

Kinetik der Redoxreaktion von Eisen(III) mit Ferrocen in verschiedenen EPD-Lösungsmitteln

Kinetische Untersuchungen in nichtwäßrigen Systemen
mit Hilfe des Temperatursprungverfahrens, 4. Mitt.**

Von

R. Schmid und V. Gutmann*

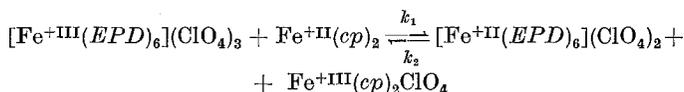
Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien,
Österreich

Mit 4 Abbildungen

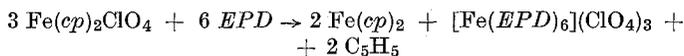
(Eingegangen am 14. Dezember 1972)

*Kinetics of the Redox Reaction of Iron(III) with Ferrocene in
various EPD-Solvents*

The kinetics of the reaction

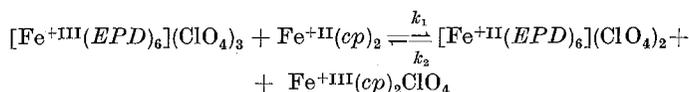


has been studied in nitromethane, acetonitrile, trimethyl phosphate, dimethylformamide, diethylformamide, dimethylacetamide and dimethylsulphoxide solution by the temperature-jump technique. For the reaction between Fe(III) and Fe(cp)₂ in solvents of high *DN* an inner-sphere mechanism with transfer of cyclopentadienide groups is suggested. The rate constants *k*₁ and *k*₂ in *DMF*, *DEF*, *DMA*, and *DMSO* are given. They decrease with increasing *DN*. The rate constant of the reaction



increases with increasing *DN* of the *EPD*.

Mit Hilfe des Temperatursprung-Relaxationsverfahrens wurde die Kinetik der Reaktion

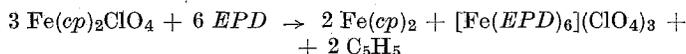


in den Lösungsmitteln Nitromethan (*NM*), Acetonitril (*AN*), Trimethylphosphat (*TMP*), Dimethylformamid (*DMF*), Di-

* Herrn Prof. Dr. Friedrich Hecht zum 70. Geburtstag gewidmet.

** 3. Mitt.: V. Gutmann und R. Schmid, Mh. Chem. 102, 1217 (1971).

äthylformamid (*DÄF*), Dimethylacetamid (*DMA*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) untersucht. Für die Reaktion von Fe(III) mit Fe(*cp*)₂ wird in Lösungsmitteln hoher *DN* ein Inner-Sphere-Mechanismus mit Übertragung von Cyclopentadienid-Ionen angenommen. In *DMF*, *DÄF*, *DMA* und *DMSO* werden die Geschwindigkeitskonstanten *k*₁ und *k*₂ mit steigender *DN* des *EPD* kleiner. Mit steigender *DN* des *EPD* nimmt die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



zu.

Einleitung

Redoxvorgänge sind durch Elektronendonator(*ED*)—Elektronenakzeptor(*EA*)-Wechselwirkung bestimmte Reaktionen, deren Gesamtbild durch Elektronenpaarakzeptor(*EPA*)—Elektronenpaardonor(*EPD*)-Wechselwirkung mitgestaltet wird¹. Die Bedeutung koordinationschemischer Effekte für die Kinetik von Redoxreaktionen von Metallkomplexen geht schon daraus hervor, daß die Reduktionsgeschwindigkeit stärker von der Natur der Liganden abhängt, als man auf Grund elektrostatischer Berechnungen erwarten sollte². Es ist bekannt, daß das Redoxverhalten eines Systems von den unterschiedlichen Bindungsstärken der Liganden in der oxidierten und reduzierten Form entscheidend beeinflusst wird¹. Mit wachsender Bindungsstärke der Liganden wird die Reduktionsgeschwindigkeit von Metallkomplexen abnehmen³. Hingegen dürften gefundene Beziehungen zwischen Ligandenfeldstärke^{4, 5} und Reduktionsgeschwindigkeit eher zufälliger Natur sein^{3, 6, 7}.

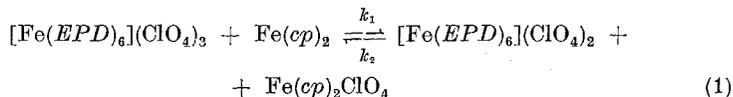
In nichtwäßrigen Lösungen stehen keine Daten über Bindungsstärken zu Verfügung. Beim Studium von Substitutionsreaktionen von Metallkomplexen hat sich die Anwendbarkeit der Donizität *DN* als experimentell leicht zugängliche Moleküleigenschaft, die in vielen Fällen ein Maß für die Bindungsstärke darstellt, als nützlich erwiesen^{8, 9}. Während die relativen Donorstärken einer Reihe von Anionenliganden nur qualitativ bekannt sind¹⁰, stehen die Donizitäten einer Reihe von *EPD*-Lösungsmitteln zur Verfügung¹.

Die Schwierigkeit, Redoxreaktionen in aprotischen Lösungen zu untersuchen, besteht darin, daß man das Redoxpotential des Indikators nicht durch Veränderung des pH-Wertes der Lösung auf dasjenige des zu untersuchenden Systems abstimmen kann¹¹. Außerdem ist wenig über Redoxindikatoren bekannt, die zur Ausübung ihrer Funktion keine Protonen benötigen.

Die Oxidation von Metallocenen zu Metalliceniumionen ist mit einer Absorptionsänderung verbunden^{12, 13}. In neueren polarographischen

Arbeiten wird das System Ferrocen—Ferricenium als Bezugssystem verwendet, wobei angenommen wird, daß die oxidierte und die reduzierte Form annähernd gleich schwach vom Lösungsmittel solvatisiert werden^{14, 15}.

In vorliegender Arbeit wird das System*



in verschiedenen *EPD*-Lösungsmitteln untersucht.

Experimenteller Teil

Die Durchführung der *T*-Sprungversuche und Auswertung der Relaxationskurven erfolgte wie bereits beschrieben¹⁶. Alle Operationen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Ferrocen $[\text{Fe}(\text{cp})_2]$ wurde durch Vakuumsublimation gereinigt, Ferriceniumperchlorat $[\text{Fe}(\text{cp})_2\text{ClO}_4]$ durch Oxidation von Ferrocen mit Benzochinon in Benzol—Äther in Gegenwart der entsprechenden Menge HClO_4 erhalten und mit Äther ausgefällt¹⁷. Die Substanz ist stoßempfindlich. Die Eisen(III)perchloratsolvate wurden durch Auflösen von $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_3$ in den entsprechenden Lösungsmitteln, zweimaliges Einengen und anschließendes Ausfällen mit Äther dargestellt. In Nitromethan (*NM*) wurde das Hydrat eingesetzt. Die Lösungsmittel Dimethylformamid (*DMF*), Diäthylformamid (*DÄF*), Dimethylacetamid (*DMA*) und Dimethylsulfoxid (*DMSO*) wurden durch Kochen über CaH_2 absolutiert und anschließender fraktionierter Vakuumdestillation gereinigt. Die Reinigung von Trimethylphosphat (*TMP*), Acetonitril (*AN*), *NM* und Hexamethylphosphorsäuretriamid (*HMPT*) wurde bereits beschrieben^{8, 18}.

Die Untersuchungen erfolgten im Konzentrationsbereich von 10^{-4} bis $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. In Lösungsmitteln, in denen lange Relaxationszeiten gemessen wurden, wurde kein Leitsalz, in den übrigen Tetrabutylammoniumperchlorat (10^{-1} molar) als Leitsalz verwendet. Die Messungen wurden bei 617 nm, dem Absorptionsmaximum des Ferricenium-Ions im sichtbaren Spektralbereich¹⁹, durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge absorbiert nur Ferricen.

Ergebnisse

Für die Reaktion von $\text{Fe}(\text{III})$ mit $\text{Fe}(\text{cp})_2$ sind die Relaxationspektren in den einzelnen *EPD*-Lösungsmitteln entscheidend von dessen *DN* abhängig: In Lösungsmitteln niederer *DN* (*NM*, *AN*, *TMP*) wird durch den Temperatursprung das Gleichgewicht so verschoben, daß die Ferriceniumkonzentration verringert wird. Die Zeitkonstanten liegen im Mikrosekundenbereich und können nicht von der Aufheizzeit getrennt werden. (Bei kleineren Konzentrationen als $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist die Änderung der optischen Dichte zu gering.) Wegen der Eigenabsorption der verwendeten Lösungsmittel im UV können die wesentlich

* $\text{cp} = \text{C}_5\text{H}_5$.

stärkeren Banden bei kürzeren Wellenlängen nicht zur Verfolgung der Gleichgewichtseinstellung ausgenutzt werden. In Lösungsmitteln hoher DN , nämlich DMF , $DÄF$, DMA und $DMSO$, erfolgt die Relaxation in

Tabelle 1. Relaxationszeiten und Amplituden in Dimethylformamid

$c_{Fe(ClO_4)_3}$ [mol · l ⁻¹]	$c_{Fe(cp)_2}$ [mol · l ⁻¹]	τ [ms]	A [mV]	$c_{Fe(ClO_4)_3}$ [mol · l ⁻¹]	$c_{Fe(cp)_2}$ [mol · l ⁻¹]	τ [ms]	A [mV]
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	50,5	40	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	20	90
10^{-3}	10^{-3}	24	80	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	8	225
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	11,5	150	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	3,2	400
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	5,2	350	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	1,3	800
10^{-2}	10^{-2}	2,2	600	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	18	80
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	1,1		$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	10,5	150
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	37	60	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	1,7	550
$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	17	125	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	0,8	1000
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	7	250	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	27	60
10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	3	530	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-3}$	14	100
$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	1,2	900	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2,2	500
$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	44	45	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-2}$	1,1	800

Tabelle 2. Relaxationszeiten in Diäthylformamid

$c_{Fe(ClO_4)_2}$ [mol · l ⁻¹]	$c_{Fe(cp)_2}$ [mol · l ⁻¹]	τ [ms]	$c_{Fe(ClO_4)_3}$ [mol · l ⁻¹]	$c_{Fe(cp)_2}$ [mol · l ⁻¹]	τ [ms]
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	110	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	34
10^{-3}	10^{-3}	50	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	11
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	20	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	4,6
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	7	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	1,7
10^{-2}	10^{-2}	2,8	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	27
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	1,3	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	17
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	65	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	2,4
$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	26	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	1,1
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	9	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	50
10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	4	10^{-3}	$4 \cdot 10^{-3}$	22,5
$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	1,7	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	3,2
$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	85	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-2}$	1,4

dem der Messung gut zugänglichen Zeitbereich von Millisekunden. Bei T -Erhöhung wird die Konzentration an $[Fe(cp)_2]^+$ vergrößert. Die Relaxationsspektren sind durch eine einzige Relaxationszeit charakterisiert. In den Tab. 1 bis 4 sind die Zeitkonstanten zusammengestellt. Die Verhältnisse der Einwaagekonzentrationen der Reaktionspartner betragen 1:1, 1:2 und 1:4. Für DMF sind auch die Amplituden angeführt.

Tabelle 3. Relaxationszeiten in Dimethylacetamid

${}^c\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ [mol · l ⁻¹]	${}^c\text{Fe}(cp)_2$ [mol · l ⁻¹]	τ [ms]	${}^c\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ [mol · l ⁻¹]	${}^c\text{Fe}(cp)_2$ [mol · l ⁻¹]	τ [ms]
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	130	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-3}$	30
10^{-3}	10^{-3}	78	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	12
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	30,6	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	5,2
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	9,9	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	2,6
10^{-2}	10^{-2}	4,5	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	40
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2,3	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	22
10^{-3}	$5 \cdot 10^{-4}$	100	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	2,5
$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	44	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	1,4
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	13	$5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	2,9
10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	6	10^{-2}	$4 \cdot 10^{-2}$	1,4
$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	2,8			

Tabelle 4. Relaxationszeiten in Dimethylsulfoxid

${}^c\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ [mol · l ⁻¹]	${}^c\text{Fe}(cp)_2$ [mol · l ⁻¹]	τ [ms]	${}^c\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ [mol · l ⁻¹]	${}^c\text{Fe}(cp)_2$ [mol · l ⁻¹]	τ [ms]
10^{-3}	10^{-3}	94	10^{-2}	$5 \cdot 10^{-3}$	11,3
$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	47	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	5,5
$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	19,1	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	52
10^{-2}	10^{-2}	8,2	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	31,5
$2 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	3,5	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	6,7
$2 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	62,5	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	2,8
$5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	22,2			

Lösungen von $\text{Fe}(cp)_2\text{ClO}_4$ in *DMF*, *DÄF*, *DMA* und *DMSO* zeigen ebenfalls eine Relaxation im Millisekundenbereich. Tab. 5 enthält die Relaxationszeiten und Amplituden von frischen Ferriceniumperchloratlösungen in *DMF*. Nach längerem Stehen der Lösung wird die Amplitude der Relaxation größer und die Zeitkonstante kleiner.

Tabelle 5. Relaxationszeiten und Amplituden von Ferriceniumperchlorat in *DMF*

${}^c\text{Fe}(cp)_2\text{ClO}_4$ [mol · l ⁻¹]	τ [ms]	<i>A</i> [mV]
$5 \cdot 10^{-4}$	174	15
10^{-3}	86	30
$2 \cdot 10^{-3}$	39,5	60
$5 \cdot 10^{-3}$	13,8	150

Die Absorptionsspektren von $\text{Fe}(cp)_2\text{ClO}_4$ in *EPD*-Lösungsmitteln, z. B. *DMA* (Abb. 1), ändern sich mit der Zeit (Tab. 6). In Abb. 1 ist zum Vergleich auch das Spektrum von $\text{Fe}(cp)_2\text{ClO}_4$ in *NM* eingezeichnet.

In *HMPT* gibt $\text{Fe}(cp)_2$ eine gelbe Lösung, da sofort vollständige Zersetzung eintritt. Beim Stehen färbt sich die Lösung zusehends rot. Wird Äther zugefügt, bildet sich ein braugelber Niederschlag. Ber. für

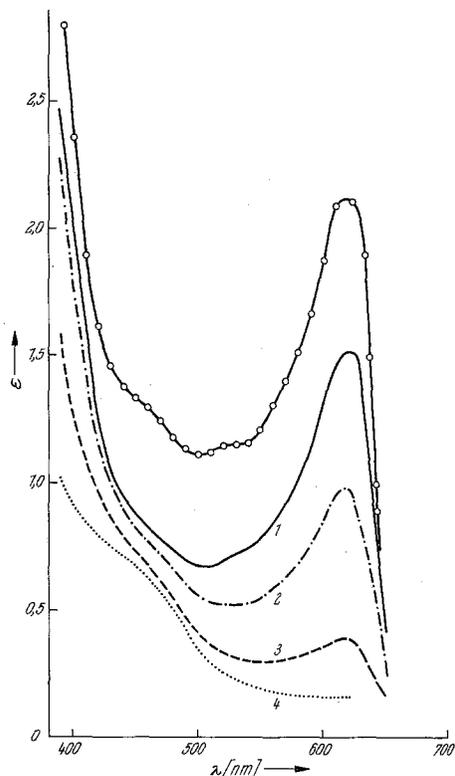


Abb. 1. Veränderung des Spektrums von Ferriceniumperchlorat in *DMA* mit der Zeit. 1: Nach 20 Minuten, 2: nach 6 Stunden, 3: nach 3 Tagen, 4: nach 14 Tagen. -o-o-o- Spektrum von $\text{Fe}(cp)_2\text{ClO}_4$ in *NM*

Tabelle 6. Extinktion von $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Ferriceniumperchlorat in *EPD*-Lösungsmitteln bei 620 nm in Abhängigkeit von der Zeit

<i>EPD</i>	20 Min.	6 Stdn.	18 Stdn.	3 Tage	14 Tage
<i>NM</i>	2,15	2,13	2,12	1,96	1,94
<i>AN</i>	1,64	1,57	1,10	0,76	*
<i>TMP</i>	1,67	1,66	1,55	1,43	0,76
<i>DMF</i>	0,45	0,24	0,21	0,20	0,29
<i>DMA</i>	1,58	1,15	0,98	0,39	0,17
<i>DMSO</i>	1,17	0,14	0,14	0,17	0,22
<i>HMPT</i>	0,00	0,00	0,10	0,21	0,43

* In *AN* bildet sich nach etwa 14 Tagen ein brauner Niederschlag.

$[\text{Fe}(\text{HMPT})_6(\text{ClO}_4)_3] = \text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP}$: Fe 3,91; C 30,20; H 7,57; N 17,65; P 13,00%; gef. Fe 4,16; C 29,87; H 7,39; N 16,88; P 12,53%.

Anschließende Destillation des Filtrats liefert beim Siedepunkt des *HMPT* eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich bei Zugabe von Wasser Ferrocen abscheidet.

Bei der Titration von $\text{Fe}(\text{cp})_2\text{ClO}_4$ in *NM* mit *HMPT* ändert sich die Leitfähigkeit der Lösung nur minimal; die entstehenden Cyclopentadienyl-Radikale C_5H_5 reagieren mit dem Lösungsmittel unter Polymerisation, wobei sich den Fulvenen ähnliche, gefärbte Verbindungen bilden.

Die Bruttogleichung der Zersetzung von $\text{Fe}(\text{cp})_2\text{ClO}_4$ in *HMPT* lautet somit:



Diskussion

Für Eisen(III)perchlorat und Ferrocen liegen die Relaxationszeiten in Lösungsmitteln kleiner *DN* (≤ 23) unter 20 μsec und in solchen höherer *DN* (26—30) zwischen 150 und 1 ms. Ähnliche Relaxationsspektren werden auch bei *T*-Sprungexperimenten von Ferriceniumperchloratlösungen erhalten. Ferricenium-Ionen liegen in *NM*, *AN* und *TMP* auch nach 14 Tagen noch in nennenswerter Konzentration vor, während in Lösungsmitteln höherer *DN* dieselben rasch zersetzt werden (Tab. 6).

Die Relaxation von $\text{Fe}(\text{cp})_2\text{ClO}_4$ -Lösungen kann nicht auf Reaktion (2) zurückzuführen sein, da diese in einem anderen Zeitbereich abläuft. Es kann sich auch nicht um eine Solvation des $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^+$ -Ions handeln, da diese Reaktion pseudomonomolekular wäre. Dies müßte eine Konzentrationsunabhängigkeit der Zeitkonstanten zur Folge haben. Es wurde beobachtet, daß die Amplitude dieses Relaxationseffektes bei frisch bereiteten $\text{Fe}(\text{cp})_2\text{ClO}_4$ -Lösungen kleiner als bei älteren Lösungen ist. Dies läßt den Schluß zu, daß die Relaxation die Folge einer Reaktion der Produkte aus (2), nämlich $[\text{Fe}(\text{EPD})_6]^{3+}$ und $\text{Fe}(\text{cp})_2$, ist.

Die Relaxationsamplitude einer frisch zubereiteten $5 \cdot 10^{-3}$ molaren $\text{Fe}(\text{cp})_2\text{ClO}_4$ -Lösung in *DMF* beträgt 150 mV, die Zeitkonstante 13,8 ms (Tab. 5). Aus der Intensität der Absorptionsbande dieser Lösung bei 620 nm läßt sich abschätzen, daß bereits 80% von $[\text{Fe}(\text{cp})_2]^+$ mit dem Lösungsmittel reagiert haben (Tab. 6). Das bedeutet, daß nach Gl. (2) $1,3 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{Fe}^{3+}$ und $2,6 \cdot 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \text{Fe}(\text{cp})_2$ in Lösung vorliegen. Aus Tab. 1 und Abb. 3 lassen sich entsprechende Werte interpolieren (150 mV; 11,5 ms).

Für das Reaktionsschema



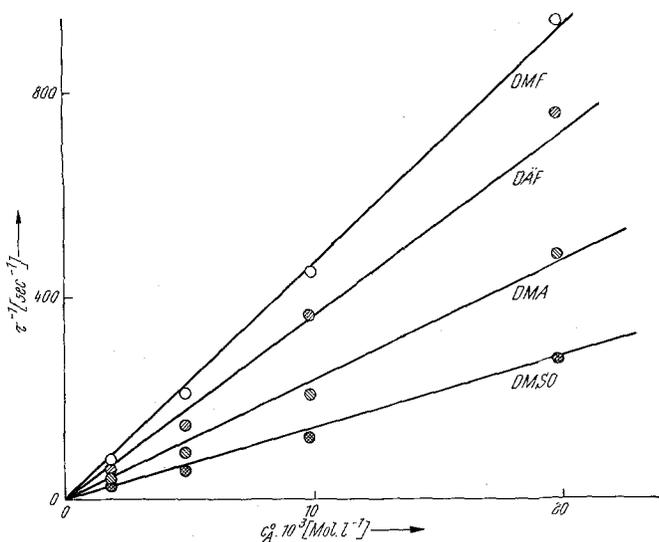


Abb. 2. Reziproke Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration ($c_A^0 = c_B^0$)

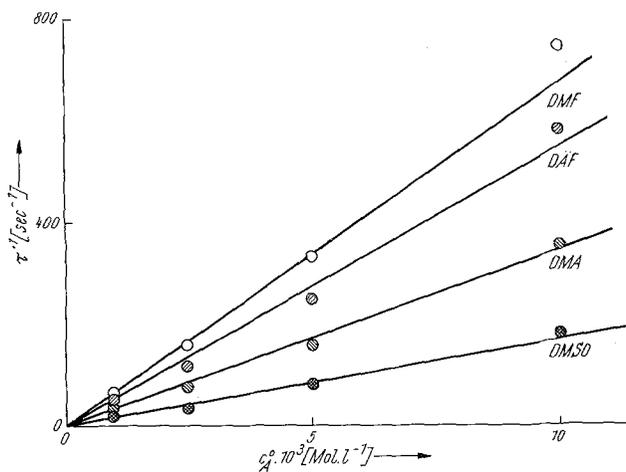


Abb. 3. Reziproke Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration ($2c_A^0 = c_B^0$)

gilt

$$\tau^{-1} = k_1(\bar{c}_A + \bar{c}_B) + k_2(\bar{c}_C + \bar{c}_D). \quad (4)$$

\bar{c}_I bedeuten die Gleichgewichtskonzentrationen.

Die Abhängigkeit der Relaxationszeit von den Einwaagekonzentrationen c_A^0 und c_B^0 beschreibt die Gleichung

$$\tau^{-2} = k_1^2 [(c_A^0 - c_B^0)^2 + 4 c_A^0 c_B^0 K_{12}^{-1}]. \quad (5)$$

Ist $c_A^0 = c_B^0$, vereinfacht sich die Beziehung zu

$$\tau^{-1} = 2 (k_1 \cdot k_2)^{1/2} \cdot c_A^0. \quad (6)$$

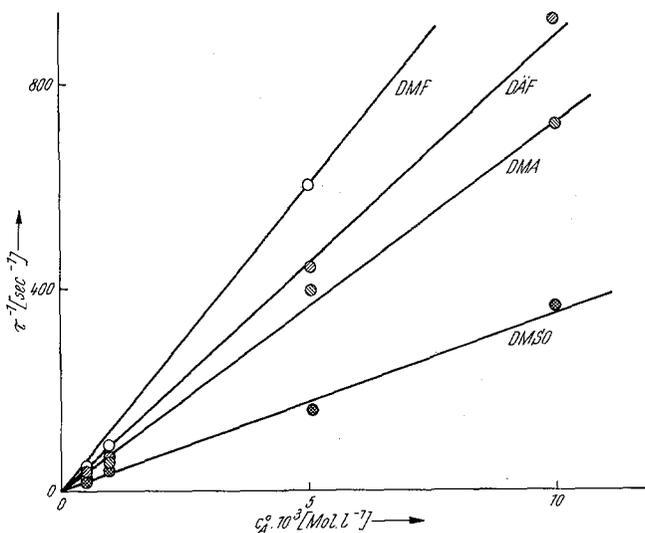


Abb. 4. Reziproke Relaxationszeit in Abhängigkeit von der Einwaagekonzentration ($4 c_A^0 = c_B^0$)

Wählt man $2 c_A^0 = c_B^0$, wird aus (5)

$$\tau^{-1} = c_A^0 (k_1^2 + 8 k_1 \cdot k_2)^{1/2}. \quad (7)$$

Aus (6) und (7) können k_1 , k_2 und K ermittelt werden. Genauere Werte erhält man bei $4 c_A^0 = c_B^0$:

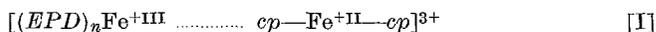
$$\tau^{-1} = c_A^0 (9 k_1^2 + 16 k_1 k_2)^{1/2}. \quad (8)$$

Abb. 2—4 beweisen die Gültigkeit des Schemas (3) für die untersuchte Redoxreaktion. Die auf diese Weise erhaltenen kinetischen Daten sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Die Tatsache, daß in den in Tab. 7 angeführten Lösungsmitteln die Änderung von k_1 und k_2 mit der Donizität in dieselbe Richtung erfolgt, läßt auf einen Inner-Sphere-Mechanismus schließen²³. Bei einem

Outer-Sphere-Mechanismus hingegen sollte man bei Liganden verschiedener DN eine Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit von $[\text{Fe}(\text{EPD})_6]^{3+}$ entgegengesetzt derjenigen der Oxidationsgeschwindigkeit von $[\text{Fe}(\text{EPD})_6]^{2+}$ erwarten²³.

Man kann somit einen Übergangskomplex der Form



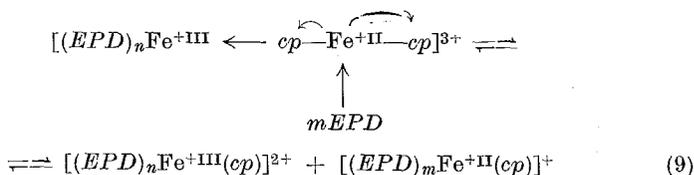
annehmen.

Tabelle 7. Kinetische Daten für das System
 $[\text{Fe}(\text{EPD})_6](\text{ClO}_4)_3/\text{Fe}(\text{cp})_2$

<i>EPD</i> Solvens	<i>DN</i>	k_1 [$\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	k_2 [$\cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$]	$K_{1,2}$
<i>DMF</i>	26,6	$2,3 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	1
<i>DÄF</i>	$\approx 27^*$	$2,0 \cdot 10^4$	$1,6 \cdot 10^4$	1,2
<i>DMA</i>	27,8	$1,6 \cdot 10^4$	$7,5 \cdot 10^3$	2,1
<i>DMSO</i>	29,8	$9,7 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^3$	2,0

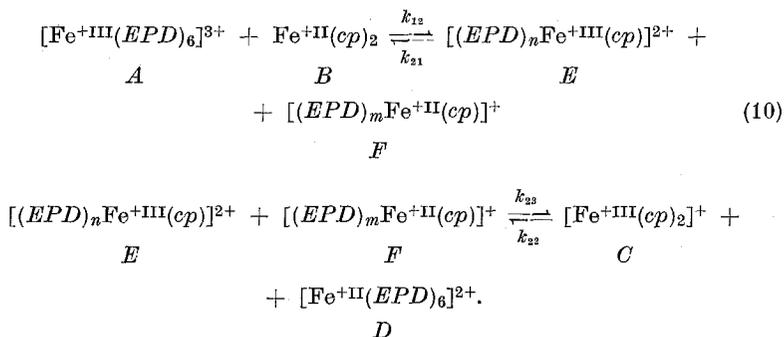
* Der in der Literatur zitierte Wert²⁰ (30,9) ist zu groß. Die Donizität von N-Methylcaprolactam beträgt 27,3, die von N-Methyl-2-pyrrolidon 27,5²¹. Leitfähigkeitstitrationsen von Trimethylzinnjodid mit den in Tab. 7 angeführten *EPD* ergeben ebenfalls, daß die DN von *DÄF* zwischen der von *DMF* und *DMA* liegt²².

Wie bereits ausgeführt, ist das unterschiedliche Relaxationsverhalten des Systems bei Änderung der DN des *EPD* einer Stabilitätsabnahme der Ferricenium-Ionen zuzuschreiben. Eine der Teilreaktionen der Gl. (2) stellt eine Substitution von Cyclopentadienidanionen durch Lösungsmittelmoleküle dar. Die Unterschiede im Relaxationsverhalten und damit im Reaktionsmechanismus lassen sich auf folgende Weise erklären: Im Übergangskomplex (I) zieht $\text{Fe}(\text{III})$ als stärkerer *EPA* die Elektronen der Cyclopentadienid-Gruppen stärker an sich, so daß die Bindung $\text{cp}-\text{Fe}(\text{II})$ geschwächt wird. Dadurch kann der *EPD* am $\text{Fe}(\text{II})$ angreifen,



wodurch die Übertragung eines Cyclopentadienidanions von $\text{Fe}(\text{II})$ zu $\text{Fe}(\text{III})$ vollendet wird.

In Anwendung und Weiterführung der Gl. (9) ist das Schema (10) plausibel:



Unter der Annahme, daß die monosubstituierten Eisencyclopentadienylkomplexe *E* und *F* instabiler als die un- und disubstituierten sind, kann man für c_E und c_F die Stationaritätsbedingungen anwenden: $c_E, c_F \ll c_A, c_B, c_C, c_D$. Die Berechnung dieses Schemas liefert eine einzige Relaxationszeit, wobei sich zwischen \bar{c}_I und τ dieselbe Beziehung wie für Schema (3) ergibt, nur daß an Stelle der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 die Ausdrücke stehen:

$$k_1 = \frac{k_{12} \cdot k_{23}}{k_{21} + k_{23}} \quad k_2 = \frac{k_{21} \cdot k_{32}}{k_{21} + k_{23}}$$

Bei einem derartigen Mechanismus erfolgt die Reaktion nur scheinbar als Redoxreaktion, da nicht die Oxidationszahlen der Koordinationszentren durch Elektronenübertragung verändert, sondern vielmehr die Koordinationssphären um die Koordinationszentren getauscht werden. Damit werden Veränderungen der Oxidationszahlen bei gleicher Koordination nur vorgetauscht. Ein Beweis hierfür könnte durch Isotopenmarkierung erfolgen.

Um den Begriff „Redoxreaktion“ nicht vom Mechanismus abhängig zu machen, wird vorgeschlagen, den vorliegenden Reaktionstyp als „koordinationsbedingte Redoxreaktion“ zu bezeichnen.

Für die Unterstützung der Untersuchung wird dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich (Projekt Nr. 1221) aufrichtig gedankt.

Literatur

- ¹ V. Gutmann, Chemische Funktionslehre. Wien-New York: Springer. 1971; Mh. Chem. **102**, 1 (1971).
- ² M. Anbar und E. Hart, J. Physic. Chem. **69**, 973 (1965).
- ³ F. Basolo und R. G. Pearson, Mechanisms of Inorganic Reactions. Oxidation-Reduction Reactions, Kap. 6. New York: Wiley. 1967.

- ⁴ A. A. Vlček, *Disc. Faraday Soc.* **26**, 164 (1958).
- ⁵ H. L. Friedmann, J. P. Hunt, R. A. Plane und H. Taube, *J. Amer. Chem. Soc.* **73**, 4028 (1951).
- ⁶ C. Bifano und R. G. Linck, *Inorg. Chem.* **7**, 980 (1968).
- ⁷ C. Bifano und R. G. Linck, *J. Amer. Chem. Soc.* **98**, 3945 (1967).
- ⁸ V. Gutmann und R. Schmid, *Mh. Chem.* **102**, 1217 (1971).
- ⁹ V. Gutmann und W. Tschebull, in Vorbereitung.
- ¹⁰ V. Gutmann und U. Mayer, *Mh. Chem.* **99**, 1383 (1968).
- ¹¹ H. Diebler, *Z. Elektrochem.* **64**, 128 (1960).
- ¹² J. A. Page und G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 6149 (1952).
- ¹³ J. C. D. Brand und W. Snedden, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 894 (1957).
- ¹⁴ H. Strehlow, *Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Kap. 3. New York-London: Academic Press. 1966.
- ¹⁵ H. M. Koeppe, H. Wendt und H. Strehlow, *Z. Elektrochem.* **64**, 483 (1960).
- ¹⁶ V. Gutmann und R. Schmid, *Mh. Chem.* **102**, 798 (1971).
- ¹⁷ P. L. Pauson, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **9**, 391 (1955).
- ¹⁸ V. Gutmann und U. Mayer, *Mh. Chem.* **100**, 2048 (1969).
- ¹⁹ G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.* **74**, 6148 (1952).
- ²⁰ V. Gutmann und A. Scherhauser, *Mh. Chem.* **99**, 335 (1968).
- ²¹ P. Weihs, persönl. Mitteilung.
- ²² V. Gutmann und P. Weihs, wird veröffentlicht.
- ²³ V. Gutmann und R. Schmid, *Coord. Chem. Revs.*, im Druck.