata & T. Terasawa, *Chem. & Pharm. Bull.* **9**, 267 (1961).

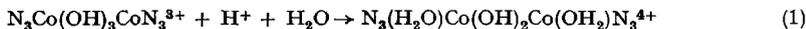
90. Die Kinetik der Spaltung dinuklearer Tri- μ -hydroxo-kobalt(III)-Komplexe $N_3Co(OH)_3CoN_3^{3+}$ (Triole) mit Säure

von Hans C. Kähler, Gerhard Geier und Gerold Schwarzenbach

Laboratorium für anorganische Chemie, Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(7. II. 74)

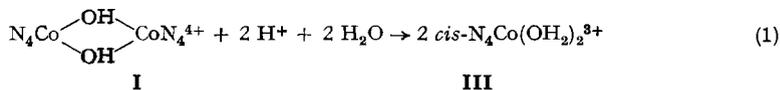
Summary. The kinetics of formation of dinuclear di- μ -hydroxo-diaquo-bis-cobalt(III) complexes from the corresponding tri- μ -hydroxo complexes:



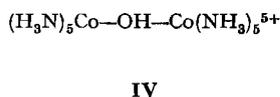
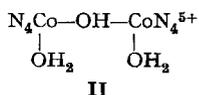
has been investigated with three different compounds to start with: Ammonia-Triol [$N_3 = (NH_3)_3$], Dien-Triol [$N_3 = H_2N-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$] and Tach-Triol [$N_3 = C_6H_9(NH_2)_3 = cis-cis-1, 3, 5$ -triaminocyclohexane]. With respect to the otherwise very inert cobalt(III)-complexes, reaction (1) is unusually rapid and takes place in two steps, the first being about 100 times faster than the second. The process begins with an exceptionally slow proton transfer to one of the bridging OH with half life of 0,2, 0,03 and 0,025 sec. respectively (perchlorate medium $\mu = 1$ M, 20°, pH = 0). The rate of the back reaction could also be determined, yielding ratios of the two rate constants corresponding to pK-values between 0 and 1,5. Whereas Tach-Triol is protonated to the di- μ -hydroxo- μ -aquo complex at about pH 1, it is deprotonated to the di- μ -hydroxo- μ -oxo complex at about pH 14 (Siroky [16]). The second step of (1), the aquation of the di- μ -hydroxo- μ -aquo species to the di- μ -hydroxo-diaquo complex (Diol) takes place with half lives between 4 and 9 sec.

The final cleavage to the mononuclear triaquo complex needs many hours to go half way and is again initiated by protonation of one of the remaining two OH-bridges. Neither the μ -aquo complex produced thereby, nor the Mono-ol [mono- μ -hydroxo-tetraaquo complex] formed as an intermediate cause any observable changes of the spectrum. The Mono-ol aquates at a rate which is inverse in $[H^+]$ because of the labilisation brought about by deprotonation of its aquo ligands.

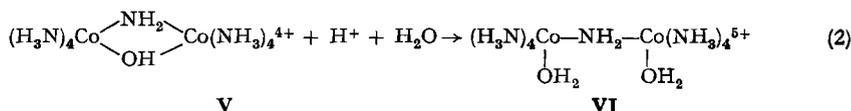
1. Einleitung. – Die Kinetik der Säurespaltung der dinuklearen Di- μ -hydroxo-kobalt(III)-Komplexe (Reaktion 1) hat schon eine intensive Bearbeitung erfahren.



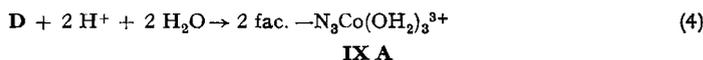
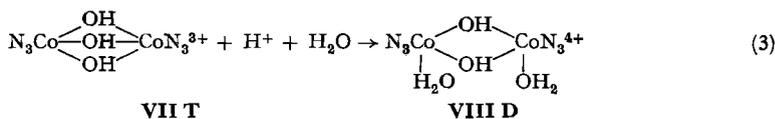
Man hat sowohl das Ammoniak-Diol (**I**: $N_4 = (NH_3)_4$) [1], als auch das Äthylendi-amin-Diol (**I**: $N_4 = (en)_2$) [2–4] untersucht. Ohne Zweifel wird der Vorgang durch die Protonierung einer μ -Hydroxogruppe eingeleitet und verläuft über das Mono-ol **II** oder dessen Deprotonierungsprodukte.



Einzelheiten des Reaktionsmechanismus sind aber noch strittig. In den älteren Arbeiten [1] [2] wird behauptet, dass sich das Spektrum der Reaktionsgemische zu jedem Zeitpunkt der Reaktion aus demjenigen von **I** und **III** additiv zusammensetze. Später ist aber gezeigt worden, dass dem nicht im gesamten zugänglichen Wellenlängen- und Zeitbereich so ist und sich vielmehr ein Zwischenprodukt in merklicher Konzentration zunächst anreichern und dann wieder verschwinden muss [3] [4]. Unklar ist weiter die pH-Abhängigkeit der Geschwindigkeit der beiden Schritte **I** \rightarrow **II** und **II** \rightarrow **III**. Die erstmalige Synthese eines Kobalt(III)-mono-ols, nämlich **IV** [5], dessen Säurespaltung eine besonders einfache pH-Abhängigkeit zeigt [6], analog wie die Aufspaltung von μ -Amido- μ -hydroxo-bis[tetramminkobalt(III)] **V** zum säurestabilen **VI** [7] (Reaktion 2), hat die Diskussion um den Mechanismus des Vorganges (1) von neuem angeregt [8].



2. Die Triol-Komplexe. – Wir berichten hier über die analoge Säurehydrolyse sog. Triole **VII**, bei denen zwei Kobalt(III)-Zentren dreifach über OH verknüpft sind. Als Endprodukt erhält man natürlich den Triaquokomplex **IX**. Der Bruch der ersten der drei Hydroxobrücken (Reaktion 3) ist jedoch sehr viel rascher als die endgültige Spaltung zum Mononuklearen (Reaktion 4), so dass sie getrennt untersucht werden kann, bevor die letztere in wesentlichem Ausmass ins Spiel kommt.



Bemerkenswert ist die Geschwindigkeit des Prozesses (3), da Kobalt-(III)-amminkomplexe in saurer Lösung sonst sehr inert sind. Zugabe von starker Säure zu der Lösung von Triol bewirkt eine Farbänderung von rot nach violett, die schon während der Mischoperation eintritt. Zeiteffekte sind ohne besondere Hilfsmittel kaum zu beobachten. Bei Zugabe von Säuremengen, die vergleichbar sind mit der Konzentration des Triols, erreicht man in wenigen Minuten den Gleichgewichtszustand von Reaktion (3) mit einer Gleichgewichtskonstante von etwa 100 [9], so dass die Konzentrationen von Triol (**T**) und Aquodiol (**D**) bei etwa pH 2 gleich gross sind.

Die auffallende Geschwindigkeit der Aufspaltung (3) hat uns veranlasst, deren Kinetik genauer zu untersuchen, was mit heutigen Mitteln spektralphotometrisch («stopped flow»-Technik) ohne weiteres möglich ist. Die Acidität wurde dabei stets so hoch gewählt ($[H^+] \geq 0,05$), dass der Prozess praktisch völlig nach rechts abläuft. Wie wir hier zeigen werden, erlauben die Resultate auch ein neues Verständnis der Kinetik der analogen Reaktionen (1) und (2).

Schon die ersten Ansätze liessen erkennen, dass die Öffnung der ersten μ -OH-Brücke (3) ihrerseits wieder in zwei Schritten abläuft. Mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 580$ nm, wo sich die Extinktionskoeffizienten von **T** und **D** besonders stark voneinander unterscheiden, lässt sich das Phänomen gut beobachten. Die optische Dichte **E** nimmt in der ersten Sekunde sehr rasch, dann aber nur noch ganz langsam zu und schliesslich wird **E** wieder kleiner, wenn das Aquodiol **D** in das Mononukleare überzugehen beginnt, sich also Reaktion (4) auswirkt. Der erste Schritt von (3) ist etwa 100mal rascher als der zweite. Beim Ammoniaktriol ($N_3 = (NH_3)_3$) betragen die Halbwertszeiten um 0,5 Sek. für die erste und um 50 Sek. für die zweite Phase. Das Triol **VII** geht also nicht direkt in das Aquodiol **VIII** über, sondern wir haben noch ein Zwischenprodukt **Z** einzuschalten:



Wenn die Wasserstoffionenkonzentration konstant gehalten wird, handelt es sich sowohl bei (3a) als auch (3b) um Prozesse erster Ordnung. Die übliche Gleichung (5)

$$\ln \frac{(E_0 - E_\infty)}{(E - E_\infty)} = k^{\text{obs}} \cdot t \quad (5)$$

kann aber nicht angewandt werden, da man hierfür neben den zeitabhängigen optischen Dichten **E** für **a** und **b** die Anfangs- sowie die Endwerte $E_{0,a}$, $E_{\infty,a} = E_{0,b}$ und $E_{\infty,b}$ benötigt. Da (3a) etwa 100mal so rasch ist wie (3b), lassen sich Wertereihen für E_a zu Beginn des Vorganges und solche für E_b in den Schluss-Stadien des Überganges **T** → **D** erhalten. Von den zeitunabhängigen Grössen ist aber lediglich $E_{0,a}$ (opt. Dichte von reinem Triol) direkt messbar, nicht aber $E_{\infty,a} = E_{0,b}$, da sich ja die Prozesse (3a) und (3b) überlappen und auch mit $E_{\infty,b}$ hat man manchmal Schwierigkeiten, da sich ja dem Schritt (3b) die Hydrolyse (4) zum Mononuklearen anschliesst. Für solche Fälle existieren aber die Methoden von *Guggenheim* [10] einerseits und *Swinbourne* [11] andererseits. Nach *Swinbourne* werden Werte E_n (opt. Dichten zu den Zeiten t_n) gegen E_n' (opt. Dichten zu den Zeiten $t_n + \Delta t$) aufgetragen, wobei eine Gerade entsteht (Fig. 1 als Beispiel), deren Neigung k_{obs} liefert. Sowohl zu Beginn als auch in den letzten Phasen des Prozesses, sind solche Geraden erhalten worden. Wenn man aber zu ausgedehnte Zeitabschnitte berücksichtigt, entstehen Punktreihen, die sich als zwei Geraden unterschiedlicher Neigung interpretieren lassen und dem typischen Bild zweier Folgereaktionen entsprechen.

Nachdem man derart k_{3a}^{obs} und k_{3b}^{obs} erhalten hat, kann man mit Gleichung (5) die optische Dichte die dem Gleichgewichtszustand von (3a) entspricht, $E_{\infty,a}$, erhalten und diese dann als $E_{0,b}$ in der entsprechenden Gleichung für (3b) einsetzen, womit auch $E_{\infty,b}$ bekannt wird.

Die kinetische Untersuchung des langsamen Prozesses (4) schliesslich kann mit üblichen Methoden erfolgen. In Perchloratmedien ist (4) so viel langsamer als (3b),

dass das Gleichgewicht der letzteren abgewartet und derart E_0 von (4) direkt gemessen werden kann, bevor die Hydrolyse zum Mononuklearen in wesentlichem Ausmass einsetzt. Nur in Chloridmedien ist (4) etwas rascher, so dass es zweckmässiger ist $E_{\infty,b}$ als E_0 für (4) in Gleichung (5) zu verwenden. Den Grenzwert E_{∞} für (4) be-

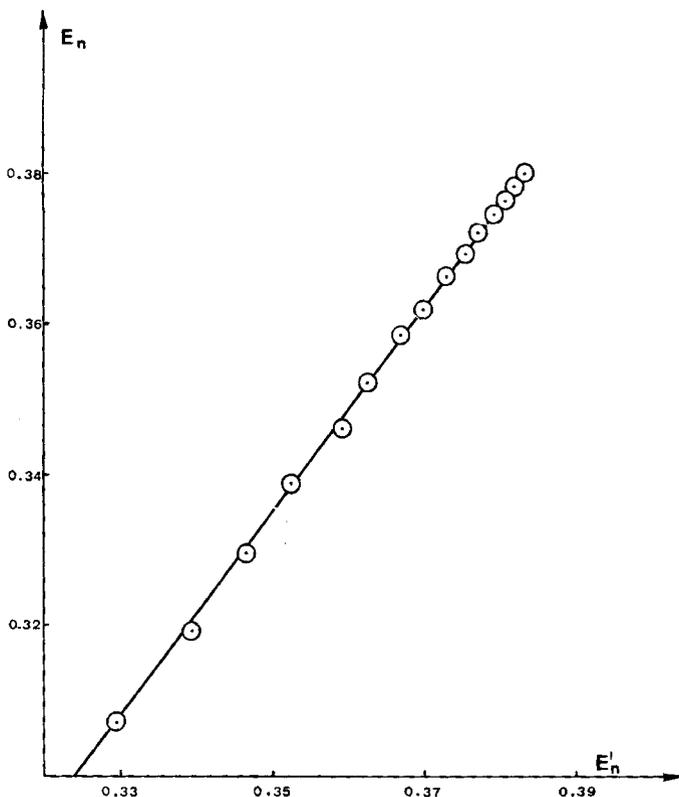
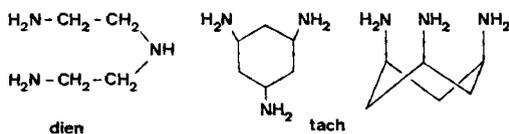


Fig. 1. Bestimmung von k_{3a}^{obs} nach der Swinbourne-Methode [11] für Dien-Triol in 0,5M $HClO_4$, $\mu = 0,5M$.

Komplexkonzentration = $2,5 \cdot 10^{-4}M$; $t'_n = t_n + \Delta t$, $\Delta t = 2,34 \cdot 10^{-2} s$

rechnet man am besten aus dem molaren Extinktionskoeffizienten des Triaquokomplexes **IX**, denn bei den angewandten hohen Aciditäten ($pH < 2$) ist die Konzentration des Diols, nachdem (4) ins Gleichgewicht gekommen ist, vernachlässigbar klein [13].

Die Kinetik der Säurespaltung wurde mit drei verschiedenen Triolen untersucht, nämlich dem altbekannten Ammoniak-Triol (**VII** mit $N_3 = (NH_3)_3$), das erstmals von *Werner* beschrieben worden ist [12] und zwei Chelat-Triolen, bei denen die drei an



Co(III) koordinierten N terdentaten Liganden angehören, nämlich Diäthylentriamin (= dien) einerseits und *cis-cis-1,3,5*-Triaminocyclohexan (= tach) andererseits.

Diese Chelat-Triole sind hier mit Dien-Triol ($N_3 = \text{dien}$) und Tach-Triol ($N_3 = \text{tach}$) bezeichnet. Sie haben gegenüber dem alten Ammoniak-Triol den grossen Vorteil viel grösserer Beständigkeit in bezug auf die Ablösung des koordinierten Stickstoffs vom metallischen Zentralatom. Besonders beim Tach-Triol ist der N-Donor äusserst inert gebunden [13], was davon herrührt, dass das Triamin in derjenigen Sesselkonformation koordiniert, bei welcher die drei Aminogruppen sich in axialer Stellung befinden und die stufenweise Ablösung der N-Atome vom Metallion nur unter Änderung der Konformation möglich ist, was eine zusätzliche Aktivierungsenergie erfordert. Auch die Tach-Komplexe anderer Metallionen zeichnen sich durch besondere Inertheit aus [14].

Für diese Arbeit sind die Chelat-Triole auch deshalb interessant, weil die Isomerisierungsmöglichkeiten stark eingeschränkt sind, was sich bei der Interpretation der Reaktionsschritte (3a), (3b) und (4) als grosse Hilfe erweist.

Insbesondere ist die Öffnung der ersten μ -Hydroxobrücke (3) – die auch bei den Chelatriolen über ein sich bis über 90% der Totalkonzentration anreicherndes Zwischenprodukt verläuft – eingehend kinetisch untersucht worden. Über die Kinetik der Spaltung (4) des Diols zum mononuklearen Triaquokomplex sind für das Ammoniak-Triol in der Literatur bereits Angaben zu finden [9]. Sie wurde von uns nun auch für das Dien-Triol studiert, nicht aber für das Tach-Triol, wegen Substanzmangel und weil dieser letzte Reaktionsschritt keine grundsätzlich neuen Probleme aufwirft.

2.1. *Reaktionsschritt (3a)*. Die experimentellen Daten für den ersten Reaktionsschritt von (3) sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Versuchsreihen wurden sowohl bei der ionalen Stärke $\mu = 0,5\text{M}$ als auch bei $\mu = 1,0\text{M}$ durchgeführt und zwar im

Tabelle 1. *Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung bei der Säurespaltung der Triole*
Reaktionen 3a und 3b. $20^\circ k_{3b}$ ber. nach Gl. (10)

Komplex	Medium	[H ⁺] (M)	k_{3a}^{obs} (s ⁻¹)	K_{3a} (M ⁻¹)	$100 \cdot k_{3b}^{\text{obs}}$ (s ⁻¹)	$100 \cdot k_{3b}$ (s ⁻¹)
NH ₃ -Triol	$\mu = 0,5\text{M}$ Perchlorat	0,05	1,05	3,1	1,0	7,5
		0,10	1,22		2,6	7,5
		0,175	1,85		3,2	7,5
		0,25	2,38		5,0	7,7
		0,50				
NH ₃ -Triol	$\mu = 1,0\text{M}$ Perchlorat	0,05	1,36	2,7	1,2	9,8
		0,10	1,42		1,9	8,8
		0,25	1,87		4,0	9,8
		0,50	2,58		5,1	8,9
		0,70	3,30			
		0,75			6,2	9,2
NH ₃ -Triol	$\mu = 0,5\text{M}$ Chlorid	0,05	1,24	6,0	2,3	10,1
		0,0875	1,25		3,6	10,5
		0,25	2,40		7,6	12,7
		0,50	3,50		8,1	10,8

Tabelle 1. Fortsetzung

Komplex	Medium	[H ⁺] (M)	k_{3a}^{obs} (s ⁻¹)	K_{3a} (M ⁻¹)	100 · k_{3b}^{obs} (s ⁻¹)	100 · k_{3b} (s ⁻¹)
NH ₃ -Triol	Chlorid	0,05	1,66	6,3	3,6	15,0
		0,10	2,10		5,6	14,4
		0,175	2,77		7,7	14,6
		0,25	3,45		10,1	(16,6)
		0,50	5,37		16,1	(21,2)
		0,75	7,42		18,8	(22,8)
		1,00	9,12		22,4	(25,8)
Dien-Triol	Perchlorat	0,05	–	1,2	0,4	7,8
		0,10	9,57		0,8	8,0
		0,25	10,84		1,8	8,2
		0,50	13,54		3,0	8,2
Dien-Triol	Perchlorat	0,05	11,30	1,1	0,6	12,6
		0,10	11,93		1,2	13,0
		0,175			1,8	11,8
		0,25	13,51		2,7	12,6
		0,50	16,43		4,3	12,3
		0,75	19,39		5,2	11,7
		1,00	22,06		6,4	12,4
Dien-Triol	Chlorid	0,05	8,86	1,7	1,4	18,0
		0,0875	9,84		2,3	17,5
		0,25	12,01		6,4	19,0
		0,50	15,98		9,2	18,1
Dien-Triol	Chlorid	0,05	–	2,0	2,3	25,7
		0,10	12,13		4,4	26,8
		0,25	15,25		8,8	26,8
		0,50	20,41		13,3	26,7
		0,75	25,11		16,3	27,4
		1,00	30,09		20,4	30,8
Tach-Triol	Perchlorat	0,05	18,01	30	7,8	13,0
		0,10	28,96		9,7	12,9
		0,175	46,22		10,9	13,0
		0,25	64,30		11,3	12,8
		0,50	115,65		12,1	12,9
Tach-Triol	Perchlorat	0,05	–	21	6,9	13,5
		0,10	36,49		–	–
		0,25	79,03		12,1	14,4
		0,50	143,98		12,3	13,5
		0,75	205,72		–	–
		1,00	–		13,8	14,5

Perchlorat- als auch im Chloridmedium. Die Wasserstoffionenkonzentration bewegte sich von 0,05 bis 0,5 bei $\mu = 0,5$ und von 0,05 bis 1,00 bei $\mu = 1,0$. Die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_{3a}^{obs} nehmen in allen Fällen linear mit [H⁺] zu, wie Fig. 2 als Beispiel zeigt. Die Gerade im Koordinatensystem k_{3a}^{obs} versus [H⁺] geht aber nicht durch dessen Ursprung, was anzeigt, dass man es bei (3a) mit einer Reaktion zu tun hat, deren Gleichgewicht bei den gewählten Bedingungen nicht

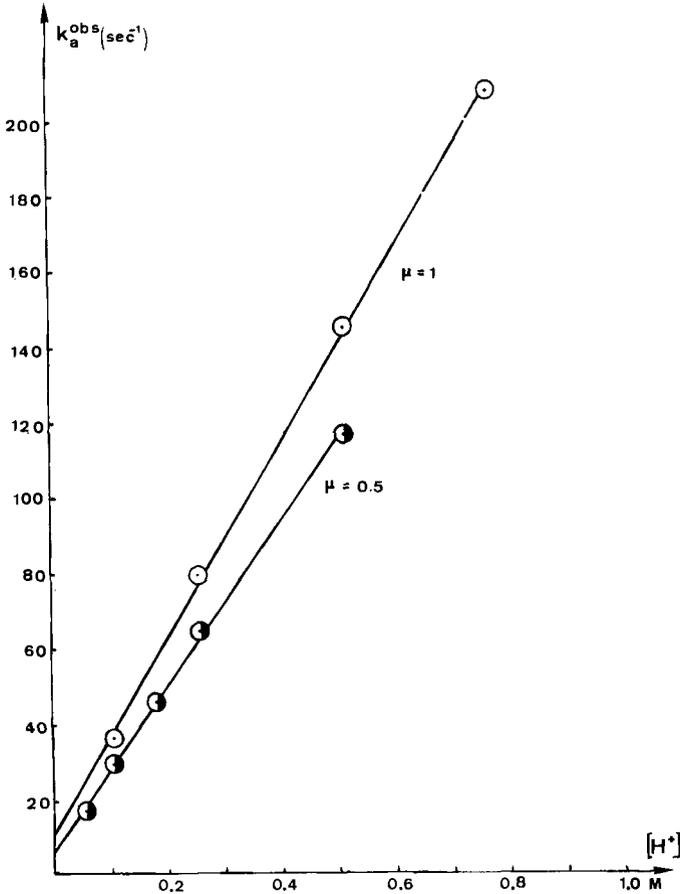


Fig. 2. Das experimentelle k_{3a}^{obs} als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration für Tach-Triol in Perchloratmedien $\mu = 1,0\text{M}$ und $0,5\text{M}$

einseitig rechts liegt, so dass sowohl die Hin- als auch die Rückreaktion zu berücksichtigen sind.



Dieses führt zu Gleichung (6) für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante

$$k_{3a}^{\text{obs}} = k_{-3a} + k_{3a} \cdot [\text{H}^+] \quad K_{3a} = \frac{k_{3a}}{k_{-3a}} = \frac{[\text{Z}]}{[\text{H}] \cdot [\text{T}]} \quad (6)$$

Die Neigung der Geraden $k^{\text{obs}}([\text{H}^+])$ liefert also die Geschwindigkeit der Hin- und der Ordinatenabschnitt diejenige der Rückreaktion, so dass auch die Gleichgewichtskonstante K_{3a} bekannt wird.

Die Resultate sind aus Tabelle 4 zu ersehen. Wie die Zahlen zeigen, verhalten sich die Triole wie schwache Basen mit $\text{p}K$ -Werten ($= \log K_{3a}$) um 0, weil sie bei

$\text{pH} \sim 0$ ein mol Säure reversibel zu neutralisieren vermögen. Es braucht sich dabei nicht um eine einfache Protonierung des Triols zu handeln, da wir zunächst nicht wissen, ob beim Prozess 3a noch die Bindung von H_2O im Spiel ist. Über die Struktur des Zwischenproduktes **Z** wird erst später diskutiert. Vorläufig ist es lediglich wichtig festzuhalten, dass 3a in allen Fällen innerhalb von 1–3 Sek. praktisch ins Gleichgewicht kommt, denn die Halbwertszeiten mit denen der Prozess dem Gleichgewichtszustand entgegeneilt ($t_{1/2} = \ln 2/k_{3a}^{\text{obs}}$) betragen stets weniger als 0,7 Sek. und bei den Chelat-Triolen sogar weniger als 0,1 Sek.

2.2. *Reaktionsschritt (3b)*. Die Resultate für den zweiten Schritt der Öffnung der ersten μ -Hydroxobrücke (3) sind ebenfalls in Tabelle 1 zu finden und die Abhängigkeit der Konstanten k_{3b}^{obs} von der Wasserstoffionenkonzentration ist mit einem Beispiel in Fig. 3 illustriert. Im Gegensatz zu k_{3a}^{obs} nimmt die beobachtete Geschwindig-

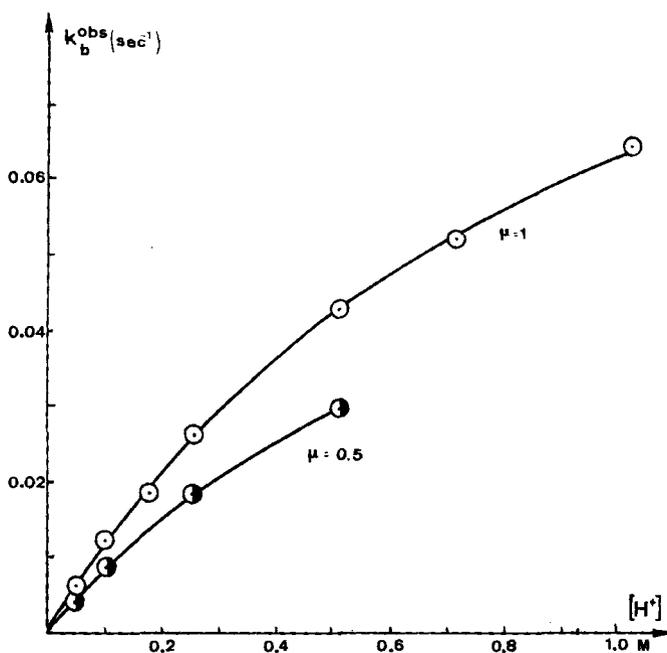


Fig. 3. Das experimentelle k_{3b}^{obs} als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration für Dien-Triol in Perchloratmedien $\mu = 1,0\text{M}$ und $0,5\text{M}$

keitskonstante für den Schritt b nicht linear zu mit $[\text{H}^+]$, vielmehr kann man die Ergebnisse durch Gleichung (7) wiedergeben:

$$k_{3b}^{\text{obs}} = \frac{a \cdot [\text{H}^+]}{1 + b \cdot [\text{H}^+]}. \quad (7)$$

Eine Beziehung dieser Art ist typisch für solche Fälle von Säurekatalyse, bei welchen die reaktive, durch Säure aus dem Substrat entstehende Form in einer wesentlichen und rasch sich immer wieder einstellenden Gleichgewichtskonzentration vorliegt. Der Gedanke ist naheliegend, dass es sich bei dieser reaktiven Form um das

Zwischenprodukt **Z** handelt, welches ja, wenigstens formal, ein Säureaddukt des Triols ist. Da wir den Reaktionsschritt b zu einem späteren Zeitpunkt untersuchen, nachdem das Vielfache der Halbwertzeit von (3a) verstrichen ist, hat sich das Gleichgewicht des ersten Schrittes praktisch eingestellt, so dass (3) folgendermassen geschrieben werden kann:



Die Summe der Konzentrationen von **T** und **Z** im Gleichgewichtsgemisch von (3a) wollen wir mit $[\mathbf{T}]'$ bezeichnen:

$$[\mathbf{T}]' = [\mathbf{T}] + [\mathbf{Z}] = [\mathbf{Z}] \frac{1 + [\mathbf{H}^+] \cdot K_{3a}}{[\mathbf{H}^+] \cdot K_{3a}}. \quad (8)$$

Im Verlauf von (3) geht also $[\mathbf{T}]'$ in $[\mathbf{D}]$ über und die optische Dichte zu Beginn des Schrittes (3b): $E_{\infty, a} = E_{o, b}$ entspricht ja auch der Lichtabsorption des Gleichgewichtsgemisches von **T** und **Z** mit $[\mathbf{T}]' = [\mathbf{T}]_o$. Natürlich ist die Geschwindigkeit, mit welcher das mit (8) definierte \mathbf{T}' in **D** übergeht, identisch mit derjenigen der Hydrolyse von **Z**. Die beiden Geschwindigkeitskonstanten seien mit k'_{3b} und k_{3b} bezeichnet, so dass gilt:

$$k'_{3b} \cdot [\mathbf{T}]' = k_{3b} \cdot [\mathbf{Z}]. \quad (9)$$

Das mit $[\mathbf{T}]'$ formulierte Geschwindigkeitsgesetz ist nämlich leichter zu integrieren (s. Abschnitt 5.2.). Erst nachher ersetzt man k'_{3b} durch k_{3b} , wobei Gleichung (10) erhalten wird.

$$k_{3b}^{\text{obs}} = \frac{k_{3b} \cdot K_{3a} \cdot [\mathbf{H}^+]}{1 + K_{3a} \cdot [\mathbf{H}^+]} + k_{-3b}. \quad (10)$$

In den stark sauren Lösungen die untersucht wurden, geht praktisch alles Triol in Diol über, so dass sich die Rückreaktion von (3), deren Geschwindigkeit identisch ist mit derjenigen von (3b), nicht auswirkt und k_{-3b} ist deshalb klein gegenüber dem dominanten ersten Glied in (10). Das macht die experimentell beobachtete pH-Abhängigkeit von k_{3b}^{obs} (Gl. 7) verständlich. Die Deutung ist auch quantitativ richtig, denn das empirische b in (7) ist numerisch identisch mit der Konstanten K_{3a} aus Tabelle 1. Gleichung (10) ist deshalb zur Berechnung von k_{3b} unter Verwendung der Basizitätskonstanten K_{3a} aus k_{3a}^{obs} benutzt worden. Die Resultate sind in Tabelle 4 zu finden. Zur Berechnung des pH-unabhängigen Gliedes k_{-3b} sind die experimentellen Daten zu wenig genau. Man findet lediglich, dass k_{-3b} nur etwa 1% von k_{3b}^{obs} ausmachen kann, was mit der Gleichgewichtskonstanten $[\mathbf{D}]/([\mathbf{H}^+] \cdot [\mathbf{T}])$ von etwa 100 übereinstimmt.

2.3. Die optischen Veränderungen im Verlauf von Reaktion (3). Mit den Geschwindigkeitskonstanten k_{3a}^{obs} und k_{3b}^{obs} kann man mit Gleichung (5) die optischen Dichten

Tabelle 2. Molare Extinktionskoeffizienten bei der Aufspaltung der Triole zu Diaquo-diolen bei $\lambda = 580 \text{ nm}$ und der ionalen Stärke $\mu = 1,0 \text{ M}$

Komplex	Medium	ϵ aus $E_{o, a}$	ϵ aus $E_{\infty, a} = E_{o, b}$	ϵ aus $E_{\infty, b}$
NH_3 -Triol	ClO_4^-	$60,6 \pm 3$	115 ± 6	128 ± 10
NH_3 -Triol	Cl^-	$60,6 \pm 3$	115 ± 6	151 ± 6
Dien-Triol	ClO_4^-	$57,6 \pm 3$	125 ± 6	155 ± 6
Dien-Triol	Cl^-	$57,6 \pm 3$	125 ± 6	201 ± 6

zur Zeit $t = 0$: $E_{0,a}$ und nach Erreichung des Gleichgewichtes von (3a) $E_{\infty,a} = E_{0,b}$, sowie von (3b) $E_{\infty,b}$ ausrechnen. Die erhaltenen Zahlen sind als molare Extinktionskoeffizienten – also dividiert durch die molare Konzentration des Komplexes sowie die Schichtdicke – in Tabelle 2 zu finden.

Die Zahlen sind in folgender Hinsicht bemerkenswert:

a) ϵ aus $E_{0,a}$ stimmt mit ϵ_{580} des Triols überein. Der Reaktion (3a) ist also keine während des Mischvorganges vor sich gehende, sehr rasche Protonierung vorgelagert.

b) Die Reaktion (3a) führt offenbar im Perchloratmedium und Chloridmedium zu demselben Zwischenprodukt **Z**.

c) Das im Perchloratmedium entstehende Diol ist hingegen nicht identisch mit demjenigen im Chloridmedium. In Gegenwart von Chlorid bildet sich also nicht nur Diaquodiol **VIII**, sondern auch Chloroquo-diol und eventuell sogar Dichlorodiol bei denen koordiniertes OH_2 in **VIII** durch Cl^- ersetzt ist.

2.4. *Spaltung zum Mononuklearen*. Unsere experimentellen Daten für die Geschwindigkeit der Aufspaltung des Diaquodiols **D** zum mononuklearen Triaquo-komplex **A** sind in Tabelle 3 enthalten. Dieser Prozess ist mit dem Ammoniak-Triol bereits von *Linhard & Siebert* [9] kinetisch untersucht worden, welche ein lineares Anwachsen der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung mit der Wasserstoffionenkonzentration feststellten. Diesen Befund können wir nicht bestätigen! Obschon unser Zahlenmaterial nicht sehr umfangreich ist, zeigt es deutlich, dass k_4^{obs} ($[\text{H}^+]$) keine lineare Funktion ist (Fig. 4). Die Analogie zu der pH-Abhängigkeit von k_{3b}^{obs} (Fig. 3), welche durch (7) beschrieben wird, ist auffallend. Dieselbe Gleichung kann auch für k_4^{obs} verwendet werden, wobei wir die empirischen Konstanten a und b diesmal mit α und β bezeichnen wollen, da die Ursache für die Gültigkeit dieser Beziehung beim Vorgang (4) eine ganz andere ist als bei (3b).

$$k_4^{\text{obs}} = \frac{\alpha \cdot [\text{H}^+]}{1 + \beta \cdot [\text{H}^+]} \quad (11)$$

Das Diol **D** kann schon wegen seiner höheren positiven Ladung nicht so stark basisch sein wie das Triol ($\text{p}K = \log K_{3a}$). Ferner, wenn sich D^{4+} in wässriger Lösung zu einem wesentlichen Ausmass protonieren liesse, müssten Lösungen des isolierten Diaquodiols mit starker Säure einen raschen Farbwechsel zeigen, was nicht der Fall ist. Weiter würde im untersuchten Aciditätsbereich die pH-Abhängigkeit von k_{3b}^{obs} nicht der Gleichung (7) gehorchen, wenn der Übergang des Zwischenproduktes **Z** in das Diol zu einem Gleichgewichtsgemisch von D^{4+} und HD^{5+} führen würde. Im Abschnitt 2.2. ist eindeutig gezeigt worden, dass beim Übergang von **Z** in **D** kein Proton im Spiel ist.

Auch die Hydrolyse der Diaquodiale **VIII** führt, genau wie diejenigen der Diole **I**, über ein entsprechendes Mono-ol **XII** als Zwischenprodukt, welches sich aber im Gegensatz zum Zwischenprodukt **Z** nie in wesentlicher Konzentration im Reaktionsgemisch anreichert. Das Mono-ol **XII** beeinflusst also die Lichtabsorption nicht.

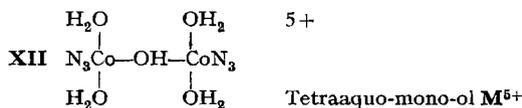


Tabelle 3. Experimentelle Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung bei der Säurespaltung der Diaquadiole (Reaktion 4). Ionale Stärke $\mu = 1,0 M$, 20°

Komplex	Medium	Acidität und beobachtete Konstante				Parameter der Gleichung (11)					
NH ₃ -Triol	Chlorid	$[H^+] =$	0,05	0,10	0,175	0,25	0,50	0,75	1,00	$\alpha = 2,25 \cdot 10^{-4}$	$\beta = 0,19$
		$k_4^{obs} \cdot 10^4 =$	0,11	0,20	0,40	0,50	0,94	1,43	1,93		
Dien-Triol	Perchlorat	$[H^+] =$	0,05	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	$\alpha = 1,2 \cdot 10^{-6}$	$\beta = 0,28$	
		$k_4^{obs} \cdot 10^6 =$	0,48	1,08	2,78	5,55	7,30	9,30			
Dien-Triol	Chlorid	$[H^+] =$	0,05	0,10	0,175	0,25	0,50	0,75	1,00	$\alpha = 1,9 \cdot 10^{-4}$	$\beta = 0,60$
		$k_4^{obs} \cdot 10^4 =$	0,09	0,20	0,31	0,45	0,73	0,94	1,24		

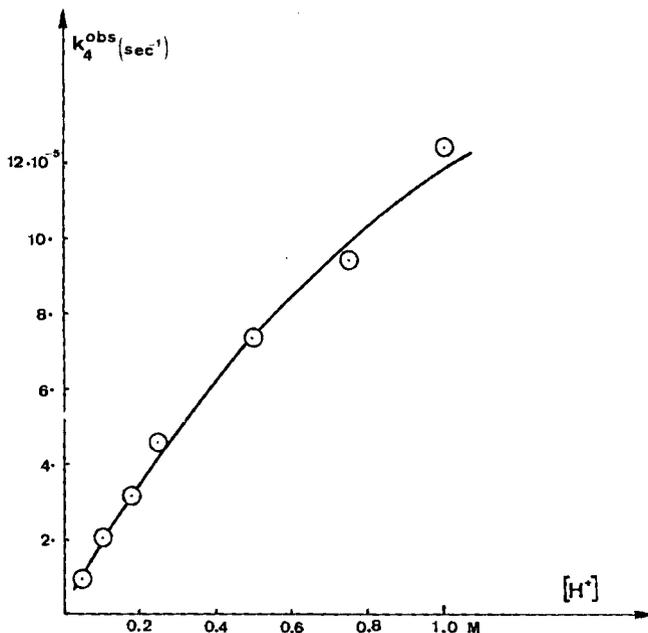
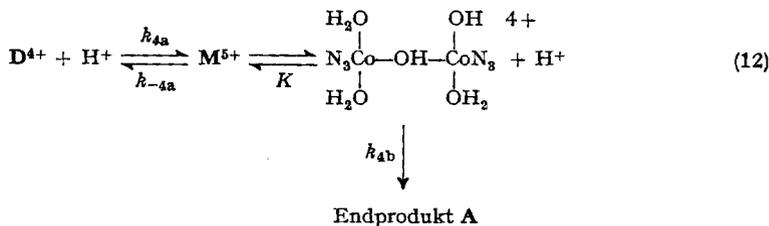


Fig. 4. Das experimentelle k_4^{obs} als Funktion der Wasserstoffionenkonzentration für Dien-Triol im Chloridmedium $\mu = 1,0\text{M}$

Wenn **D** direkt in das Mononukleare überginge, müsste k_4^{obs} , gemäss der Stöchiometrie von (4), quadratisch von $[\text{H}^+]$ abhängen. Zu der experimentell festgestellten Beziehung (11) kommen wir mit der Annahme, dass ein Deprotonierungsprodukt von **XII**, $\text{H}_{-1}\text{M}^{4+}$ besonders labil ist und geschwindigkeitsbestimmend zum Mononuklearen hydrolysiert, gemäss folgendem Mechanismus [1] [4]:



Wie angedeutet, soll das Gleichgewicht zwischen M^{5+} und $\text{H}_{-1}\text{M}^{4+}$ stets eingestellt bleiben:

$$\frac{[\text{M}]}{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_{-1}\text{M}]} = K \quad (13)$$

Weiter soll das Mono-ol im Verlauf von (4) in konstant bleibender Konzentration vorhanden sein, indem es mit derselben Geschwindigkeit entsteht und verschwindet (quasi-stationärer Zustand):

$$+ \frac{d[\text{M}]}{dt} = k_{4a} \cdot [\text{D}] \cdot [\text{H}^+] = - \frac{d[\text{M}]}{dt} = k_{-4a} \cdot [\text{M}] + k_{4b} \cdot [\text{H}_{-1}\text{M}]. \quad (14)$$

Wenn man in (14) mit Hilfe von (13) die Konzentration $[M]$ durch das Produkt $[H^+] \cdot [H_{-1}M] \cdot K$ ersetzt, kann man die Konzentration $[H_{-1}M]$ ausrechnen und in (15) einsetzen:

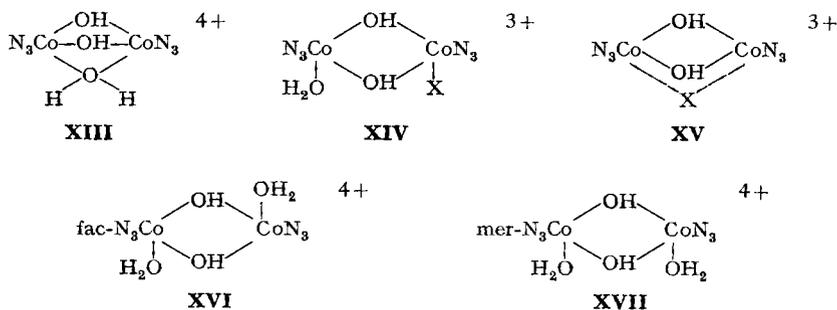
$$-\frac{d[D]}{dt} = k_4^{obs} \cdot [D] = k_{4b} \cdot (H_{-1}M) \quad (15)$$

wobei (16) resultiert:

$$k_4^{obs} = \frac{k_{4a} \cdot [H]}{1 + k_{-4a}/k_{4b} \cdot K \cdot [H]} \quad (16)$$

Im Abschnitt 2.3. ist erwähnt, dass im Chloridmedium das Produkt **D** ein Chlorodiol ist, in welchem koordiniertes OH_2 in **VIII** teilweise durch Cl^- ersetzt wurde. Analog hat auch das mononukleare Endprodukt der Säurespaltung eine andere optische Dichte, wenn Chlorid als Gegenion zu H^+ und Na^+ fungiert, d.h. dass $[N_3Co(OH_2)_2Cl]^{2+}$ oder sogar etwas Dichlorokomplex entsteht. So wie die Reaktion (3), ist auch (4) im Chloridmedium rascher als in Perchlorat. Insbesondere ist k_4^{obs} wesentlich grösser und man hat den Eindruck, dass nach der vollständigen Bildung des Mononuklearen langsam weiter OH_2 durch Cl^- ersetzt wird.

3. Diskussion. - Am meisten überrascht unser Befund, dass die einfache Öffnung der ersten der drei μ -OH-Brücken im Triol (Reaktion 3) in zwei Schritten abläuft. Das Zwischenprodukt **Z** hat die Zusammensetzung eines Säureadduktes des Triols, wobei das Ausmass der Hydratisierung unbekannt ist. Diol und **Z** haben also dieselbe Ladung und können sich in der Zusammensetzung höchstens durch verschiedenen Wassergehalt voneinander unterscheiden, denn beim Reaktionsschritt (3b) ist kein Proton mehr im Spiel. Es bestehen also die beiden Möglichkeiten, dass sich die μ -OH-Brücke erst im zweiten oder schon im ersten Schritt von (3) öffnet. Im ersten Fall wäre **Z** das einfache Protonierungsprodukt **XIII** des Triols. Im zweiten Fall müsste **Z** bereits ein Diol von der Struktur **VIII** sein und der Reaktionsschritt (3b) wäre entweder eine Substitution der Aquoliganden des Diols durch Anionen **X**-des Inertelektrolyten zu **XIV** oder **XV**, oder eine Isomerisierung zu **XVI** bzw. **XVII**. Die Bezeichnung facial und meridional beziehen sich dabei auf die Anordnung der drei koordinierten N.

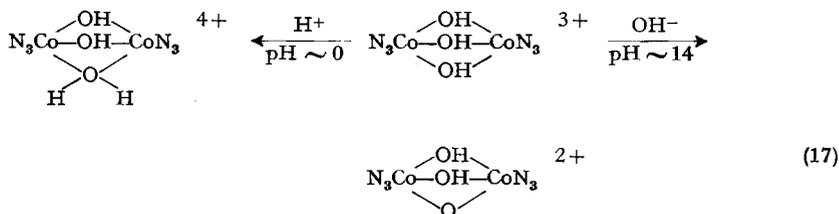


Die denkbare Möglichkeit, dass die erste μ -OH-Brücke des Triols sich schon im ersten Schritt (3a) öffnet, ist nun aber durch folgende Überlegung auszuschliessen: Eine Substitution von H_2O im Diaquodiol **VIII** durch Anionen des Inertelektrolyten

ist in einem Perchloratmedium höchst unwahrscheinlich¹⁾. Im Chloridmedium entsteht ohne Zweifel ein Chlorodiol, wie man an der anderen Farbe der Lösung erkennt, nachdem Reaktion (3) ins Gleichgewicht gekommen ist und Reaktion (4) noch nicht in wesentlichem Ausmass eingesetzt hat (siehe Tabelle 2). Die Kinetik ist aber im Chloridmedium nicht prinzipiell anders als im Perchloratmedium. In beiden Medien findet man, dass (3) über ein Zwischenprodukt abläuft, das offenbar (siehe opt. Dichte $E_{\infty,a} = E_{\infty,b}$ in Tab. 2) in beiden Medien identisch ist. Auszuschliessen ist auch eine Isomerisierung im Verlauf von (3b), denn eine solche zu **XVI** oder **XVII** kann ausgehend vom Tach-Triol überhaupt nicht stattfinden. Tach-Triol verhält sich aber bei der Säurespaltung nicht anders als NH_3 -Triol und Dien-Triol.

Damit kommen wir zum Schluss, dass der Reaktionsschritt (3a) eine einfache Protonierung des Triols sein muss zum Zwischenprodukt **Z** der Struktur **XIII**. Damit stimmt auch die Beobachtung überein, dass beim Mischen der Lösungen von Triol und starker Säure, die optische Dichte sich nicht augenblicklich verändert (siehe Tab. 2), wie es sein müsste, wenn vor dem Prozess (3a) eine sehr rasche Protonierung stattfände. Erst während des Vorganges (3a) kann man optische Änderungen wahrnehmen.

Mit der Bildung von **XIII** ist erstmals ein μ -Aquo-komplex nachgewiesen worden. Wie erwartet, handelt es sich um eine sehr reaktionsfähige Spezies, denn die μ -Aquo-Brücke hat nur eine Lebensdauer von wenigen Sekunden ($t_{1/2} = \ln 2/k_{3b}$). Nicht besonders erstaunlich ist auch, dass die μ -OH-Gruppe etwa die Basizität entsprechend einem $\text{p}K$ -Wert um Null hat (siehe $\text{p}K_{3a}$, Tab. 4), wenn man bedenkt, dass die Koordination eines ersten Co(III) an OH^- (z. B. im $(\text{NH}_3)_5\text{CoOH}^{2+}$) dessen Basizität etwa um den Faktor 10^9 erniedrigt und die Koordination eines zweiten Co(III) einen kleineren Effekt haben wird, so dass der beobachtete Faktor 10^5 durchaus vernünftig ist. Wie in einem späteren Artikel gezeigt werden soll, kann man eine der μ -Hydroxo-Brücken im Triol auch deprotonieren [16], wozu aber sehr alkalische Lösungen notwendig sind. Protonierung und Deprotonierung ergänzen sich dann zu folgendem Schema:



Dass der Unterschied in der Protonaktivität für die Addition und Subtraktion eines Protons am gleichen Sauerstoffatom beim μ -OH und H_2O etwa gleich gross ist, in beiden Fällen etwa 14 Zehnerpotenzen, erstaunt ebenfalls nicht.

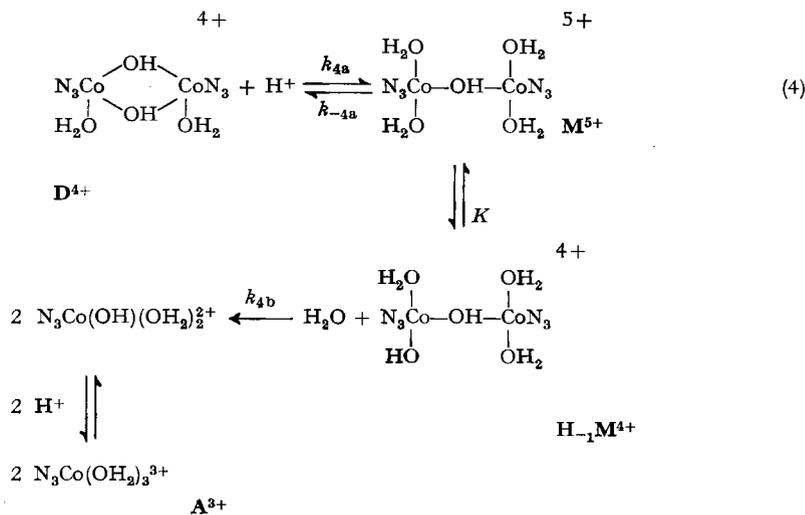
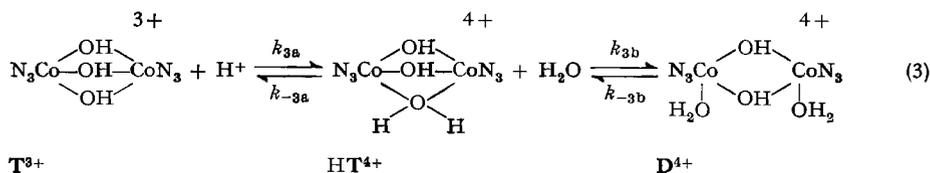
Ganz unerwartet ist hingegen der Befund, dass die Protonübertragung vom wässrigen Oxoniumion auf eines der μ -OH des Triols nur eine Geschwindigkeitskonstante von 3 bis $300 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ hat (siehe k_{3a} der Tab. 4) also um den Faktor von 10^7 bis 10^8 langsamer ist als es exergonische Protontransferprozesse üblicherweise sind.

¹⁾ Sykes [15] glaubt Hinweise auf die Bildung von Perchloratokomplexen bei der Aufspaltung von **V** gefunden zu haben, aber erst in sehr konzentrierter Perchlorsäure.

Zwar gibt es zahlreiche Beispiele von Protonübertragungen die nicht diffusionskontrolliert sind, z.B. treten Protonen intramolekularer Wasserstoffbrücken oft wesentlich langsamer auf eine zugefügte Base über. Die Langsamkeit der beobachteten Reaktion (3a) ist jedoch ganz ausserordentlich für eine Protonierung. Sie muss mit der besonderen Struktur der Solvathülle in der Umgebung der drei μ -Hydroxobridgen zusammenhängen. Man kann sich etwa vorstellen, dass deren O–H-Bindungen nach aussen gerichtet sind und die einsamen Elektronenpaare an den Sauerstoffen nach innen zeigen, gegen den Raum zwischen den zwei Co(III)-Zentren, wo die positive Feldstärke enorme Werte annehmen muss. Diese einsamen Elektronenpaare wären also nicht über Wasserstoffbrücken mit H_2O -Molekeln des Lösungsmittels verknüpft und würden zunächst nicht zur Verfügung eines herandiffundierenden Protons stehen. Vielmehr müsste man die μ -OH-Gruppen vorerst umdrehen um sie protonieren zu können. Dass Protolyseprozesse an der zentralen Gruppe $\geq Co(OH)_3 Co \leq$ tatsächlich kinetisch gehemmt sind, kommt auch darin zum Ausdruck, dass der Ersatz der μ -OH-Protonen durch Deuteronen in schwerem Wasser langsam verläuft [16].

Analog werden auch einsame Elektronenpaare am Stickstoffatom von tertiären Aminogruppen äusserst langsam protoniert, wenn sie nicht über Wasserstoffbrücken mit dem H_2O des Lösungsmittels verknüpft sind, wie erst kürzlich mit den sog. Kryptaten [17] gezeigt worden ist.

Als Schlussresultat dieser Studie können wir folgenden Mechanismus für die Säurespaltung der Triole angeben:



Die angegebenen Strukturformeln für **D**, **M** und **A** gelten für ein Medium, das keine koordinationsfähigen Anionen enthält, wie Perchlorat. In Gegenwart von grösseren Mengen von Chlorid, ist koordiniertes H_2O im Diol, im Mono-ol und seinem Deprotonierungsprodukt, sowie im mononuklearen Endprodukt, wenigstens teilweise durch Cl^- ersetzt.

Die Tabelle 4 enthält die bei den untersuchten drei Triolen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten, sowohl im Perchlorat- als auch im Chloridmedium von je der ionalen Stärke 0,5 M und 1 M. Da das Mono-ol M^{5+} bzw. sein Deprotonierungsprodukt im Verlauf von (4) nie in solchen Mengen auftreten, dass die optische Dichte beeinflusst wird, kann nur eine Kombination von K mit k_{-3a} und k_{4b} experimentell gemessen werden, also die Parameter α und β der Gleichung (11) (Tab. 4, Kolonne 9).

Inbezug auf die Protonierung (3a) fällt auf, dass die Geschwindigkeit in der Serie NH_3 -Triol, Dien-Triol, Tach-Triol um den Faktor von fast 100 zunimmt, während die Geschwindigkeit der Rückreaktion (k_{-3a}) bei den Chelattriolen nur etwa 10mal so gross ist wie beim Ammoniaktriol. Die Basizität (pK_{3a}) ist deshalb beim NH_3 - und Dien-Triol etwa gleich, beim Tach-Triol aber deutlich grösser. Der Einfluss der ionalen Stärke ist unregelmässig und spezifisch vom Anion abhängig, obschon im Perchlorat- und Chloridmedium dasselbe HT^{4+} entsteht, wie die optischen Dichten zeigen. Die Bildung von Ionenpaaren mit T^{3+} als auch mit HT^{4+} dürfte dabei ausschlaggebend sein.

Die Öffnung der μ -Aquo-Brücke ($HT^{4+} \rightarrow D^{4+}$) ist mit keiner Ladungsänderung verbunden, so dass man begreift, dass k_{3b} eher weniger vom ionalen Medium abhängt als k_{3a} . Bei den hohen Aciditäten, welche man anwenden muss um die Säurespaltung studieren zu können, ist die Rückreaktion unbedeutend und der Term k_{-3b} so klein, dass er wegen der unvermeidlichen Messfehler für k_{3b}^{obs} nicht mit (10) erhalten werden kann. Hingegen ist es möglich, aus der Gleichgewichtskonstante von (3), welche direkt optisch bestimmbar ist [9] [13], Auskunft über die Geschwindigkeit der Rückreaktion $D^{4+} \rightarrow HT^{4+}$ zu erhalten.

Eine Kombination dieses K_3 mit K_{3a} ergibt:

$$K_{3b} = \frac{[D]}{[HT]} = \frac{K_3}{K_{3a}} = k_{3b}/k_{-3b} \quad (18)$$

Im Falle von Dien-Triol ist K_3 im Perchloratmedium ($\mu = 1 M$) bestimmt worden [16] und führte zu folgenden Resultaten: $K_3 = 295$; $K_{3a} = 1,07$; $K_{3b} = 277$; $k_{-3b} = 4,3 \cdot 10^{-4}$. Bemerkenswert ist, dass das Gleichgewicht $HT^{4+} \rightleftharpoons D^{4+}$ mit $\Delta G = -3,3$ kcal/mol nicht extrem rechts liegt.

Die eingangs gestellte Frage, warum sich eine der drei μ -OH-Brücken im Triol so besonders leicht öffnet, d. h. warum Reaktion (3) so rasch ist, kann folgendermassen beantwortet werden. Erstens ist die Triolgruppe von bemerkenswerter Basizität, sodass sie sich sogar im Aciditätsbereich des Wassers protonieren lässt. Zweitens bestehen innerhalb der Triolgruppe grosse Spannungen, wie ein Modell eindrücklich offenbart. Valenzwinkel und Bindungslängen weichen stark von der Norm ab [18]. Weil sich bei (3b) erhebliche Spannungen lösen und dabei ein Ligandatome äusserst schwacher Nukleophile (O in $OH_2-\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}}-$) durch ein wesentlich nukleophileres (H_2O)

Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten gültig für 20°

Komplex	Medium	k_{3a} ($s^{-1} M^{-1}$)	k_{-3a} (s^{-1})	ρK_{3a}	k_{3b} (s^{-1})	k_{-3b} (s^{-1})	k_{4a} ($s^{-1} M^{-1}$)	$K \cdot \frac{k_{-4a}}{k_{4b}}$ (M^{-1})
NH ₃ -Triol	$\mu = 0,5$ (ClO ₄ ⁻)	2,8	0,9	0,5	0,075	-	-	-
	$\mu = 1,0$ (ClO ₄ ⁻)	3,0	1,1	0,4	0,094	-	$3,89 \cdot 10^{-5}$	0,416 [9]
	$\mu = 0,5$ (Cl ⁻)	5,4	0,9	0,8	0,11	-	-	-
	$\mu = 1,0$ (Cl ⁻)	8,2	1,3	0,8	0,15	$\sim 0,02$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	0,19
Dien-Triol	$\mu = 0,5$ (ClO ₄ ⁻)	9,8	8,5	0,1	0,081	-	-	-
	$\mu = 1,0$ (ClO ₄ ⁻)	11,4	10,7	0,0	0,119	$\sim 0,0004$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,28
	$\mu = 0,5$ (Cl ⁻)	14,7	8,5	0,2	0,18	-	-	-
	$\mu = 1,0$ (Cl ⁻)	20,0	10,2	0,3	0,27	-	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,60
Tach-Triol	$\mu = 0,5$ (ClO ₄ ⁻)	227	7,5	1,5	0,13	-	-	-
	$\mu = 1,0$ (ClO ₄ ⁻)	260	12,5	1,3	0,14	$\sim 0,04$	-	-

substituiert wird, ist der Ligandaustausch $\text{HT}^{4+} \rightarrow \text{D}^{4+}$ gegenüber anderen Substitutionen am Co(III) so ungewöhnlich rasch.

Die endgültige Hydrolyse (4) zum Mononuklearen soll im Zusammenhang mit den analogen Vorgängen (1) und (3) besprochen werden. Die denkbar einfachste Spaltung eines dinuklearen μ -Hydroxokomplexes ist diejenige vom Mono-ol **IV**, die nach dem einfachen Gesetz (19) verläuft [6].

$$k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{H}} \cdot [\text{H}^+]. \quad (19)$$

Die beiden Konstanten k_{H} und k_0 sind numerisch fast gleich gross (bei 20°C : $k_{\text{H}} = 2,69 \cdot 10^{-3} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$; $k_0 = 2,24 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$). Das Mono-ol hydrolysiert sich also schon in neutraler Lösung mit erheblicher Geschwindigkeit ($t_{1/2} = 5 \text{Min.}$) zu einem Gemisch von Pentamminaquo- und Pentamminhydroxo-Komplex. Durch Säurezusatz findet nur etwa eine Verdoppelung der Geschwindigkeit statt. Ohne Zweifel liegt das Gleichgewicht extrem auf der Seite der Hydrolyseprodukte. Ebenso einfach ist die Spaltung (2), bei der ebenfalls keine Zwischenprodukte auftreten, da das dinukleare Kation μ -Amido-bis[tetrammin-aquo-kobalt(III)] **VI** beständig ist. Auch die Hydrolyse (2) gehorcht der Gleichung (19), aber es ist bemerkenswert, dass sowohl k_{H} als auch k_0 etwa 10mal kleiner sind [19] als beim Mono-ol **IV**.

Das Geschwindigkeitsgesetz der Hydrolyse der Dirole (Reaktion 1) ist komplizierter, indem die pH-Abhängigkeit im wesentlichen durch (11) beschrieben wird [1]. Wenn weniger stark saure Lösungen untersucht werden, kann man bemerken, dass noch ein Reaktionsweg besteht, der ohne Angriff des Protons erfolgt, so dass wir (20) erhalten [4]:

$$k_{\text{obs}} = k_0 + \frac{\alpha \cdot [\text{H}^+]}{1 + \beta \cdot [\text{H}^+]}. \quad (20)$$

Bei höheren pH-Werten ($\beta \cdot [\text{H}^+] \ll 1$) geht (20) wieder in (19) über [2].

Das wesentlich andere kinetische Verhalten der Dirole **I** im Vergleich zu den Mono-olen wie **IV** ist darauf zurückzuführen, dass sich diesmal das Zwischenprodukt **II** bildet und dass dieses als Diaquomono-ol deprotonierbar ist. Im Gegensatz zum Liganden OH_2 , wirkt OH^- stark labilisierend auf Co(III) [20], sodass das mononukleare Endprodukt der Reaktion (1) im wesentlichen über das Deprotonierungsprodukt von **II** entsteht, was zu der beobachteten pH-Abhängigkeit (20) führt (analog den Ausführungen im Abschnitt 2.4.). Die vierfach geladenen Diolionen **I** sind sicher viel weniger basisch als die dreifach geladenen Triole **VII**, also werden sie selbst bei pH 0 nicht in so wesentlichem Ausmass protoniert, dass die optische Dichte dadurch beeinflusst würde. Eine zu (3a) analoge, rasche Vorreaktion ist bei der Spaltung (1) also nicht zu erwarten und schon aus diesem Grund wird (1) langsamer sein als (3), insbesondere aber deshalb, weil das System der zwei Diolbrücken weniger gespannt ist als das System der drei Triolbrücken, was die kleineren Abweichungen von Bindungswinkeln und Atomabständen [21] vom Normalwert bezeugen. Beim Ammoniak-Diol (**I** mit $(\text{NH}_3)_4 = \text{N}_4$) findet man für (1) bei pH = 0 im Perchloratmedium (20°): $k_{\text{obs}} \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$ und da der Prozess über das deprotonierte **II** abläuft (Gültigkeit von Gesetz 20), dieser Weg also schneller sein muss als die Hydrolyse von **II** selbst und dieses Mono-ol mit **IV** (bei pH = 0: $k_{\text{obs}} \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$) verglichen werden kann, erkennt man, dass die Halbwertszeit für die Entstehung des Zwischenproduktes aus dem Edukt mindestens 10mal grösser ist als die Halbwerts-

zeit mit der es weiterreagiert. Das macht es begreiflich, dass sich das Mono-ol **II** im Verlauf von (1) nicht stark anreichern kann. Die Chancen es zu beobachten, werden mit zunehmender Acidität grösser, weil wir damit die Konzentration der labilen deprotonierten Form von **II** erniedrigen. In der Tat gibt es diesbezügliche Beobachtungen ([4], Fig. 5) und sobald das Zwischenprodukt in wesentlicher Konzentration aufzutreten beginnt, muss auch die pH-Abhängigkeit der Kinetik komplizierter werden [3].

Die Spaltung des Diaquo-diols **VIII** (Abschnitt 2.4.), welches als Zwischenprodukt der Säurehydrolyse der Triole auftritt und so langlebig ist, dass es sogar isoliert werden kann, ist nun leicht zu verstehen. Es verhält sich ähnlich wie das Diol **I**, aber von den beiden Gliedern der Gleichung (20) wurde nur das zweite beobachtet (Gleichungen (16)). Das ist nicht verwunderlich, denn auch ausgehend von **I** (Reaktion 1) kann k_0 nur bestimmt werden in Lösungen geringerer Acidität, also wenn das zweite Glied in (20) nicht allzu dominant ist. Die Hydrolyse (4) kann aber oberhalb pH 2 überhaupt nicht mehr studiert werden, weil sich das Diaquo-diol **VIII** dabei wieder in das Triol zurückverwandelt (Gleichgewichtskonstante von (3) ist etwa 10^2). Das zweite Zwischenprodukt bei der Säurespaltung der Triole, das Tetraaquo-mono-ol M^{5+} (s. *Schema S. 16*) reicht sich offenbar nie in wesentlichen Mengen an. Zweifellos sind die Chancen hierfür geringer als für das Diaquo-mono-ol **II**, für dessen Auftreten wenigstens einige Phänomene sprechen. Erstens muss das Tetraaquo-mono-ol acider sein als das Diaquo-mono-ol, so dass sich die labilen deprotonierten Formen in grösserer Konzentration bilden, was bedeutet, dass die Halbwertszeit mit der es hydrolysiert kleiner ist. Zweitens ist die Halbwertszeit, mit welcher es aus dem Diaquo-diol D^{4+} entsteht, grösser. Man beachte, dass k_4^{obs} bei pH = 0 (NH_3 -Triol) etwa $3 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ beträgt (Tab. 4), aber für Reaktion (1) etwa $4 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ [1]. Das Hexammin-diaquo-diol **VIII** wird also beträchtlich langsamer aufgespalten als das Octammin-diol **I**. Es ist aber nicht nur kinetisch stabiler, sondern auch thermodynamisch [13]. Ohne Zweifel üben die beiden Aquoliganden in **VIII** eine erhebliche stabilisierende Wirkung aus. Aquoliganden tun dies aber nur, wenn sie sich in *cis*-Stellung befinden zu beiden μ -OH-Brücken und deshalb ist angenommen worden, dass in **VIII** die beiden koordinierten H_2O über eine dritte Wassermolekel durch Wasserstoffbindungen verknüpft seien [13]. Auch andere Überlegungen machen es verständlich, dass das Diol **VIII** langsamer reagiert als das Diol **I**, denn das Ligandatomen N (aliphatisch) wirkt auch bei anderen metallischen Zentralatomen labilisierender als OH_2 [22].

4. Experimentelles. – Die Ergebnisse der Tabellen 1, 2 und 3 wurden aus den optischen, bei der Wellenlänge 580 nm gemessenen Dichten E erhalten. Die Veränderungen von E sind bei dieser Wellenlänge besonders günstig, da im Verlauf der Prozesse (3a) und (3b) eine starke Zunahme und im Verlauf von (4) eine Abnahme der Extinktion stattfindet. Es sind aber auch mehrere Mess-Serien bei der Wellenlänge 372 nm durchgeführt worden, wo die optische Dichte im Verlauf aller drei Folgereaktionen absinkt, nur wenig bei den zwei ersten, aber relativ stark bei Reaktion (4). Innerhalb der Fehlergrenzen – die bei 372 nm etwas weiter auseinander liegen – wurden bei beiden Wellenlängen dieselben Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung k_{3a}^{obs} , k_{3b}^{obs} und k_4^{obs} erhalten.

Für die rasche Reaktion (3) wurde eine «stopped-flow»-Apparatur der Firma *Durrum*²⁾ verwendet (Fig. 5). Bei der langsamen Reaktion (4) sind die Extinktionswerte mit dem Spektralphotometer *Beckman DB-GT* gemessen worden.

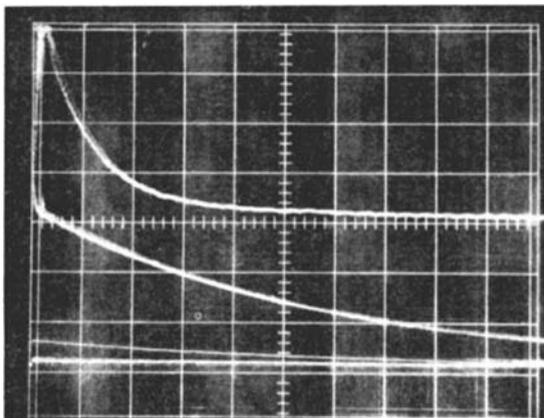


Fig. 5. Die Säurespaltung von Tach-Triol in 0,1 M HClO₄ (μ = 0,5 M)

Registriert wird die Transmission als Funktion der Zeit, wobei der Achsenabschnitt oben 0,5 s und unten 20 s beträgt. Die obere Kurve entspricht dem Reaktionsschritt 3a, der unten nochmals als nahezu senkrechter Abfall zu sehen ist, während der weitere Kurvenverlauf, dessen Fortsetzung die unterste Linie wiedergibt, den Reaktionsschritt 3b anzeigt.

5. Geschwindigkeitsgesetze. – 5.1. Für die Reaktion (3a) hat man (21) zu integrieren, wobei [T]₀ die Totalkonzentration des Triols bedeutet und die Konzentration [H⁺] als Konstante behandelt werden kann:

$$\frac{d[T]}{dt} = -k_{3a} \cdot [H] \cdot [T] + k_{-3a} \cdot [Z] = (k_{3a} \cdot [H] + k_{-3a}) \cdot [T] - k_{-3a} \cdot [T]_0 \quad (21)$$

$$\longrightarrow \ln \frac{k_{3a} \cdot [H] \cdot [T]_0}{(k_{3a} \cdot [H] + k_{-3a}) \cdot [T] - k_{-3a} \cdot [T]_0} = (k_{3a} \cdot [H] + k_{-3a}) \cdot t \quad (22)$$

Der Ausdruck (22) strebt gegen unendlich, was zu (23) für den Gleichgewichtszustand (t → ∞) führt:

$$(k_{3a} \cdot [H^+] + k_{-3a}) \cdot [T]_\infty - k_{-3a} \cdot [T]_0 = 0 \quad (23)$$

Gleichung (23) ist auch aus dem Massenwirkungsgesetz: [Z]_∞ = K_{3a} · [H⁺] · [T]_∞ herleitbar, mit der Gleichgewichtskonstanten K_{3a} = k_{3a}/k_{-3a} und [Z]_∞ = [HT]_∞ = [T]₀ - [T]_∞. Mit Hilfe dieser Beziehungen findet man, dass (22) identisch ist mit (24):

$$\ln \frac{[T]_0 - [T]_\infty}{[T] - [T]_\infty} = (k_{3a} \cdot [H] + k_{-3a}) \cdot t \quad (24)$$

Schliesslich kann man die Konzentrationen in (24) mit Hilfe von (25) substituieren, was zu (26) führt. In (25) sind l die Dicke der durchstrahlten Lösungsschicht und die ε-Werte die molaren Extinktionskoeffizienten der als Index vermerkten Spezies.

$$\left. \begin{aligned} E_{0,a} &= l \cdot \epsilon_T \cdot [T]_0 \\ E_{\infty,a} &= l \cdot (\epsilon_T \cdot [T]_\infty + \epsilon_Z \cdot [Z]_\infty) \\ E &= l \cdot (\epsilon_T \cdot [T]_\infty + \epsilon_Z \cdot ([T]_0 - [T]_\infty)) \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

$$\frac{[T]_0 - [T]_\infty}{[T] - [T]_\infty} = \frac{E_{0,a} - E_{\infty,a}}{E - E_{\infty,a}} \quad (26)$$

Eine Kombination von (24) und (26) führt zu den Gleichungen (5) und (6) des Abschnittes 2.

²⁾ Sykes et al. ([8], Fig. 2) beobachteten mit ihrem Durrum-Gerät ein unerklärliches Ansteigen und Abfallen der optischen Dichte (635 nm) als farblose konzentrierte Lösungen von Mineralsäure mit Wasser gemischt wurden. Mit unserer Apparatur konnten wir keine derartigen Effekte beobachten.

5.2. Wir gehen von der im Abschnitt 2.2. gemachten Annahme aus, dass in den späteren Stadien der Reaktion (3) das Gleichgewicht zwischen dem Triol und seinem Protonierungsprodukt **Z** eingestellt ist und somit das Konzentrationsverhältnis von **T** und **Z** konstant bleibt, weil sich $[H^+]$ nicht ändert. Wenn wir mit $[T]'$ nach Gleichung (8) die Summe $([T] + [Z])$ bezeichnen, ist die Geschwindigkeit von Reaktion (3b) folgendermassen zu formulieren:

$$-\frac{d[T]'}{dt} = k'_{3b} \cdot [T]' - k_{-3b} \cdot [D] = (k'_{3b} + k_{-3b}) \cdot [T]' - k_{-3b} \cdot [T]'_0 \quad (27)$$

Die Integration führt zu (28), aus der (29) erhalten wird, mit $[T]'_0$ und $[T]'_\infty$ als Anfangs- und Gleichgewichtswerte von $[T]'$:

$$\ln \frac{k'_{3b} \cdot [T]'_0}{(k'_{3b} + k_{-3b}) \cdot [T]' - k_{-3b} \cdot [T]'_0} = (k'_{3b} + k_{-3b}) \cdot t \quad (28)$$

$$\longrightarrow \ln \frac{[T]'_0 - [T]'_\infty}{[T]' - [T]'_\infty} = (k'_{3b} + k_{-3b}) \cdot t \quad (29)$$

Die optischen Dichten sind durch (30) definiert:

$$\begin{aligned} E_{0,b} &= l \cdot \epsilon_{T'} \cdot [T]'_0 \\ E_{\infty,b} &= l \cdot (\epsilon_{T'} \cdot [T]'_\infty + \epsilon_D \cdot [D]_\infty) \\ E &= l \cdot (\epsilon_{T'} \cdot [T]' + \epsilon_D \cdot ([T]'_0 - [T]')) \end{aligned} \quad (30)$$

wobei $\epsilon_{T'}$, mit den in (25) eingeführten molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_T und ϵ_Z folgendermassen zusammenhängt:

$$\epsilon_{T'} = \frac{\epsilon_T + \epsilon_Z \cdot [H] \cdot K_{3a}}{1 + [H] \cdot K_{3a}} \quad (31)$$

Mit Hilfe von (30) erhält man aus (29):

$$\ln \left(\frac{E_{0,b} - E_{\infty,b}}{E - E_{\infty,b}} \right) = k_{3b}^{obs} \cdot t = (k'_{3b} + k_{-3b}) \cdot t \quad (32)$$

Eine Kombination von (8) und (9) liefert:

$$k_{3b} = \frac{[H] \cdot K_{3a}}{1 + [H] \cdot K_{3a}} \cdot k'_{3b} \quad (33)$$

und wenn man (33) in bezug auf (32) berücksichtigt, entsteht Gleichung (10) im Text des Abschnittes 2.2.

5.3. Die gegenüber (3) viel langsamere Reaktion (4) kann separat untersucht werden. In Gleichung (5) verwendet man dabei die optische Dichte des Diols **D** für E_0 und diejenige des mononuklearen Aquokomplexes **A** für E_∞ .

Der eine von uns (H.C.K.) dankt der Facultad de Ingenieria, Universidad de Carabobo, Venezuela, für ein Stipendium, das ihm den Aufenthalt an der ETH Zürich ermöglichte. Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Mittel, für die Anschaffung der «stopped-flow»-Apparatur (Projekt Nr. 2.86.69). Ammoniak-Triol, Dien-Triol und Tach-Triol wurden uns von Dr. O. Siroky überlassen, wofür auch hier bestens gedankt sei.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. B. Hoffman & H. Taube, Inorg. Chemistry 7, 903 (1968).
- [2] S. E. Rasmussen & J. Bjerrum, Acta chem. Scand., 9, 735 (1955).
- [3] A. A. El-Awady & Z. Z. Hugus, Inorg. Chemistry 10, 1415 (1971).
- [4] M. M. De Maine & J. B. Hunt, Inorg. Chemistry 10, 2106 (1971).
- [5] H. Siebert & H. Feuerhake, Chem. Ber. 102, 2951 (1969).

