

Kinetik und Mechanismus des Ligandenaustausches zwischen Thallium(III)oxinat und Eisen(III) in Propylenecarbonat

Rudolf W. Soukup^a, Valentin N. Sapunov^b, Hossein Ateshykashi^a
und Roland Schmid^{a,*}

^a Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

^b Chemisch-Technologisches Mendeleev-Institut, Moskau, UdSSR

(Eingegangen 29. März 1982. Angenommen 15. April 1982)

Kinetics and Mechanism of the Oxinate Transfer from Thallium(III)oxinate to Iron(III) in Propylenecarbonate

The transfer of oxinate ions from thallium(III)oxinate to trivalent $\text{Fe}(\text{DMF})_6^{3+}$ in propylenecarbonate takes place via rearrangements within a rapidly formed binuclear thallium(III)—iron(III) complex. In a last rapid step this rearranged complex reacts with excess reactants to the final products whose composition accordingly depends on the ratio of the reactant concentrations.

[Keywords: Kinetics; Ligand-transfer; Thallium(III)]

Einleitung

Im Anschluß an den vorliegenden Artikel werden wir uns mit der Kinetik der nicht-komplementären Redoxreaktion zwischen Thallium(III)oxinat und $\text{Fe}(\text{DMF})_6^{2+}$ beschäftigen. Zur Aufhellung der recht komplizierten Vorgänge, die offensichtlich von Ligandenaustauschprozessen geprägt werden, wollen wir uns zunächst mit den Ligandenübertragungen zwischen Thallium(III)oxinat und $\text{Fe}(\text{DMF})_6^{3+}$ auseinandersetzen. Wir verwenden 5-Nitro-oxinat als Liganden, weil der dazugehörige Thallium(III)-Komplex von den uns bekannten Thallium(III)oxinaten noch am wenigsten schlecht löslich ist. Schon unlängst hatten wir die Erfahrung gemacht, daß analoge Systeme, wie die Redoxreaktion zwischen Mangan(III)acetylacetonat und Eisen(II), ohne Kenntnis der dazugehörigen Substitutionsreaktionen unklar bleiben¹⁻³.

Experimenteller Teil

Reinigung und Trocknung von Propylencarbonat (PC)⁴ und Herstellung von $Fe(DMF)_6(ClO_4)_3$ [= $Fe(III)$]⁵ erfolgten nach bewährten Methoden.

Tris(5-nitro-8-hydroxychinolino)thallium(III) [= $Tl(NO_2ox)_3$] wurde aus 5-Nitro-8-hydroxychinolin^{6,7} und Thallium(III)acetat nach *Moeller* und *Cohen*⁸ gewonnen, wobei in ethanolischer Lösung gearbeitet und umkristallisiert wurde.

Die Lithiumverbindungen $Li(NO_2ox)$ und $Li(Cllox)$ wurden aus 5-Nitrobeziehungsweise 5-Chlor-8-hydroxychinolin und Lithiumperchlorat dargestellt⁹.

Für die spektroskopischen Messungen stand ein CARY-17-D-Spektralphotometer zur Verfügung. Die kinetischen Messungen am DURRUM D 110 erfolgten wie bisher⁴. Die Experimentaltemperatur betrug 20 °C. Da die Löslichkeit von $Tl(NO_2ox)_3$ in PC ziemlich schlecht ist, mußte das Auflösen durch Erwärmen beschleunigt werden. Es stellte sich aber als Komplikation heraus, daß die kinetischen Kurven von der Temperatur der Probenbereitung abhängig sind. Aus diesem Grund wurde die Temperatur bei 80 °C konstant gehalten. So konnte der Fehler bei der Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten unter 10% gehalten werden.

Die Berechnung der kinetischen Kurven anhand der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Reaktionsschemata wurde an einer MIR-2-Rechenanlage durchgeführt, wobei auf einem Bildschirm die berechneten mit den experimentellen Kurven verglichen werden konnten.

Ergebnisse und Diskussion

1. Produktanalyse und Materialbilanz

Abb. 1 zeigt die Spektren der Reaktanten, (a) $Tl(NO_2ox)_3$ und (b) $Fe(DMF)_6(ClO_4)_3$, sowie die der Reaktionsprodukte für eine äquimolare Lösung (c) und bei Thalliumüberschuß (d—g). Ferner ist, in Ermangelung des nicht zugänglichen $Tl(DMF)_6^{3+}$, das Spektrum von Thallium(III)acetat aufgenommen (h). Es kann angenommen werden, daß sich die Spektren dieser beiden Komplexe nur wenig unterscheiden. Zu $Fe(NO_2ox)_3$ schließlich ist zu sagen, daß es, einmal gebildet und ausgefallen, praktisch unlöslich ist. Das Spektrum dieser Verbindung kann aber durch spektralphotometrische Titration von $Fe(III)$ mit $Li(NO_2ox)$ erhalten werden (Abb. 3). Schon früher wurde festgestellt¹⁰, daß $Fe(NO_2ox)_3$ bei 600 nm ein Maximum mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 6\,080$ aufweist.

Diese Betrachtungen lassen erkennen, daß sich der Spektralbereich um 600 nm gut zur Verfolgung der Produktbildung eignet, weil hier nur Eisen(III)oxinat absorbiert. Es muß aber festgestellt werden, daß sich dieses auch bei einem 3fachen Überschuß an $Tl(NO_2ox)_3$ nicht quantitativ bildet. Zum einen wird die maximale Extinktion, die dem Extinktionskoeffizienten entsprechen würde, nicht erreicht, zum anderen nimmt die Extinktion nicht linear mit der Thalliumkonzentration zu

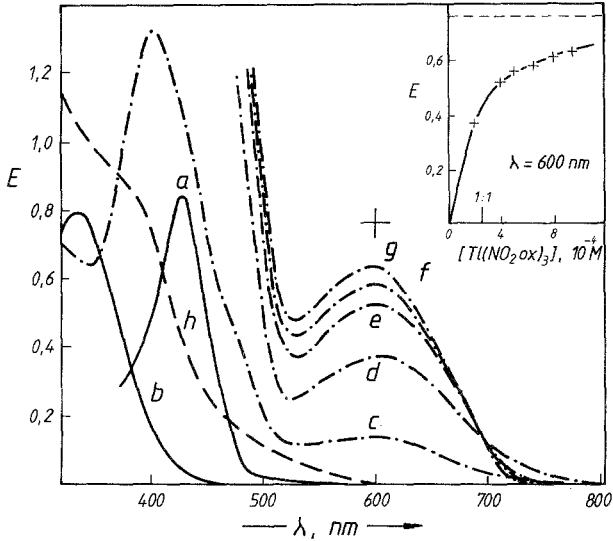


Abb. 1. Spektren der Reaktanten (a, b) und Reaktionsprodukte (c–g). a $[\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3] = 0,2 \text{ mM}$, $d = 0,2 \text{ cm}$. b $[\text{Fe}(\text{III})] = 1 \text{ mM}$, $d = 0,1 \text{ cm}$. c $[\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3] = [\text{Fe}(\text{III})] = 0,1 \text{ mM}$, $d = 0,5 \text{ cm}$. (d–g) $[\text{Fe}(\text{III})] = 0,25 \text{ mM}$, $d = 0,5 \text{ cm}$, $[\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3]$ variiert: d $0,2 \text{ mM}$, e $0,4 \text{ mM}$, f $0,65 \text{ mM}$, g $0,95 \text{ mM}$. Zum Vergleich: h $[\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{COO})_3] = 0,01 \text{ mM}$, $d = 0,5 \text{ cm}$. + Extinktion von $0,25 \text{ mM Fe}(\text{NO}_2\text{ox})_3$, $d = 0,5 \text{ cm}^{10}$. Nebendiagramm: Abhängigkeit der Extinktion bei 600 nm von $[\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3]$

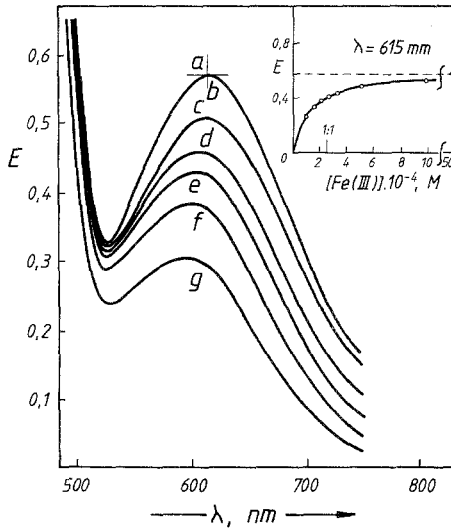


Abb. 2. Spektren der Reaktionsprodukte für verschiedene Eisen(III)konzentrationen. $[\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3] = 0,25 \text{ mM}$, $d = 0,5 \text{ cm}$, $[\text{Fe}(\text{III})]$ variiert: a 10 mM , b 5 mM , c 1 mM , d $0,3 \text{ mM}$, e $0,2 \text{ mM}$, f $0,15 \text{ mM}$, g $0,1 \text{ mM}$. Nebendiagramm: Die Extinktion bei 615 nm als Funktion der Eisen(III)konzentration

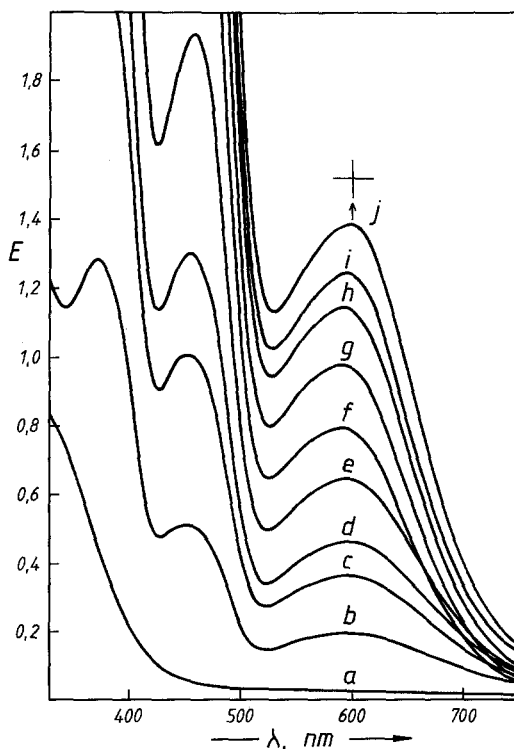
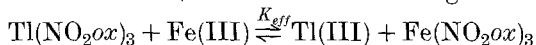


Abb. 3. Spektralphotometrische Titration von Fe(III) mit $\text{Li}(\text{NO}_2\text{Ox})$ in PC. $[\text{Fe}(\text{III})] = 0.25 \text{ mM}$, $d = 1 \text{ cm}$, $[\text{Li}(\text{NO}_2\text{Ox})] = a \text{ 0 mM}$, $b \text{ 0,125 mM}$, $c \text{ 0,25 mM}$, $d \text{ 0,375 mM}$, $e \text{ 0,5 mM}$, $f \text{ 0,625 mM}$, $g \text{ 0,75 mM}$, $h \text{ 0,875 mM}$, $i \text{ 1 mM}$, $j \text{ 2 mM}$; (+, siehe Abb. 1)

(Nebendiagramm in Abb. 1). Aus diesen Daten folgt ein Gleichgewicht



mit einer Bruttogleichgewichtskonstante von $K_{eff} \sim 1,8$ [für äquimolare Lösungen bzw. $\text{Tl}(\text{NO}_2\text{Ox})_3$ im Überschuß].

Anders ist die Situation bei Überschuß an Eisen(III). Das Absorptionsmaximum der Produkte im Bereich von 600 nm ist im Vergleich zu Abb. 1 etwas in Richtung höherer Wellenlänge verschoben (Abb. 2). Auch hier nimmt die Extinktion nicht linear mit der Überschußkonzentration zu (Nebendiagramm zu Abb. 2) und erreicht (ab einem 20fachen Überschuß) ihren maximalen Wert, dem ein molarer Extinktionskoeffizient von $\epsilon = 4600$ entspricht. Zur Bestätigung der schon früher geäußerten Ansicht¹¹, daß jene spektrale Veränderung bei Eisenüber-

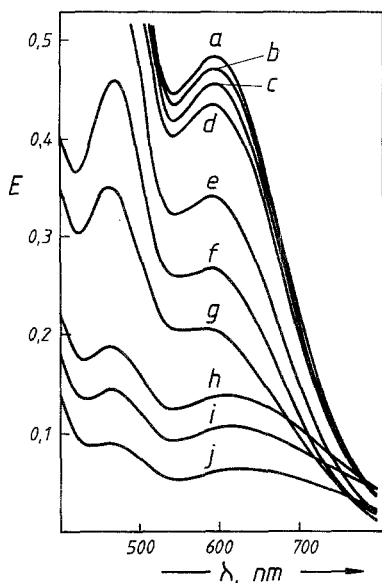


Abb. 4. Spektralphotometrische Titration von Fe(III) mit Li(Clox) in PC. $[\text{Fe(III)}] = 0,1 \text{ mM}$, $d = 1 \text{ cm}$, $[\text{Li(Clox)}] = a \text{ } 0,5 \text{ mM}$, $b \text{ } 0,4 \text{ mM}$, $c \text{ } 0,35 \text{ mM}$, $d \text{ } 0,3 \text{ mM}$, $e \text{ } 0,25 \text{ mM}$, $f \text{ } 0,2 \text{ mM}$, $g \text{ } 0,15 \text{ mM}$, $h \text{ } 0,1 \text{ mM}$, $i \text{ } 0,075 \text{ mM}$, $j \text{ } 0,05 \text{ mM}$

schuß mit dem Auftreten von Mono- bzw. Biskomplexen zusammenhängt, haben wir Fe(III) mit Li(NO₂ox) spektralphotometrisch titriert. Abb. 3 läßt zwar mehrere Schnittpunkte der Kurvenzüge erkennen, was für das Auftreten mehrerer Eisen(III)oxinat-Komplexe bei den Konzentrationsverhältnissen $[\text{Fe(III)}]:[\text{Li(NO}_2\text{ox)}] \geq 1:2$ spricht, die Verschiebung des Maximums ist aber insignifikant. Verwenden wir hingegen chloresubstituiertes Lithiumoxinat, so ist die Verschiebung des Absorptionsmaximums bei Konzentrationsverhältnissen von $[\text{Li(Clox)}]:[\text{Fe(III)}] \leq 1:1$ gegenüber dem Spektrum von Fe(Clox)_3 deutlich zu sehen (Abb. 4). Offensichtlich wird diese Verschiebung durch das Auftreten von Eisen(III)mono-oxinat verursacht. Daß diese im Fall von Nitro-oxinat sehr klein ist, deutet darauf hin, daß sich die Absorptionsbanden der Mono-, Bis- und Triskomplexe des Eisen(III) mit diesem Liganden so gut wie nicht unterscheiden.

2. Kinetik

Kinetische Kurven — Abb. 5 zeigt ein repräsentatives Beispiel — sind nach der klassischen Methode bei mehreren Konzentrationsverhältnissen (aus Tabelle 1 zu entnehmen) aufgenommen worden. Auffal-

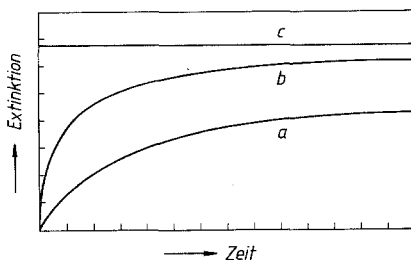


Abb. 5. Oszilloskopaufnahme der Reaktion. $[\text{Fe(III)}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3] = 0,25 \text{ mM}$, $\lambda = 600 \text{ nm}$, Empfindlichkeit = $0,4 \text{ V/div}$, Zeitauslenkung = $a \ 0,4 \text{ s/div}$, $b \ 4 \text{ s/div}$. Die zur Zeitachse parallele Gerade c gibt die Endextinktion an, die nach ca. 30 min erreicht wird

Tabelle 1. Ergebnisse der Computerberechnung

$[\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3]$ mM	$[\text{Fe(III)}]$ mM	k_1 s ⁻¹	k_3 s ⁻¹	Anteil der 1. Stufe an ΔE_{ges}	ΔE_{ges}
0,1	0,1	0,76	0,06	0,57	0,065
0,1	0,2	0,76	0,06	0,63	0,075
0,1	0,3	1,00	0,06	0,64	0,073
0,1	10,0	0,76	0,06	0,56	0,098
1,0	0,05	0,57	0,05	0,51	0,049
1,0	0,1	0,65	0,05	0,50	0,094
1,0	0,5	0,76	0,06	0,58	0,33
1,0	1,0	0,76	0,06	0,60	0,47
0,05	10,0	0,76	0,06	0,57	0,053
0,1	10,0	0,70	0,06	0,56	0,099
0,15	10,0	0,76	0,06	0,53	0,15
0,2	10,0	0,76	0,06	0,55	0,20
0,45	0,45	0,76	0,06	0,67	0,24
0,7	0,7	0,76	0,05	0,56	0,34
0,9	0,9	0,76	0,05	0,41	0,63

lend ist, daß sich die Extinktion — Zeit-Kurven, selbst bei unterschiedlichsten Reaktantenkonzentrationen (!), kaum voneinander unterscheiden und mehr oder weniger gut zur Deckung gebracht werden können, wenn ein geeigneter Empfindlichkeitsmaßstab gewählt worden ist.

Bei den Meßserien mit Tl-Überschuß wird zu Beginn der Reaktion noch eine zwar kleine, aber sehr schnelle vorgelagerte Stufe beobachtet. Da ihre Höhe von der Auflösetemperatur der $\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3$ -Probe abhängt, muß die Existenz einer aktiven Thallium(III)oxinat-Spezies

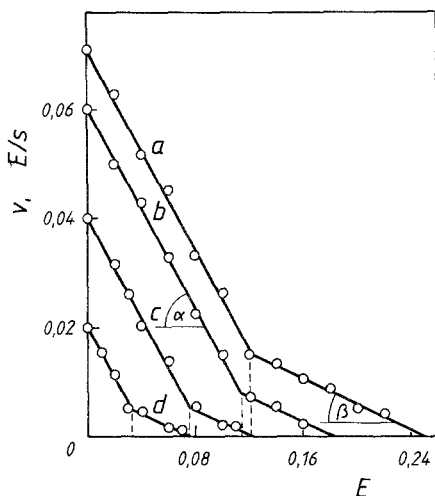


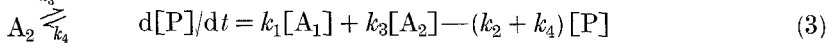
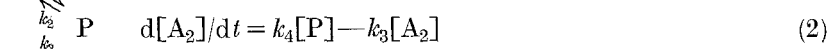
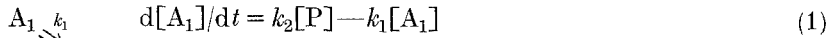
Abb. 6. Auftragung der Geschwindigkeit gegen die Extinktion. $[\text{Fe(III)}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Tl}(\text{NO}_2\text{Ox})_3]$ variiert, a $0,2 \text{ mM}$, b $0,15 \text{ mM}$, c $0,1 \text{ mM}$, d $0,05 \text{ mM}$

angenommen werden. Der Nachweis wurde erbracht, indem besagte Reaktionsstufe nicht mehr auftritt, wenn eine ihrer Höhe entsprechende Menge an Fe(III) vor dem Schuß der $\text{Tl}(\text{NO}_2\text{Ox})_3$ -Lösung eingespritzt wird. In der folgenden Verarbeitung der experimentellen Kurven bleibt diese vorgelagerte Stufe unbeachtet.

Die Übertragung der $E-t$ in die $v-E$ -Diagramme, wie z. B. in Abb. 6, liefert Kurven, die jeweils in zwei Gerade aufgelöst werden können, deren Anstiege konzentrationsunabhängig sind. Das bedeutet, daß zwei Reaktionen erster Ordnung geschwindigkeitsbestimmend sind. Ihre Geschwindigkeitskonstanten lassen sich aus den Anstiegen zu $k_{1(\text{eff})} = 0,5 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$ und $k_{2(\text{eff})} = 0,1 \pm 0,07 \text{ s}^{-1}$ abschätzen. Außerdem geben die Abszissen der Knickpunkte die Verhältnisse der ersten Stufe zur Gesamtextinktion an. Demnach beträgt der Anteil der ersten Stufe, unabhängig von der Ausgangskonzentration, $0,5 \pm 0,1$ von der Gesamtextinktionsänderung.

3. Mathematisches Modell

Die Experimente zur Materialbilanz weisen also auf eine Gleichgewichtsreaktion die kinetischen Untersuchungen auf einen Zweistufenprozeß erster Ordnung hin. Zwei Reaktionsschemata kommen für die mathematische Beschreibung des Reaktionsablaufes in Frage, nämlich die Parallelreaktion (i) und die Folgereaktion (ii).

(i) *Parallelreaktion*Für die Produktkonzentration zur Zeit t ergibt sich:

$$[P] = [P]_e - \frac{[A_1]_0 k_1}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2)t] - \frac{[A_2]_0 k_3}{k_3 + k_4} \exp[-(k_3 + k_4)t] \quad (4)$$

wobei $[P]_e$ die Produktkonzentration zur Zeit $t \rightarrow \infty$ ist,

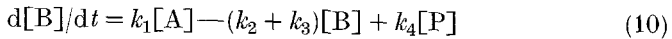
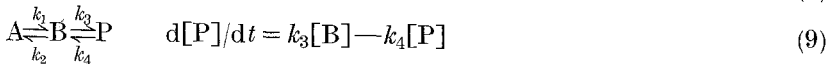
$$[P]_e = \frac{[A_1]_0 k_1}{k_1 + k_2} + \frac{[A_2]_0 k_3}{k_3 + k_4} \quad (5)$$

Gibt man die Konzentration durch Extinktionswerte an,

$$E = [P] \cdot d \cdot \varepsilon_P \quad (6)$$

dann wird aus (4)

$$E = \left\{ [P]_e - \frac{[A_1]_0 k_1}{k_1 + k_2} \exp[-(k_1 + k_2)t] - \frac{[A_2]_0 k_3}{k_3 + k_4} \exp[-(k_3 + k_4)t] \right\} d \cdot \varepsilon_P \quad (7)$$

wobei d die Schichtdicke und ε_P der Extinktionskoeffizient von P ist.(ii) *Folgereaktion*

Die Integration ergibt:

$$[P] = [P]_e \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_1 t) - [P]_e \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \exp(-\lambda_2 t) + [P]_e \quad (11)$$

$$[B] = [P]_e \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \frac{k_4 - \lambda_1}{k_3} \exp(-\lambda_1 t) - [P]_e \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2} \cdot \frac{k_4 - \lambda_2}{k_3} \exp(-\lambda_2 t) + [P]_e \frac{k_4}{k_3} \quad (12)$$

wobei gilt:

$$[P]_e = \frac{k_3 k_1 [A]_0}{k_1 k_4 + k_1 k_3 + k_2 k_4} \quad (13)$$

und

$$\lambda_{1,2} = \frac{\sum k_i}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\sum k_i}{2}\right)^2 - k_1 k_4 (1 + k_3/k_4 + k_2/k_1)} \quad (14)$$

Unter der Annahme, daß sowohl das End- als auch das Zwischenprodukt bei der untersuchten Wellenlänge absorbiert,

$$E = ([B]\varepsilon_B + [P]\varepsilon_P) \cdot d \quad (15)$$

erhält man:

$$E = \left\{ \frac{\lambda_2 [(k_4 - \lambda_1)\varepsilon_B + k_3\varepsilon_P]}{k_3(\lambda_1 - \lambda_2)} \exp(-\lambda_1 t) + \frac{\lambda_1 [(\lambda_2 - k_4)\varepsilon_B - k_3\varepsilon_P]}{k_3(\lambda_1 - \lambda_2)} \exp(-\lambda_2 t) + \frac{k_4\varepsilon_B + k_3\varepsilon_P}{k_3} \right\} [P]_e \cdot d \quad (16)$$

Die Gleichungen (7) und (16) sind insofern mathematisch äquivalent, als sie zwei analoge Exponentialausdrücke enthalten. Trotzdem kann das Parallelschema (i) ausgeschlossen werden, weil die Koeffizienten der Exponentialausdrücke die Werte $[A_1]_0$ bzw. $[A_2]_0$ enthalten, d. h. daß die Stufenhöhen von den Anfangskonzentrationen der Reaktanten abhängen sollten. Demnach würde man erwarten, daß das Verhältnis der Stufenhöhen mit der Überschußkonzentration variiert, und daß bei einem bestimmten Überschuß die zweite Stufe sogar verschwindet. Das ist aber nicht im Einklang mit dem Experiment.

Wir verfolgen also das Schema (ii) weiter, treffen aber eine Vereinfachung, indem wir die Rückreaktionen nicht berücksichtigen. Man kommt dann zum Schema (iii),



das, wenn Produkt und Zwischenprodukt gemeinsam verfolgt werden, durch die Gleichung beschrieben werden kann:

$$E = [A]_0 \cdot d \cdot \left\{ \frac{k_1\varepsilon_B - k_3\varepsilon_P}{k_3 - k_1} \cdot \exp(-k_1 t) - \frac{k_1(\varepsilon_B - \varepsilon_P)}{k_3 - k_1} \cdot \exp(-k_3 t) + \varepsilon_P \right\} \quad (17)$$

Bei Anwendung dieser Gleichung wurde $[A]_0$ und d mit 1 festgesetzt und das Verhältnis der Höhen der ersten und zweiten Stufe in erster Näherung dem Verhältnis $\varepsilon_B:\varepsilon_P$ gleichgesetzt. Ausgehend von den

graphisch ermittelten Werten für $k_{1(\text{eff})}$, $k_{2(\text{eff})}$ der Höhe der ersten Stufe und der gesamten Extinktionsänderung wurden diese Werte solange variiert, bis die berechneten Kurven mit den experimentellen übereinstimmten (Abb. 7). Zu diesem Zweck mußten die eingegebenen Werte nur geringfügig verändert werden (vgl. Tabelle 1 mit den zuvor angegebenen Werten).

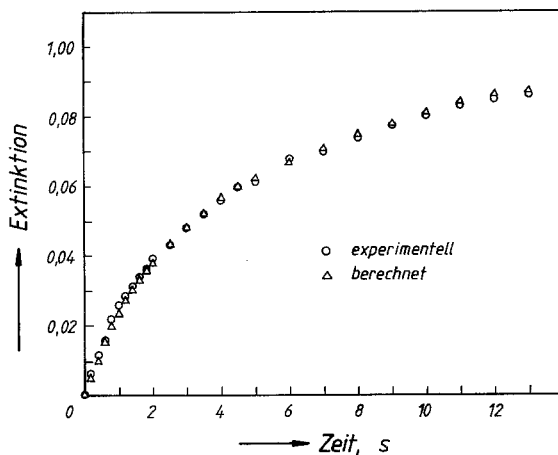
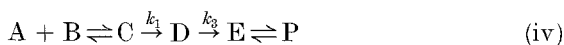


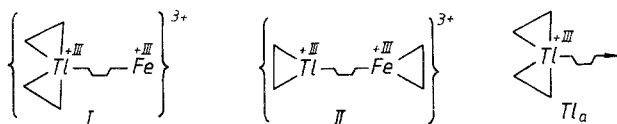
Abb. 7. Vergleich der experimentellen und berechneten Extinktion—Zeit-Kurve für $[\text{Fe(III)}] = 0,1 \text{ mM}$ und $[\text{Ti}(\text{NO}_2\text{ox})_3] = 1 \text{ mM}$

Da sich k_1 und k_3 als echte, d. h. von der Konzentration unabhängige Konstanten erweisen, ist nachträglich die Anwendung des vereinfachten Schemas (iii) voll gerechtfertigt, und die Rückreaktionen können tatsächlich vernachlässigt werden. Andererseits steht dies im Widerspruch zur nichtlinearen Konzentrationsabhängigkeit der Gesamt-Extinktionsänderung, welche auf ein Gleichgewicht hinweist. Um diesen Widerspruch aufzulösen, müssen wir annehmen, daß nicht die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen Gleichgewichtsreaktionen darstellen, sondern daß schnelle vorgelagerte (und möglicherweise auch schnelle nachgelagerte) Schritte vom Gleichgewicht betroffen sind [Schema (iv)]:



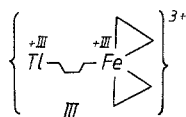
4. Mechanistisches Modell

Es geht nun darum, die Symbole A bis E chemisch zu interpretieren: Thallium(III)oxinat und Eisen(III) bilden sehr schnell einen Komplex I, der bei 600 nm noch nicht absorbiert. (Es scheint so zu sein, daß bei dieser Wellenlänge nur Eisen(III) mit geschlossenen Chelatringen sichtbar wird.)



Der Komplex I, der dem Zwischenprodukt C in Schema (iv) entspricht, lagert sich nun (ungefähr mit k_1) zum Komplex II um, welcher schon eine Extinktion von etwa 55% der Endextinktion besitzt. Dieser hohe Extinktionskoeffizient läßt vermuten, daß II nicht nur aus Eisenmono-oxinat besteht.

Derselbe Komplex II bildet sich auch schneller mit aktivem Thalliumoxinat, Tl_a , dessen Aussehen analog zu aktivem Mangan(III)-acetylacetonat² gedacht werden kann.



Weiterhin werden intramolekular Liganden übertragen, wobei sich II zu III (mit k_3) umlagert, entsprechend der Bildung von E aus D in Schema (iv).

Vergleichsweise schnell, aber reversibel, reagiert III weiter. Diese letzte Reaktionsstufe läuft unter verschiedenen Konzentrationsverhältnissen auf unterschiedliche Weise ab: Entweder reagiert III mit überschüssigem Thalliumoxinat zu Eisentrisoxinat und Thalliumkomplexen mit weniger als drei Oxinat-Liganden, oder es reagiert mit überschüssigem Eisen(III) zu Eisenkomplexen mit ebenfalls weniger als drei Oxinat-Liganden und zu Tl^{3+} bzw. $\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})^{2+}$ (koordiniertes DMF ist nicht berücksichtigt). In äquimolaren Lösungen erfolgt Dissoziation.

Zusammenfassend wird also folgendes Reaktionsschema vorgeschlagen:

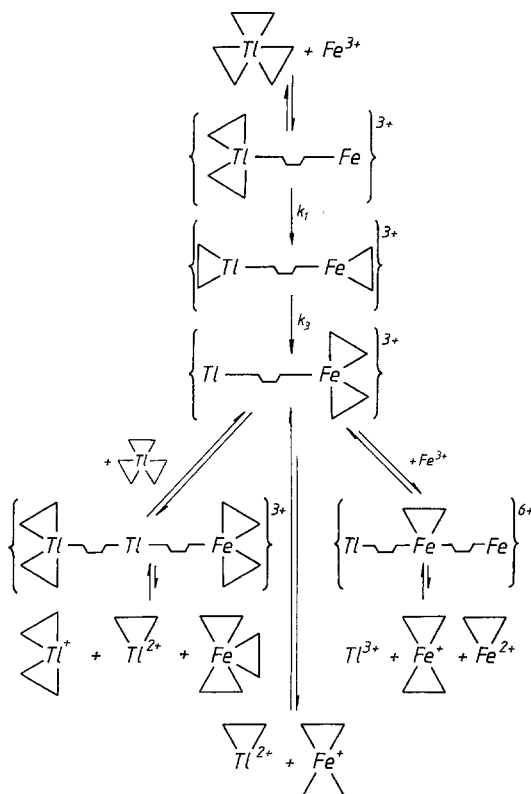


Abb. 8. Reaktionsverlauf der Ligandenaustauschreaktion zwischen Thallium (III)oxinat und Eisen(III) in Propylencarbonat (vereinfacht). Alle nicht näher bezeichneten Reaktionen sind nicht geschwindigkeitsbestimmend; koordiniertes *DMF* ist nicht berücksichtigt

Der Reaktionsverlauf ist durch intramolekulare Umlagerungen gekennzeichnet. Dieser Reaktionstyp scheint für Ligandenaustauschreaktionen in schwach koordinierenden Lösungsmitteln nicht selten zu sein. In diesem Sinn muß auch die Reduktion von $Mn(ox)_3$ mit $Fe(II)$ gedeutet werden: Obwohl, unter Verwendung von $Fe(II)$ im Überschuß, $Fe(ox)_3$ nicht als Endprodukt auftritt, läßt es sich spektroskopisch als Zwischenprodukt nachweisen¹¹.

Manchem Leser mögen die mechanistischen Schlüsse zu weitreichend erscheinen. Betrachtet man ausschließlich das kinetische Datenmaterial dieser Arbeit, ist ein solcher Einwand sogar berechtigt.

In die Zusammenschau hingegen, die sich aus den Untersuchungsergebnissen der vorangegangenen Artikel der Serie „Redoxkinetik in nichtwäßriger Lösung“ (z. B.¹⁻⁵) ergibt, fügt sich die gegebene Interpretation harmonisch ein, ja erweitert das Verständnis der Reaktionen von Metallkomplexen in schwach koordinierender Lösung.

In noch gesteigertem Maß mögen diese abschließenden Bemerkungen für den anschließenden Artikel gelten¹².

Dank

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die finanzielle Ermöglichung der Untersuchungen unter Projekt 3270 und der sowjetischen und österreichischen Regierung für die Gewährung eines Stipendiums an *R. W. S.* bzw. *V. N. S.*

Literatur

- ¹ *Schmid R., Sapunov V. N.*, Int. J. Chem. Kinet. **11**, 1 (1979).
- ² *Schmid R., Sapunov V. N.*, Int. J. Chem. Kinet. **11**, 741 (1979).
- ³ *Schmid R.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 522 (1979).
- ⁴ *Schmid R., Sapunov V. N., Gutmann V.*, ibid. **80**, 465 (1976).
- ⁵ *Schmid R., Sapunov V. N., Gutmann V.*, ibid. **80**, 1302 (1976).
- ⁶ *Petrow V., Sturgeon B.*, J. Chem. Soc. **1954**, 570.
- ⁷ *Pratt Y. T., Drake N. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 1155 (1960).
- ⁸ *Moeller T., Cohen A. J.*, Anal. Chem. **22**, 686 (1950).
- ⁹ *Wétroff G.*, Bull. soc. chim. **5**, 1002 (1935).
- ¹⁰ *Soukup R. W.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1979.
- ¹¹ *Soukup R. W., Sapunov V. N., Schmid R., Gutmann V.*, Z. Phys. Chem. Neue Folge **119**, 147 (1980).
- ¹² *Soukup R. W., Sapunov V. N., Ateshykashi H., Schmid R.*, Monatsh. Chem., im Druck.