

**Redoxkinetik von Metallkomplexen in nichtwässrigen
Lösungen, XI.
Die Reduktion von Thallium(III)oxinat mit Eisen(II) in
schwach koordinierenden Lösungsmitteln**

**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)

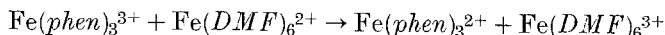
*Redox Kinetics of Metal Complexes in Nonaqueous Solution, XI.
The Iron(II)-Reduction of Thallium(III) Oxinate in Poorly Coordinating
Solvents*

The kinetics of the iron(II) reduction of thallium(III) oxinate does not differ essentially from that of the oxinate-transfer from thallium(III)-oxinate to iron(III), described before: formation of a binuclear intermediate, rearrangements within, and subsequent reaction with the excess reactant to the final products. As for the redox process, these intermediates are binuclear Tl(II)-Fe(III) complexes which, with initial reactants, form further complexes in which the second electron is transferred. In the cases of excess Tl(ox)₃ and of equimolar reactants, disproportionations are likely involved.

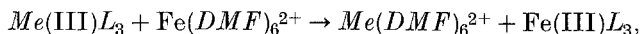
[Keywords: Iron(II) reduction; Redox-kinetics; Thallium(III)]

Einleitung

In der letzten Zeit haben wir uns eingehend mit der Kinetik komplementärer Redoxreaktionen von Metallkomplexen in schwach koordinierenden Lösungsmitteln, vorzugsweise Acetonitril und Propylencarbonat, beschäftigt. Dabei konnten wir für die beiden Reaktionstypen, nämlich Redoxreaktionen ohne Ligandenübertragung, z. B.¹



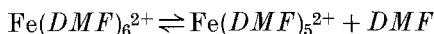
und solche mit gleichzeitiger Ligandenübertragung wie



wobei $Me(III) = Co, Mn$ und $L = acac^{2,3}$ und oxinat⁴⁻⁶, grundlegende Reaktionsmechanismen aufstellen. Die auffälligsten Unterschiede zu den üblichen Reaktionen in wäßriger Lösung könnten folgendermaßen zusammengefaßt werden:

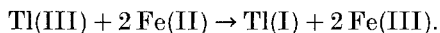
1. Das Auftreten von Precursor— oder Postcursor—Komplexen als kinetisch beobachtbare Zwischenprodukte. Der Grund dafür, warum dies in Wasser gewöhnlich nicht möglich ist⁷, ist offensichtlich in den ausgezeichneten koordinationschemischen Eigenschaften des Wassers zu suchen⁸. Durch diese werden potentielle Donor- und Acceptorstellen der Ligandenhüllen der beteiligten Metallkomplexe solvatisiert und damit deaktiviert. Als Folge treten Precursorkomplexe nur als metastabile Zustände, nicht aber als beobachtbare Zwischenprodukte auf.

2. Das Auftreten von Gleichgewichten, an denen Metallsolvatmoleküle unterschiedlicher Koordinationszahl beteiligt sind. In unserem Fall:



So haben wir z. B. gefunden, daß etwa die Hälfte des eingesetzten Eisen(II)-*DMF*-Solvates in *AN* in Form des penta-kordinierten Komplexes vorliegt¹. In wäßriger Lösung müssen analoge Gleichgewichtsreaktionen bei einem Inner-sphere-Mechanismus ebenfalls der Elektronenübertragung vorausgehen, können aber nicht beobachtet werden, da wegen der hohen Donorstärke des Wassers die Konzentration niedriger koordinierter Komplexe stets unmerkbar klein bleibt.

Allgemein kann man also aus Untersuchungen in schwach koordinierenden Lösungsmitteln weiterreichende mechanistische Information erwarten. Die bisherigen Forschungsergebnisse ermuntern uns nun, auch nicht-komplementäre Redoxreaktionen unter die Lupe zu nehmen. Wir denken da an die bekannte Reaktion zwischen Thallium(III) und Eisen(II),

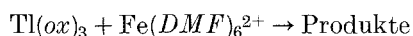


Bei dieser Reaktion sollte die Beobachtung von Zwischenprodukten besonders interessant sein, und zwar wegen der alten Frage, ob die Reaktion über $Tl(II)$ (Ein-Elektronenübergang) oder $Fe(IV)$ (Zwei-Elektronenübergang) abläuft. Lange Zeit bestand darüber völlige Unklarheit^{9,10}, und wenn man sich heute zugunsten des $Tl(II)$ entschieden hat^{11,12}, so sind es doch nur indirekte Indizien, die dafür sprechen.

Freilich besteht an der Untersuchung dieser Redoxreaktion noch

von anderer Seite Interesse, wie wir schon in Verbindung mit den Acetylacetonat-Komplexen des Co(III) und Mn(III) erwähnt haben². Nämlich so wie jene, sind auch Thallium(III)-komplexe seit langem als Redoxkatalysatoren, beispielsweise bei der Oxidation von Olefinen zu Glykolen¹³⁻¹⁸, bekannt. Allerdings scheint man von einem allgemeinen Verständnis ihrer Wirkungsweise noch entfernt zu sein. Wir hoffen, durch die vorliegende Arbeit einen Beitrag dazu zu leisten.

In Anlehnung an die bisherigen Untersuchungen betrachten wir die Reduktion von Tris(oxinato)thallium(III), sowie einiger in 5-Stellung substituierter Komplexe, durch das Fe(II)-DMF-Solvat.



Experimenteller Teil

Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel Propylencarbonat (*PC*) und Acetonitril (*AN*) erfolgten nach Standardmethoden¹⁹.

Tris(5-nitro-8-hydroxychinolino)thallium(III) [$\text{=Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3$] wurde, wie im vorangehenden Artikel²⁰ beschrieben, hergestellt. Analog dazu wurde die 5-cyano- und 5-chlorsubstituierte Verbindung, sowie das unsubstituierte $\text{Tl}(\text{ox})_3$, aus den entsprechenden Substanzen gewonnen. Von diesen wurde 5-Cyano-8-hydroxychinolin selbst synthetisiert⁴, die übrigen sind käuflich (Merck).

Die Herstellung von $\text{Fe}(\text{DMF})_6(\text{ClO}_4)_2$ [=Fe(II)] erfolgte wie früher¹.

Die kinetischen Messungen wurden am Stopped-flow-Spektralphotometer DURRUM D-110 durchgeführt. Wie zuvor²⁰ wurde die Produktbildung bei 20 °C im Bereich um 600 nm verfolgt (Küvettdicke 2 mm).

Wir möchten vorausschicken, daß die kinetischen Kurven für alle untersuchten Reaktionen gleiches Aussehen haben, wobei die Bruttogeschwindigkeiten mit den *Hammettschen* σ_p -Werten abnehmen, d. h. elektronenabziehende Substituenten verlangsamen die Reaktion, wie dies auch schon bei der Reduktion von Mangan(III)oxinaten gefunden wurde⁶. Mit der Stopped-flow-Ausrüstung ist die Reduktion von $\text{Tl}(\text{CNox})_3$ und $\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3$ in gleicher Weise gut zu verfolgen, aber mit den anderen beiden Systemen [der Reduktion von $\text{Tl}(\text{Cllox})_3$ und $\text{Tl}(\text{ox})_3$] kommt man an die Grenzen des Gerätes. Im letzten Fall konnten die Anfangsstadien der Reaktion überhaupt nicht erfaßt werden. Wenn auch Daten für alle Systeme zur Verfügung stehen²¹, beschränken wir uns im folgenden auf die Beschreibung der Reduktionskinetik des $\text{Tl}(\text{NO}_2\text{ox})_3$. Damit ist ein direkter Vergleich mit der Substitutionskinetik möglich. Allerdings werden wir die spektroskopischen Voruntersuchungen an Hand des Cyano-Systems durchführen, weil, wie wir gesehen haben²⁰, sich die Bandenlagen des Mono-, Bis- und Triseisen(III)nitro-oxinats zu wenig unterscheiden.

Ergebnisse und Diskussion

1. Stöchiometrie und Materialbilanz

Die stöchiometrischen Verhältnisse bei nicht-komplementären Redoxreaktionen sind recht kompliziert, besonders wenn man zusätzlich die Ligandenübertragungen berücksichtigen möchte. Aus diesem Grund sind sorgfältige spektroskopische Voruntersuchungen notwendig.

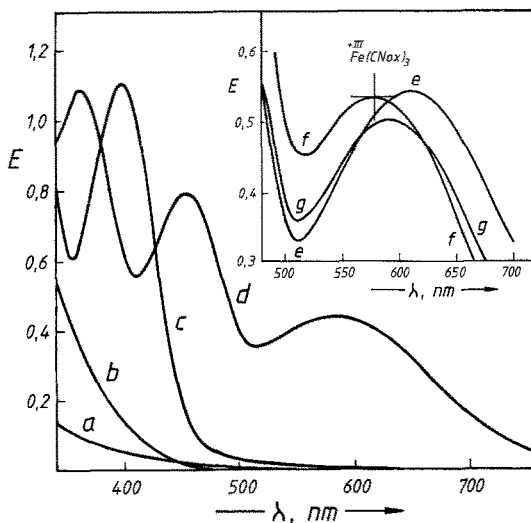


Abb. 1. Spektren von *a* Tl(I)perchlorat in PC, 20 mM, *b* Fe(II), 0,2 mM, *c* Tl(CNOx)₃, 0,2 mM, *d* Reaktionsprodukt einer äquimolaren Lösung von je 0,2 mM Tl(CNOx)₃ und Fe(II). Schichtdicke jeweils 0,5 cm. Nebendiagramm: Spektren der Reaktionsprodukte bei verschiedenen Überschüssen: *e* [Fe(II)] = 10 mM und [Tl(CNOx)₃] = 0,1 mM, *f* [Tl(CNOx)₃] = 1 mM und [Fe(II)] = 0,1 mM, *g* äquimolare Lösung je 0,1 mM. Schichtdicke jeweils 1 cm

Abb. 1 zeigt die Spektren der Reaktanten und der Reaktionsprodukte bei Verwendung von Tl(CNOx)₃. Wie im Fall der Substitution ist der Bereich um 600 nm für die kinetische Verfolgung der Produktbildung geeignet. Im Nebendiagramm sind die Spektren der Produkte für verschiedene Konzentrationsverhältnisse eingezeichnet. Bei Überschuß an Tl(III) bildet sich der Eisen(III)-Triskomplex, bei Eisenüberschuß hingegen ist das Absorptionsmaximum nach höheren Wellenlängen verschoben, was die Bildung von Mono- bzw. Bis-oxinato-eisen(III) anzeigt^{20,22,6}. Die Änderung der Extinktion bei 600 nm mit

der Konzentration ist aus Abb. 2 ersichtlich. Die linearen Kurvenzüge A-D, D-C, A-B, und B-E zeigen die Irreversibilität der Reaktion an. Die Abweichung bei verschiedenen Überschüssen an Fe(II) (Kurvenzug E-C) spiegelt die komplizierten stöchiometrischen und elektronischen Verhältnisse wider: Ab einem Konzentrationsverhältnis der Reaktan-

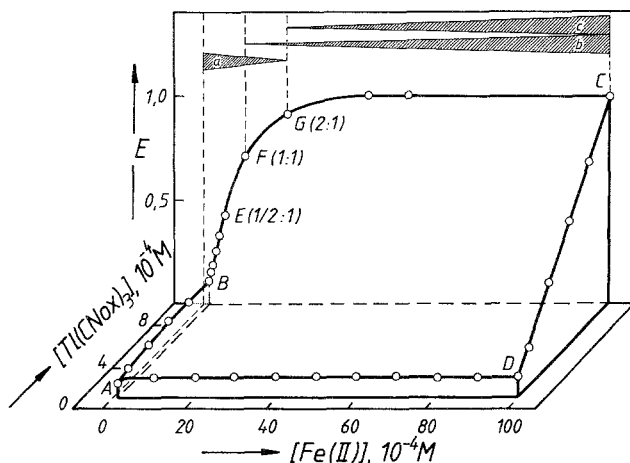


Abb. 2. Abhängigkeit der Endextinktion von den Reaktantenkonzentrationen bei 600 nm. A—B $[\text{Fe(II)}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Tl(III)}] = 0,1 \text{ mM} - 1 \text{ mM}$; A—D $[\text{Tl(III)}] = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}] = 0,1 \text{ mM} - 10 \text{ mM}$; B—C $[\text{Tl(III)}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}] = 0,1 \text{ mM} - 10 \text{ mM}$; D—C $[\text{Fe(II)}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Tl(III)}] = 0,1 \text{ mM} - 1 \text{ mM}$. Anmerkung zu Kurvenzug B—C: a Thallium liegt auch am Reaktionsende als Tl(III) vor, b zur quantitativen Bildung des Eisen(III)triskomplexes stehen nicht genügend Oxinat-Ionen zur Verfügung, c auch überschüssiges Fe(II) beteiligt sich an der Konkurrenz um Liganden

ten von 1:1 stehen nämlich zur quantitativen Bildung von Fe(CNox)_3 von vorneherein nicht genügend Oxinat-Ionen zur Verfügung. Außerdem konkurrieren Eisen(III) und Thallium(III) um Oxinat-Ionen²⁰. Bei weiterem Eisen(II)-Zusatz kann auch dieses selbst, wie früher gezeigt⁶, als Oxinat-Konkurrent auftreten.

2. Kinetik

Das Aussehen der kinetischen Kurven — Abb. 3 zeigt ein repräsentatives Beispiel — gleicht denjenigen für die Ligandentauschreaktion (vgl. mit Abb. 5 aus²⁰) und weist auf einen Mehrstufenprozeß hin. Auch muß wiederholt werden, daß bei Einsatz von Tl(III) im Überschuß

zusätzlich eine schnelle vorgelagerte Reaktionsstufe auftaucht. Sie ist mit der Existenz einer aktiven Thalliumoxinat-Spezies verbunden, wie dies auch in der anfänglichen Abweichung von der Linearität im $\lg E-t$ -Diagramm (z. B. im Nebendiagramm der Abb. 4) zum Ausdruck kommt. In der nun folgenden Behandlung der kinetischen Kurven wird diese Reaktionsstufe nicht berücksichtigt.

Extinktion-Zeit-Kurven sind nach der klassischen Methode in vier Meßreihen aufgenommen worden.

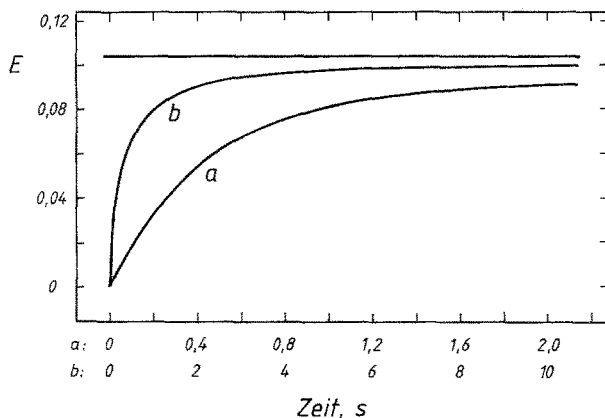


Abb. 3. Oszilloskopaufnahme bei verschiedenen Zeitauslenkungen einer Lösung von $[\text{Fe(II)}] = 10 \text{ mM}$ und $[\text{Tl(III)}] = 0,1 \text{ mM}$ bei 600 nm

a) $[\text{Tl(III)}] = 10^{-3} \text{ M}$ und $[\text{Fe(II)}] = 10^{-4} - 10^{-3} \text{ M}$.

Im $\lg E-t$ -Diagramm der Abb. 4 können alle Kurven zur Deckung gebracht werden. Diese als Invarianz I bezeichnete Eigenschaft²³ zeigt an, daß sich der Reaktionsablauf — bei den gewählten Konzentrationsverhältnissen — nur aus Schritten (pseudo)erster Ordnung zusammensetzt. Die $\lg E-t$ -Kurven nähern sich gegen Reaktionsende einer Geraden (d. h. es läuft nun eine einzige Reaktion erster Ordnung ab). Mit Hilfe der gelegten Endtangente kann der anfängliche Kurventeil linearisiert werden, wie es im Nebendiagramm geschehen ist. Diese Beobachtungen weisen auf die Abfolge zweier Reaktionen (pseudo)erster Ordnung hin. Das wird auch durch das $v-E$ -Diagramm bestätigt, das gleiches Aussehen hat wie Abb. 6 der vorangegangenen Arbeit²⁰: jede $v-E$ -Kurve kann in zwei Gerade aufgelöst werden, deren Anstiege $k_{1(\text{eff})}$ und $k_{2(\text{eff})}$ nicht von der Eisenkonzentration abhängen: $d[\text{P}]/dt = k_{1(\text{eff})} \cdot [\text{Fe(II)}_1] + k_{2(\text{eff})} \cdot [\text{Fe(II)}_2]$, wobei $[\text{Fe(II)}_1] + [\text{Fe(II)}_2] = [\text{Fe(II)}]$, mit $k_{1(\text{eff})} = 1,8 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$ und $k_{2(\text{eff})} = 0,2 \pm 0,02 \text{ s}^{-1}$.

b) $[\text{Fe(II)}] = 10^{-2} M$ und $[\text{Tl(III)}] = 5 \cdot 10^{-5} - 10^{-3} M$.

Die Ergebnisse sind zu a) analog, also

$d[\text{P}]/dt = k_{1(\text{eff})} \cdot [\text{Tl(III)}]_1 + k_{2(\text{eff})} \cdot [\text{Tl(III)}]_2$, wobei $[\text{Tl(III)}]_1 + [\text{Tl(III)}]_2 =$
 $= [\text{Tl(III)}]$, mit $k_{1(\text{eff})} = 8,2 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$ und $k_{2(\text{eff})} = 2,1 \pm 0,2 \text{ s}^{-1}$.

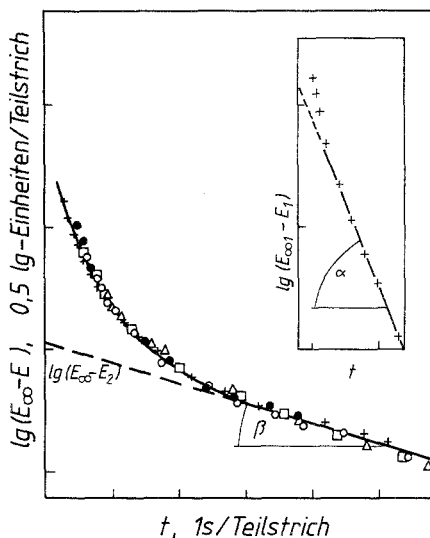


Abb. 4. Auftragung von $\log E$ gegen die Zeit für die Experimentalserie (a). $[\text{Tl(III)}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{Fe(II)}]$: (Δ) $0,1 \text{ mM}$, (\bullet) $0,15 \text{ mM}$, ($+$) $0,2 \text{ mM}$, (\circ) $0,4 \text{ mM}$ und (\square) 1 mM . (Ca. 10% der anfänglichen Extinktionsänderung sind nicht aufgenommen.) Im Nebendiagramm: Linearisierung des ersten Kurventeils²³

c) $[\text{Tl(III)}] = 10^{-4}$ und $[\text{Fe(II)}] = 10^{-4} - 10^{-2} M$.

Man erhält $v-E$ -Diagramme, die ebenfalls je Experiment in zwei Gerade aufgelöst werden können (d. h. es handelt sich wieder um einen Zweistufenprozeß), aber die Steigungen hängen von $[\text{Fe(II)}]$ ab (Abb. 5). Die Werte der ersten Stufe $k_{1(\text{eff})}$ streben einem Grenzwert zu, die doppelt-reziproke Auftragung ergibt eine Gerade (Abb. 6). Demnach läuft diese Stufe über ein Zwischenprodukt ab, mit $k_{10} \sim 10 \text{ s}^{-1}$ für die Zersetzung des Zwischenproduktes und der *Michaelis*-Konstante, $K_M \sim 370 M$. Für die zweite Stufe ergibt sich eine lineare Abhängigkeit von $k_{2(\text{eff})}$ von $[\text{Fe(II)}]$. Damit kann eine Konstante zweiter Ordnung ($k_2 \sim 220 M^{-1} \text{ s}^{-1}$) abgeschätzt werden.

Es wurde auch noch eine andere Experimentalserie mit $[\text{Tl(III)}] = 10^{-3} M$ und $[\text{Fe(II)}] = 10^{-3} - 10^{-2} M$ durchgeführt, deren Ergebnisse aus Tabelle 1 zu entnehmen sind.

d) $[\text{Fe(II)}] = 10^{-4} M$ und $[\text{Tl(III)}] = 10^{-4} - 10^{-3} M$.

Sowohl $k_{1(\text{eff})}$ wie $k_{2(\text{eff})}$ steigen linear mit $[\text{Tl(III)}]$, $k_{1(\text{eff})} = k_1 [\text{Tl(III)}]$ und $k_{2(\text{eff})} = k_2 [\text{Tl(III)}]$.

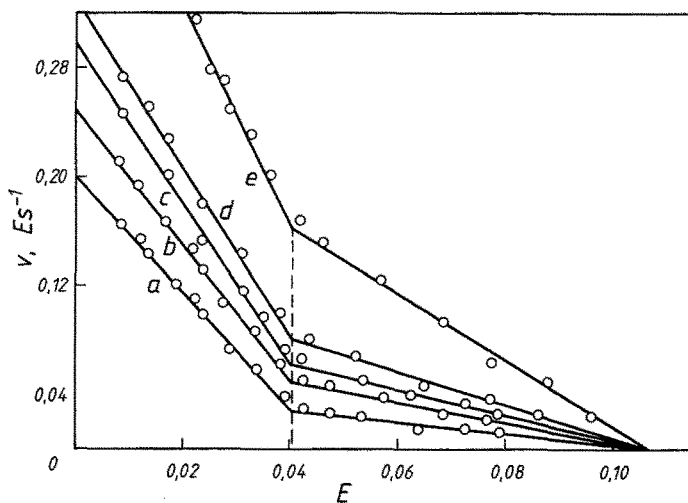


Abb. 5. Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Extinktion für Experimentalserie (c). $[\text{Tl(III)}] = 0,1 mM$, $[\text{Fe(II)}] = a$ 2 mM, b 3 mM, c 4 mM, d 5 mM und e 10 mM

Aus den Anstiegen ergibt sich für die Konstanten zweiter Ordnung $k_1 = 2,1 \cdot 10^3 M^{-1} s^{-1}$ und $k_2 = 150 M^{-1} s^{-1}$. Es ist festzuhalten, daß k_1 aus d) mit der Anfangssteigung der Abb. 6 recht gut übereinstimmt. Bei Einsatz größerer Überschüsse an Tl(III), was aber aus Löslichkeitsgründen nicht möglich ist, sollte ebenfalls Sättigung eintreten und die Kurve in Abb. 6 nachvollzogen werden. (Bei Verwendung anderssubstituierter Thalliumkomplexe wurde tatsächlich ein solches „Sättigungsverhalten“ beobachtet²¹.) Schließlich wird vermerkt, daß k_2 aus c) und d) nicht übereinstimmt.

3. Mathematisches Modell

Da die $v-E$ -Kurven gleiches Aussehen haben wie die für den Ligandentausch zwischen $\text{Tl}(\text{NO}_2\text{Ox})_3$ mit Fe(III) , ist es naheliegend,

die experimentellen Kurven mit demselben Schema zu beschreiben: eine Folgereaktion, bei der gemeinsam mit dem Produkt auch das Zwischenprodukt verfolgt wird. Allerdings muß man berücksichtigen, daß sich die Substitutionsreaktion aus zwei Reaktionen echter erster Ordnung zusammensetzt, während wir es hier mit Reaktionen zweiter Ordnung zu tun haben. Von dieser Warte aus ist es verwunderlich, daß sich auch bei Konzentrationsverhältnissen, für die die Bedingung der

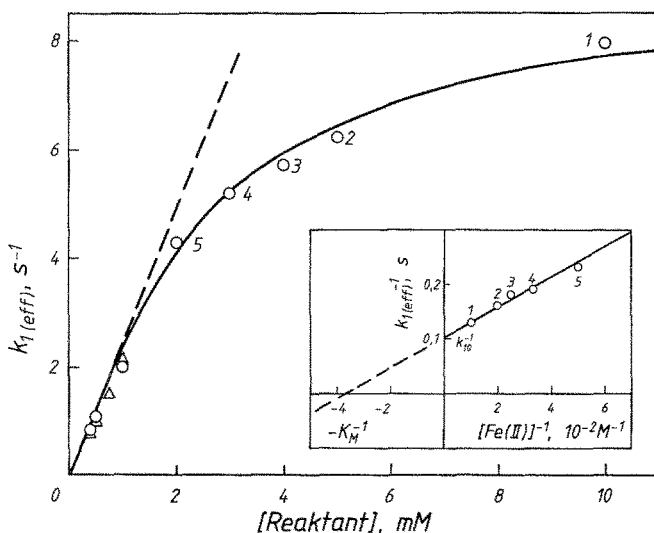
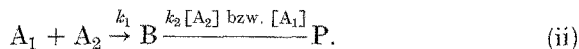


Abb. 6. Abhängigkeit von $k_{1(\text{eff})}$ (experimentell) von der Überschußkonzentration für 0,1 mM des Reaktanten (Δ) Ti(III), (\circ) Fe(II). Im Nebendiagramm: *Michaelis-Menten*-Auftragung

pseudo-ersten Ordnung nicht mehr erfüllt ist, die v — E -Kurven in zwei Gerade zerlegen lassen, und daß, was gleichbedeutend ist, die kinetische Kurve einer äquimolaren Lösung auch über die $\lg E$ — t -Kurve in Abb. 4 gelegt werden kann. Wie dem auch sei, für die Computersimulation unterscheiden wir die beiden Fälle, bei denen einer der beiden Reaktanten in großem Überschuß eingesetzt wird,



wenn nämlich $[A_2]_0 \gg [A_1]_0$, $k_{1(\text{eff})} = k_1 [A_2]_0$ und $k_{2(\text{eff})} = k_2 [A_2]_0$ gilt, bzw. wo das nicht der Fall ist:

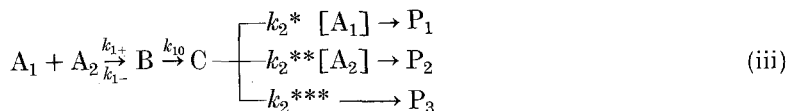


Die Extinktion zur Zeit t setzt sich in beiden Fällen zusammen aus:

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

Die kinetischen Kurven werden mit Hilfe einer MIR-2-Rechenanlage durch direkte numerische Integration der entsprechenden differentiellen Geschwindigkeitsgleichung berechnet (Standardprogramm am Lehrstuhl für Kybernetik des *Mendeleev*-Instituts in Moskau) und auf einem Bildschirm mit den experimentellen Kurven verglichen. Für Schema (i) werden, analog zu²⁰, vier Konstanten eingegeben und variiert, nämlich $k_{1(\text{eff})}$, $k_{2(\text{eff})}$, E_1 (Höhe der ersten Stufe) und E_{ges} (gesamte Extinktionsänderung). Für Schema (ii) muß noch zusätzlich das Konzentrationsverhältnis der Reaktanten eingegeben werden. Die erhaltenen Konstanten zweiter Ordnung werden in solche pseudo-erster Ordnung umgerechnet. Tabelle 1 faßt alle ermittelten Werte zusammen. Die gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Kurven (ähnlich wie in Abb. 7 aus²⁰) bestätigt, daß auch für die Redoxreaktion unsere Hypothese einer Folgereaktion angewandt werden kann.

Aus der Abhängigkeit der Konstanten pseudo-erster Ordnung $k_{1(\text{eff})}$ und $k_{2(\text{eff})}$ von der Überschußkonzentration [es ergibt sich dasselbe Bild wie zuvor in (c) und (d)] kann nun ein detailliertes Reaktionsmodell entworfen werden. In der ersten Reaktionsstufe entstehen zunächst aus den beiden Reaktanten zwei aufeinanderfolgende Zwischenprodukte. Die Tatsache, daß die Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung der zweiten Stufe bei Fe(II)- bzw. Tl(III)-Überschuß verschiedene Werte annimmt, kann so gedeutet werden, daß das zweite Zwischenprodukt mit überschüssigem Fe(II) bzw. Tl(III) unterschiedlich weiterreagiert. Da auch bei einem Reaktantenverhältnis von 1:1 eine zweite Stufe auftritt, müssen wir in dieser drei parallele Wege annehmen:



Dabei bedeutet $A_1 = \text{Tl(III)}$ und $A_2 = \text{Fe(II)}$. Die Konstanten ergeben sich aus der graphischen Verarbeitung der Computerwerte für $k_{1(\text{eff})}$ und $k_{2(\text{eff})}$ zu: $K_M = 380 M$, $k_{10} = 10 \text{ s}^{-1}$, $k_2^* = 140 M^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2^{**} = 270 M^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_2^{***} = 0,22 \text{ s}^{-1}$.

Untersuchungen im Lösungsmittelgemisch PC—AN

Ursprünglich wollten wir die Reaktion auch in reinem Acetonitril ausführen. Da dies die geringe Löslichkeit der Thalliumverbindungen

Tabelle 1. Experimentelle und berechnete kinetische Daten für die beiden Reaktionsstufen bei der Reduktion von Thallium(III)nitroxinat durch Eisen(II) in Propylencarbonat

[Tl(III)] mM	[Fe(II)] mM	$k_{1(eff)}$ s ⁻¹	experimentell ^a			berechnet ^b				
			$k_{2(eff)}$ s ⁻¹	ΔE_1^c	ΔE_{ges}^d	$k_{1(eff)}$ s ⁻¹	$k_{2(eff)}$ s ⁻¹	ΔE_1^c	ΔE_{ges}^d	
(a)										
1,0	0,1	1,9	0,18	0,06	0,12					
1,0	0,15	1,9	0,18	0,09	0,18	1,8	0,22	0,09	0,17	
1,0	0,2	1,9	0,18	0,12	0,24	1,8	0,22	0,12	0,21	
1,0	0,3	1,8	0,22	0,18	0,33	1,7	0,22	0,18	0,32	
1,0	0,4	1,8	0,22	0,24	0,46	1,7	0,22	0,24	0,47	
1,0	0,5	2,0	0,15	— ^e	— ^e					
1,0	1,0	1,4	0,29	— ^e	— ^e	1,7	0,22	0,49	1,03	
(b)										
0,05	10,0	8,1	2,0	0,02	0,06	8,3	2,5	0,02	0,05	
0,1	10,0	8,2	2,1	0,04	0,11					
0,25	10,0	8,0	2,0	0,12	0,32	8,3	2,5	0,05	0,28	
0,5	10,0	8,2	2,3	0,42	0,70					
1,0	10,0	8,4	1,9	0,83	1,40	8,3	2,5	0,75	1,15	
(c)										
1,0	1,0	1,4	0,29	— ^e	— ^e	1,7	0,22	0,49	1,03	
1,0	2,0	4,7	0,40	0,74	1,18	4,8	0,51	0,75	1,19	
1,0	3,0	6,0	0,85	0,80	1,18	6,2	0,64	0,79	1,27	
1,0	4,0	6,5	1,0	0,80	1,19	6,6	1,3	0,75	1,19	
1,0	5,0	7,4	1,2	0,82	1,19	7,8	1,4	0,79	1,26	
1,0	10,0	8,0	2,1	0,70	1,19	8,3	2,5	0,75	1,15	
(d)										
0,1	0,1	0,21	0,02	0,06	0,12					
0,35	0,1	0,62	0,06	0,07	0,13	0,64	0,05	0,06	0,10	
0,4	0,1	0,82	0,07	0,07	0,13					
0,5	0,1	1,1	0,07	0,07	0,13	1,0	0,08	0,06	0,10	
0,75	0,1	1,5	0,11	0,07	0,13	1,1	0,10	0,07	0,10	
1,0	0,1	2,1	0,15	0,07	0,13	2,2	0,15	0,06	0,10	

^a Aus $v-E$ - oder $\lg E-t$ -Auftragungen.

^b Nach Schema (i) bzw. (ii).

^c Extinktionsänderung in der ersten Stufe.

^d Gesamtextinktionsänderung.

^e Reaktionsende nicht abgewartet.

jedoch nicht erlaubt, verwenden wir ein Lösungsmittelgemisch im Volumsverhältnis 1 : 1. Es geht uns hier nicht um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Lösungsmittel, sondern darum, daß durch die Änderung des Reaktionsmediums die relativen Geschwindig-

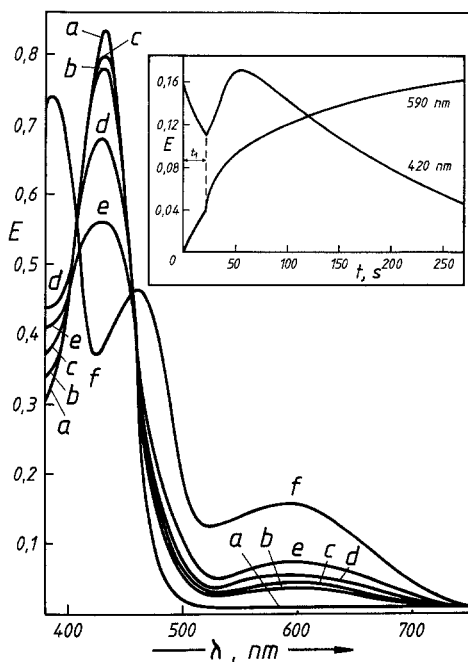


Abb. 7. Spektrum einer Reaktionsmischung von $[\text{Ti}(\text{NO}_2\text{ox})_3] = 0,2 \text{ mM}$ und $[\text{Fe}(\text{II})] = 1 \text{ mM}$ in einem Lösungsmittelgemisch $\text{PC}:\text{AN} = 1:1$ nach (b) 20 s, (c) 30 s, (d) 90 s, (e) 180 s und (f) 1800 s, Endprodukt. Weiters (a) reines $\text{Ti}(\text{NO}_2\text{ox})_3$, 0,2 mM. Nebendiagramm: Extinktion—Zeit-Kurven derselben Mischung bei 400 und 590 nm

keiten einzelner Reaktionsstufen verändert und dadurch weitere kinetisch sichtbar gemacht werden können. Oberflächlich betrachtet sieht es dann so aus, als verändere sich der Mechanismus, was aber eigentlich nicht zutrifft; vielmehr wird die Aufstellung eines umfassenderen Reaktionsschemas ermöglicht. Beispielsweise läuft die Reduktion von $\text{Co}(\text{acac})_3$ durch $\text{Fe}(\text{II})$ in PC in zwei Stufen, in AN hingegen nur in einer einzigen ab. Als Ursache wurde eine unterschiedliche Stabilität von Zwischenprodukten in den beiden Lösungsmitteln angeführt^{2,3}.

Das Ergebnis der Untersuchungen im PC — AN -Gemisch ist in vorliegendem Fall noch auffälliger, wie dies das Nebendiagramm zu Abb. 7 zeigt. Wir erhalten, je nach Wellenlänge, kinetische Kurven mit Knicken, Maxima und Minima. Zur Klärung der Frage, ob ein Zwischenprodukt auftritt, dessen Spektrum sich von dem der Reaktanten als auch der Produkte stark unterscheidet, werden zwischen 350 und 750 nm in 5 nm-Intervallen Extinktion—Zeit-Kurven aufgenommen^{24,25,6}. Abb. 7 gibt die Zeitabhängigkeit des Spektrums des reagie-

renden Systems wieder. Demnach entsteht zu keiner Zeit ein gefärbtes Zwischenprodukt mit neuen Absorptionsbanden. Versuchen wir also, in Weiterführung unseres Folgereaktion-Schemas, das ungewöhnliche Aussehen der kinetischen Kurven durch die Abfolge von Zwischenprodukten mit gleichen Absorptionsbanden aber unterschiedlichen Extinktionskoeffizienten zu erklären. Dabei haben wir gefunden, daß einzelne Experimente sehr gut durch Schema (iv)



beschrieben werden können, mit einer Extinktion

$$E = (\varepsilon_A[A] + \varepsilon_B[B] + \varepsilon_C[C] + \varepsilon_P[P]) \cdot d.$$

Allerdings ist eine zeitliche Übereinstimmung des Minimums bei 420 nm mit dem Knick bei 590 nm des Experiments (Abb. 7) nicht zu erreichen, egal wie auch die sieben Konstanten variiert werden (genau genommen „nur“ fünf, weil ε_A und ε_P bekannt sind). Dies wird erst durch Annahme eines dritten Zwischenproduktes möglich,



mit

$$E = (\varepsilon_A[A] + \varepsilon_B[B] + \varepsilon_C[C] + \varepsilon_D[D] + \varepsilon_P[P]) \cdot d$$

wenn man annimmt, daß ein Zwischenprodukt, nämlich das zweite, farblos ist. Der Vielzahl von Variablen entsprechend ist uns nicht an einer genauen Wiedergabe der experimentellen Kurven gelegen, vielmehr, wie gesagt, an einer zeitlichen Übereinstimmung von Minimum und Knick. Dies wird mit folgenden Werten erreicht:

Kurve bei 240 nm: $k_1 \sim 0,25 \text{ s}^{-1}$, $k_2 \sim 0,3 \text{ s}^{-1}$, $k_3 \sim 0,4 \text{ s}^{-1}$, $k_4 \sim 0,9 \text{ s}^{-1}$, $\varepsilon_A = 1,7 \cdot 10^4$, $\varepsilon_B \sim 6 \cdot 10^3$, $\varepsilon_C \sim 0$, $\varepsilon_D \sim 6 \cdot 10^3$ und $\varepsilon_P = 1 \cdot 10^4$.

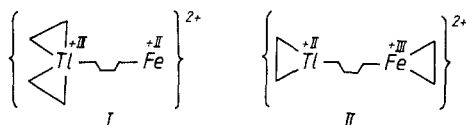
Kurve bei 590 nm: gleiche k_i wie bei 400 nm, $\varepsilon_A = 0$, $\varepsilon_B \sim 2 \cdot 10^3$, $\varepsilon_C \sim 0$, $\varepsilon_D \sim 1 \cdot 10^4$ und $\varepsilon_P = 4,6 \cdot 10^3$.

Wir wollen festhalten, daß diese Kurven für einen vierfachen Überschuß des Reduktionsmittels gelten. Darüber hinaus haben wir auch analoge Berechnungen für äquimolare Reaktanten angestellt. Dabei können die experimentellen Kurven mit denselben Werten der Geschwindigkeitskonstanten k_1 — k_3 grob simuliert werden. Wichtig ist die Feststellung, daß die letzte Stufe aber fehlt [d. h. es kann Schema (iv) angewandt werden]. *Abschließend kann also gesagt werden, daß die Hypothese des Folgereaktion-Schemas auf der ganzen Linie erfolgreich ist.*

4. Mechanistisches Modell

Auf Grund der spektroskopischen und kinetischen Ergebnisse — in Verbindung mit dem zuvor behandelten Ligandentausch²⁰ — kann für die Reduktion von Thallium(III)oxinat mit Eisen(II) in schwachkoordinierenden Lösungsmitteln folgender Reaktionsmechanismus vorgeschlagen werden.

Aktives (ein Chelatring ist bereits geöffnet) und normales $\text{Tl}(\text{ox})_3$ bilden mit $\text{Fe}(\text{II})$ nach zweiter Ordnung einen zweikernigen Precursor-komplex I. In diesem Inner-sphere-Komplex erfolgt schnell die Übertragung eines Elektrons und eines Liganden unter Bildung des Zwischenproduktes II [entspricht B in Schema (iv)].



Was die anfangs erwähnten Möglichkeiten eines Ein- oder Zweielektronenüberganges betrifft, spricht alles dafür, daß es sich bei den Zwischenprodukten I und II um Thallium(II)-Verbindungen handelt. Zum einen gleicht die spektrale Änderung um 600 nm in Abb. 7 völlig den Kurven der spektralphotometrischen Titration von $\text{Fe}(\text{III})$ mit $\text{Li}(\text{NO}_2\text{ox})$ ²⁰. Während der Redoxreaktion werden also ohne Umwege die Spektren der Eisen(III)-Mono-, Bis- und Triskomplexe durchlaufen. Zum anderen ist es begründet anzunehmen, daß $\text{Tl}(\text{II})$ oxinat, ähnlich wie $\text{Tl}(\text{I})$ oxinat, nur wenig farbig ist: *Falcinella* et al.¹² zeigten, daß Tl^{2+} im Bereich um 400 nm nicht absorbiert. Wenn man noch berücksichtigt, daß sich die Mono-, Bis- und Triskomplexe des Eisen(III)nitroxinats bezüglich der Lage der Absorptionsmaxima so gut wie nicht unterscheiden, würde man das Auftreten von isosbestischen Punkten in den zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Spektren erwarten. Diese sind tatsächlich in Abb. 7 angedeutet und weisen darauf hin, daß die spektrale Änderung mit der Zeit in der Hauptsache vom Verschwinden des $\text{Tl}(\text{III})$ oxinates und der Bildung von Eisen(III)oxinaten geprägt ist.

Eine Durchsicht der oben angegebenen Extinktionskoeffizienten der Zwischenprodukte B , C und D im Schema (v) fügt sich zwanglos in dieses Bild. Wir hatten zuvor behauptet²⁰, daß der Eisen(III)komplex mit einem einzigen geschlossenen Chelatring, $\{(\text{ox})\text{Tl}(\text{III})-\text{ox}-\text{Fe}(\text{III})(\text{ox})\}^{3+}$, schon etwa 55% der Extinktion von $\text{Fe}(\text{ox})_3$ aufweist.

Es ist nun direkt erstaunlich, daß die Extinktionskoeffizienten ε_B und ε_P bei 590 nm gerade dieses Verhältnis wiedergeben. Als nächstes fällt auf, daß © sowohl bei 420 als auch bei 590 nm nicht absorbiert. Da offensichtlich erst Eisen(III)komplexe mit geschlossenen Chelatringen im Bereich von 600 nm absorbieren²⁰, müssen im Zwischenprodukt © alle Oxinat-Liganden nur einfach an Eisen(III) koordiniert sein. Dies wurde im anschließenden Reaktionsschema berücksichtigt. (In gleicher Weise soll auch das Zwischenprodukt I farblos sein.)

Wir haben bereits vermerkt, daß das Zwischenprodukt II, außer der gerade angesprochenen Reaktion mit sich selbst zu ©, noch auf zwei anderen Wegen weiterreagiert. Während bei Überschuß an Fe(II) der zweite Elektronenübergang von Fe(II) auf Tl(II) in einem weiteren Komplex erfolgt, dürften bei Tl(III)-Überschuß Disproportionierungsreaktionen beteiligt sein. Eine letzte Reaktionsstufe, die nur bei Eisen(II)überschuß in Erscheinung tritt, muß als Ligandentauschreaktion zwischen $Fe(ox)_2^+$ und Fe^{2+} gedeutet werden⁶. Damit haben wir das Zwischenprodukt ④ identifiziert und können folgenden Überblick über diese wohl komplizierte Reaktion geben (Abb. 8).

5. Schlußfolgerungen

Auffallend sind die Parallelen zwischen der Kinetik der Redoxreaktion zwischen Tl(III) und Fe(II) einerseits und der bloßen Oxinatübertragung von Tl(III) auf Fe(III) andererseits. Sekundäre Unterschiede dahingehend, daß im zweiten Fall nicht die Bildung, sondern nur die Zersetzung (bzw. Umlagerung) von Zwischenprodukten kinetisch sichtbar ist, folgen aus dem besseren Akzeptorverhalten des Fe(III) verglichen mit Fe(II). Der Substituenteneffekt (siehe exp. Teil) weist darauf hin, daß der Angriff von Fe(II) bzw. Fe(III) auf die O-Atome gebundener Oxinat-Ionen die Geschwindigkeit beherrscht. (Das trifft sowohl auf die Bildung des Precursors als auch auf Umlagerungen im Postcursor zu²¹.) Während die primäre Zwischenproduktbildung zwischen Tl(III) und Fe(III) schneller ist als zwischen Tl(III) und Fe(II), ist die Umlagerung im Redox-Zwischenkomplex $\{Tl(II)-Fe(III)\}$ schneller als in $\{Tl(III)-Fe(III)\}$: Jetzt ist Tl(II) der schlechtere Akzeptor gegenüber Tl(III).

Nun zum Vergleich der Reduktion von Tl(III) mit Mn(III) und Co(III). Erstmals bei Tl(III)-Chelatkomplexen haben wir das Auftreten von aktiven Spezies beobachtet (d. h. ein Chelatring ist geöffnet), während bei den anderen Reaktionen (z. B.²) die analogen aktiven Komplexe erst durch Produkte oder andere Reaktionsteilnehmer (Donoren wie *DMF*) gebildet werden. Diese hohe (Re-)Aktivität der Thallium(III)-Komplexe erübrigt katalysierte und/oder autokataly-

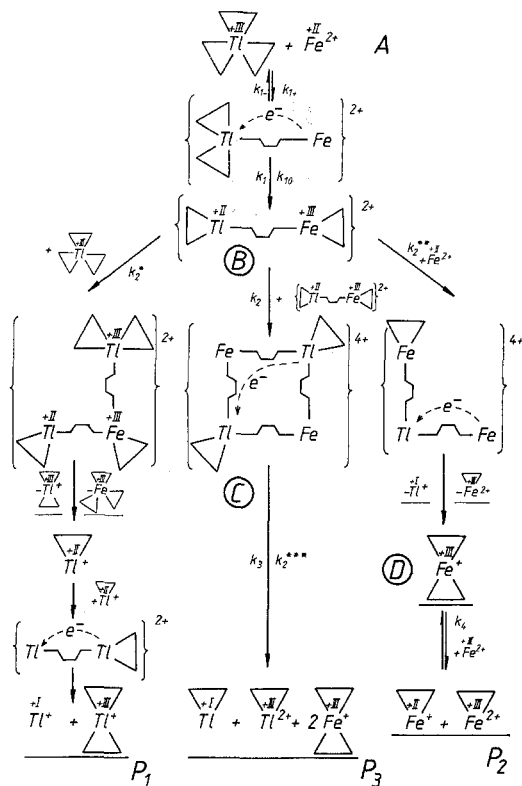


Abb. 8. Reaktionsverlauf der Reduktion von Thallium(III)oxinat mit Fe(II) in schwach koordinierenden Lösungsmitteln. Koordiniertes *DMF* ist nicht berücksichtigt, Endprodukte sind unterstrichen. Symbole: (A) Ausgangsstoffe, (B), (C), (D) — gemäß Schema (v) und P₁₋₃ — gemäß Schema (iii)

sierte Reaktionswege, wie sie für die Reduktion von Co(III)- und Mn(III)-Chelatkomplexen typisch sind. So gesehen ist sogar das hier behandelte nichtkomplementäre Redoxsystem einfacher als das komplementäre. Aktives Tl(III) scheint Reaktionen zu katalysieren, die in anderen Reaktionen, wie etwa zwischen Mn(*acac*)₃ und Fe(*DMF*)₆³⁺ geschwindigkeitsbestimmend sind, nämlich die Abspaltung von *DMF* von letzterem²⁶. Man kann dies auch anders ausdrücken, nämlich daß angreifendes Tl(*ox*)₃ nicht zwischen hexa- und penta-kordinierten Komplexen unterscheiden kann.

Weiters möchten wir noch auf die Reaktivitätsunterschiede zwischen {Tl(II)—Fe(III)}- und {Mn(II)—Fe(III)}-oxinatkomplexen hinweisen.

Während in letzteren die Reaktionen im Cluster direkt zur Bildung von $\text{Fe}(\text{o}x)_3$ führen, kommen diese konsekutiven Ligandenauschreaktionen zwischen $\text{Tl}(\text{II})$ und $\text{Fe}(\text{III})$ zum Stillstand, sobald ein Ligand übertragen ist und ein weiterer als Brücke dient $\{(\text{o}x)\text{Tl}(\text{II})-\text{o}x-\text{Fe}(\text{III})(\text{o}x)\}^{2+}$. Dieser Komplex reagiert erst mit überschüssigen Reaktanten, oder — offensichtlich — auch mit sich selbst, zu den Endprodukten. Wenn dieses Phänomen etwas mit den besonderen Eigenschaften von Thallium(II)-Verbindungen zu tun hat, dann war dies erwähnenswert.

Alle diese Schlußfolgerungen mögen mit eine Erklärung für die hohe katalytische Aktivität von Thallium(III)-Komplexen sein.

Dank

Wir danken dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die finanzielle Ermöglichung der Untersuchungen (Projekt Nr. 3270) und der sowjetischen sowie der österreichischen Regierung für die Gewährung von Stipendien an *R. W. S.* bzw. *V. N. S.* Unser Dank gilt auch Herrn *H. Schauer* für die Anfertigung der Abbildungen.

Literatur

- ¹ Schmid R., Sapunov V. N., Krist R., Gutmann V., Inorg. Chim. Acta **24**, 25 (1977).
- ² Schmid R., Sapunov V. N., Int. J. Chem. Kinet. **11**, 741 (1979).
- ³ Schmid R., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **83**, 522 (1979).
- ⁴ Soukup R. W., Schmid R., Sapunov V. N., Gutmann V., Z. Phys. Chem. Neue Folge **119**, 129 (1980).
- ⁵ Soukup R. W., Schmid R., Sapunov V. N., Gutmann V., ibid. **119**, 139 (1980).
- ⁶ Soukup R. W., Sapunov V. N., Schmid R., Gutmann V., ibid. **119**, 147 (1980).
- ⁷ Gaswick D., Haim A., J. Amer. Chem. Soc. **93**, 7347 (1971).
- ⁸ Schmid R., Rev. Inorg. Chem. **1**, 117 (1979).
- ⁹ Johnson J., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 959 (1952).
- ¹⁰ Forchheimer O. L., Epple R. P., J. Amer. Chem. Soc. **74**, 5772 (1952).
- ¹¹ Ashurst K. G., Higginson W. C. E., J. Chem. Soc. **1953**, 3044.
- ¹² Falcinella B., Felgate P. D., Laurence G. S., J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) **1974**, 1367.
- ¹³ Grinstead R., J. Org. Chem. **26**, 238 (1961).
- ¹⁴ Henry P. M., J. Amer. Chem. Soc. **87**, 990, 4423 (1965).
- ¹⁵ Henry P. M., Adv. Chem. Ser. **70**, p. 126—154 (1968).
- ¹⁶ Kruse W., Bednarski T. M., J. Org. Chem. **36**, 1154 (1971).
- ¹⁷ Leonard J. J., US-Pat. 4, 146, 545 (1979).
- ¹⁸ Hirose I., Funahashi K., Fujii T., US-Pat. 3, 399, 956 (1968).
- ¹⁹ Schmid R., Sapunov V. N., Gutmann V., Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **80**, 456 (1976).
- ²⁰ Soukup R. W., Sapunov V. N., Atheshikashy H., Schmid R., Monatsh. Chem. **113**, 1093 (1982).

- ²¹ *Atheshikashy H.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1981.
- ²² *Soukup R. W.*, Dissertation, Technische Universität Wien, 1979.
- ²³ *Schmid R., Sapunov V. N.*, Non-formal Kinetics in Search for Chemical Reaction Pathways. Weinheim-New York: Verlag Chemie. 1982.
- ²⁴ *Hyde M. R., Sykes A. G.*, J. Chem. Soc. (Dalton Trans.) **1974**, 1550.
- ²⁵ *Lendon G. Mc., Martell A. E.*, Inorg. Chem. **15**, 2662 (1976).
- ²⁶ *Schmid R., Sapunov V. N.*, Int. J. Chem. Kinet. **11**, 1 (1979).