

## KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht  
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

## «Courbe caractéristique» d'un macrocristal de bromure d'argent\*

Le fait que des macrocristaux de bromure d'argent peuvent se comporter lors de l'exposition à la lumière d'une manière semblable à celle d'une émulsion photographique a été démontré par l'un de nous<sup>1</sup>. Ultérieurement, MITCHELL et coll.<sup>2</sup> ont repris et complété ces expériences.

Des séries d'expositions croissantes démontrent que l'on peut trouver sur de tels cristaux tous les stades d'une courbe caractéristique photographique depuis l'image négative jusqu'à l'image de deuxième inversion et de *print-out*. Une courbe semblable à une courbe caractéristique photographique a été tracée pour un monocristal de AgBr pur, exposé à des luminations croissantes avec un faisceau de lumière monochromatique. Les résultats suggèrent une nouvelle interprétation du phénomène de la deuxième inversion.

## Procédés expérimentaux

Le AgBr a été obtenu en versant une solution de AgNO<sub>3</sub>\*\* dans un excès de KBr\*\*, et des macrocristaux de AgBr monocristallins ont été préparés par la méthode de KYROPOULOS<sup>3</sup>. Ces cristaux ont été tournés en disques de 2 à 3 cm de diamètre et de 0,5 à 1 cm d'épaisseur, puis polis sur du velours de soie imprégné d'une solution de KCN 1-n.

\* Reçu le 27 avril 1965.

\*\* AgNO<sub>3</sub> puriss., Métaux Précieux S. A., Neuchâtel, et KBr Siegfried qualité Ph. H. V.

<sup>1</sup> CH. G. BOISSONNAS, *Fundamentals of photographic Sensitivity*, Butterworth, London 1951, p. 36. *Idem*, *Experientia* 5 (1949) 282. *Idem*, *C.R. Acad. Sci.* 230 (1951) 1278.

<sup>2</sup> H. D. KEITH et J. W. MITCHELL, *Philos. Mag.* 44 (1953) 877. J. M. HEDGES et J. W. MITCHELL, *Philos. Mag.* 44 (1953) 357.

<sup>3</sup> S. KYROPOULOS, *Z. anorg. allg. Chem.* 154 (1926) 308.

L'image monochromatique\* d'une fente est projetée sur le cristal poli et sec. La puissance est mesurée au moyen d'une pile thermoélectrique par comparaison avec une lampe étalonée\*\*. Les macrocristaux de AgBr sont développés dans une atmosphère d'azote à l'aide d'un révélateur à l'hydroquinone légèrement alcalin et peu solvant. Comme l'un de nous l'a montré<sup>1</sup> et comme VUILLE<sup>4</sup> l'a confirmé, le développement chimique de macrocristaux de AgBr conduit à la formation de masses d'argent microcristallines dont les contours géométriques sont déterminés par l'intersection de plans (111) avec la surface développée (fig. 1).



Fig. 1. Grains d'argent, développés chimiquement à la surface d'un macrocristal de AgBr d'orientation (100)

\* Obtenue par condensation d'un faisceau de lumière blanche sur la fente d'entrée d'un monochromateur Leitz, et rabattement du faisceau monochromatique sur le cristal au moyen d'un prisme.

\*\* American Bureau of Standards.

<sup>4</sup> R. VUILLE, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 2264.

VUILLE<sup>4</sup> a décrit une méthode de calcul de l'orientation de la surface développée à partir de la forme des grains d'argent. Nous avons appliqué cette méthode dans le présent travail.

### Résultats expérimentaux

Une série d'expositions, effectuées sur des macrocristaux de AgBr d'orientations différentes, a montré que l'on peut observer les stades suivants, correspondant à ceux qui sont obtenus avec les émulsions photographiques :

#### 1. Formation d'une image négative

En exposant des macrocristaux de AgBr secs à des luminations faibles, on observe quelquefois des images présentant un nombre de grains d'argent plus élevé dans la partie exposée que dans le voile environnant (fig. 2). Ce stade peut être comparé à l'image négative des émulsions photographiques.

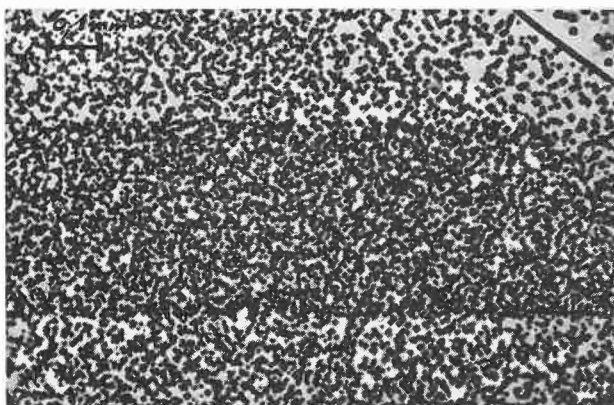


Fig. 2. Image négative, obtenue sur un macrocristal de AgBr sec.  
 $\lambda = 410 \text{ m}\mu$

#### 2. Images de solarisation

En augmentant la lamination, on observe une diminution du nombre de grains d'argent développés dans la région exposée (fig. 3). L'image négative ne disparaît pas immédiatement si l'on fait une série d'exposition crois-

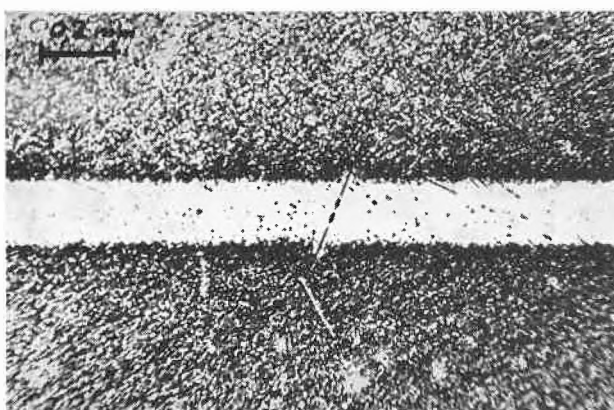


Fig. 3. Image de solarisation, obtenue sur un macrocristal de AgBr

santes (fig. 4): Le début de solarisation se manifeste, au centre de l'image, par une densité de grains d'argent à peu près égale à celle du voile environnant, et par un liséré noir aux bords de l'image, diminuant de largeur avec des luminations croissantes. On peut interpréter ce phénomène en attribuant la solarisation à une régression de l'image latente par rebromuration. Alors qu'au centre de l'image, l'intensité lumineuse est telle qu'elle peut libérer suffisamment d'atomes de brome pour recombinaison l'argent photolytique, elle ne l'est plus sur les bords de l'image correspondant à la partie basse de la courbe de diffraction. On y observe donc le reste de l'image négative primitive, se présentant comme liséré noir diminuant de largeur au fur et à mesure que la lamination croît. La largeur d'une image de solarisation augmente proportionnellement avec la racine carrée de la durée d'exposition.



Fig. 4. Série d'expositions, croissant de haut en bas:  $t = 10 \text{ sec}$ ,  
30 sec, 60 sec

Ceci montre que le phénomène de solarisation est en relation avec la régression de l'image latente par rebromuration, comme l'un de nous l'a déjà montré<sup>1</sup> et comme on le pense généralement aujourd'hui. En augmentant la durée de l'exposition, le brome diffuse vers la région non exposée en élargissant l'image.

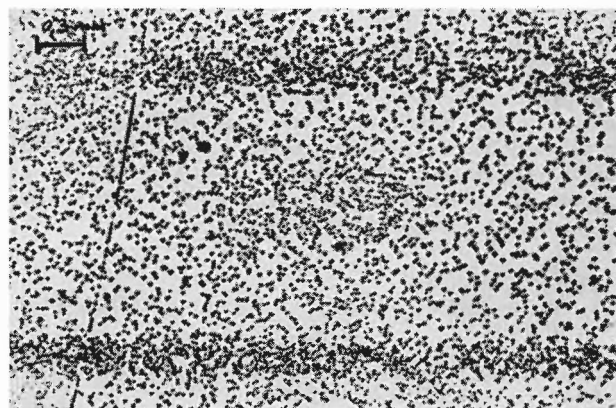


Fig. 5. Image de deuxième inversion. Temps d'exposition: 10 et  
20 min (de haut en bas)

### 3. Images de deuxième inversion (re-reversal)

Nous avons obtenu sur plusieurs macrocristaux de AgBr une deuxième image négative (fig. 5), se situant au-delà de la région de solarisation. Cette image, formée lors de surexpositions nettes, peut être comparée à l'image de deuxième inversion, qui dans le cas des émulsions, a été étudiée pour la première fois par ARENS<sup>5</sup>, LÜPPO-CRAMER<sup>6</sup> et DEBOT<sup>7</sup>.

L'observation microscopique des images de la fig. 5 sous fort grossissement montre des grains d'argent déformés dans la partie exposée (fig. 6), tandis que ceux du voile restent parfaitement géométriques (fig. 7).

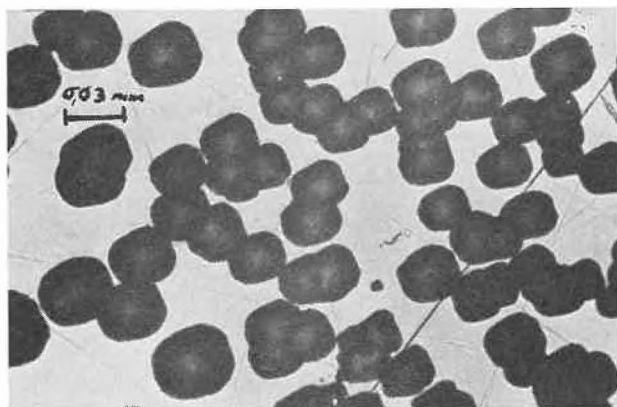


Fig. 6. Région exposée. Temps d'exposition: 10 min

Ce changement de forme subsiste si l'on utilise des révélateurs «non solvants» du type hydroquinone-carbonate de sodium. Nous n'avons jamais pu obtenir des images de *print-out* pour ces luminations faibles.

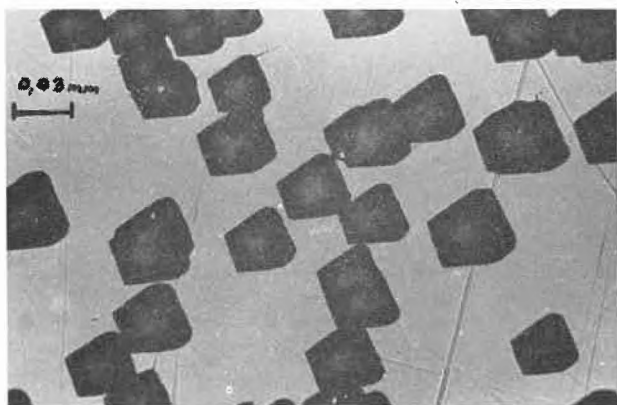


Fig. 7. Voile environnant de l'image de la fig. 6

### 4. Images de *print-out*

En exposant sans développer des macrocristaux de AgBr pendant plusieurs heures à de fortes intensités

lumineuses (de l'ordre de 150 ergs/cm<sup>2</sup> sec), on observe un noircissement. Une telle image correspond aux images de *print-out* des émulsions photographiques.

### 5. « Courbe caractéristique » d'un macrocristal de AgBr sec

Afin de situer les valeurs de la lamination correspondant aux diverses phases de la photolyse, nous avons soumis le cristal à des expositions de durées croissantes par projection d'une fente (au moyen du dispositif décrit plus haut). Le cristal était déplacé entre chaque exposition. Après développement, nous avons obtenu ainsi une suite d'images parallèles. Nous avons alors compté le nombre de grains d'argent par 4/100 mm<sup>2</sup> porté en ordonnée sur la fig. 8 en fonction du logarithme de la lamination.

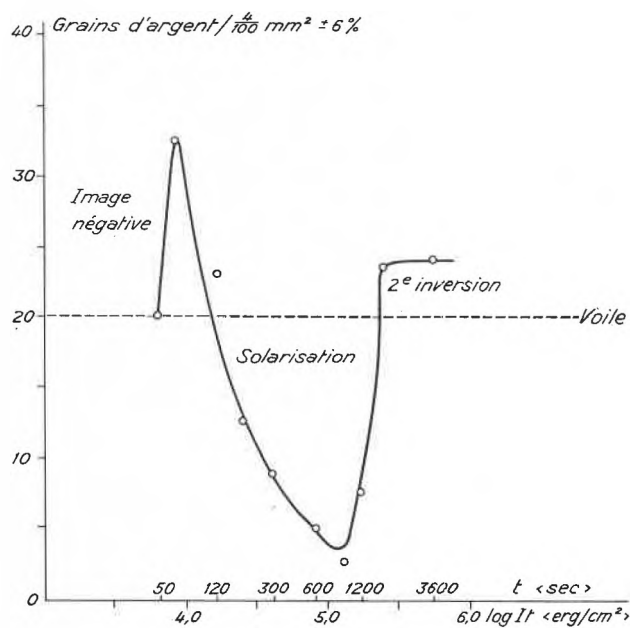


Fig. 8. Nombre de grains d'argent par 4/100 mm<sup>2</sup> en fonction du logarithme de la lamination et de la durée d'exposition. Monocristal de AgBr pur. Orientation de la surface développée: (111).  $I = 144$  ergs/cm<sup>2</sup> sec ± 3%.  $\lambda = 410 \pm 1 \mu$ . Développement avec révélateur à l'hydroquinone (5g/l) pendant 6 min à 23°C en atmosphère d'azote

L'expérience, répétée plusieurs fois après dissolution de l'argent et nouveau polissage au KCN, ne donne pas des résultats quantitativement reproductibles, la sensibilité à la lumière dépendant beaucoup du traitement de la surface, laquelle varie nécessairement d'une expérience à la suivante. Il arrive souvent que les durées d'expositions choisies ne permettent pas de mettre en évidence le domaine étroit correspondant à l'image négative. Cependant l'allure de la « courbe caractéristique » correspond toujours dans les grandes lignes à la courbe de la fig. 8, soit un large domaine de solarisation suivi souvent d'une image de deuxième inversion.

<sup>5</sup> H. ARENS, *Z. physik. Chem.* 114 (1925) 337.

<sup>6</sup> H. LÜPPO-CRAMER, *Photogr. Korr.* 47 (1910) 443.

<sup>7</sup> R. DEBOT, *Bull. Roy. Soc. Sci. Liège* 10 (1941) 90.

### Conclusions

Certains auteurs<sup>7,8,9,10,11</sup> expliquent la deuxième inversion par la mise à découverte, par les révélateurs solvants, de l'image interne, toujours négative. Cette explication ne nous semble pas pouvoir s'appliquer à nos résultats, car ceux-ci sont les mêmes que le révélateur soit solvant ou non. De plus, on ne comprendrait pas la raison de la déformation des grains d'argent dans la partie exposée. Nous proposons donc une autre interprétation:

On sait qu'une image de solarisation correspond à une image latente rebromurée. Lorsqu'on expose le cristal encore plus longtemps, une deuxième image négative se reforme. Mais cette fois, cette image a pour support du AgBr resynthétisé à la surface du cristal. Cette rebromuration conduit à un profond bouleversement du réseau cristallin. Les formes irrégulières des grains d'argent de deuxième inversion, développés sur ce AgBr resynthétisé, sont la conséquence de ce bouleversement. Un chan-

gement de forme de l'argent développé a été observé dans le cas des émulsions à grains tabulaires par FARNELL et CHANTER<sup>11</sup>, quoique d'une manière moins frappante. Il n'est donc pas exclu que l'on puisse extrapoler notre interprétation du phénomène de deuxième inversion aux émulsions photographiques, bien qu'il faille se garder de comparer systématiquement les résultats obtenus sur des macrocristaux de AgBr à ceux des émulsions photographiques.

### Abstract

Large crystals of pure silver bromide have been exposed to a sharp pencil of monochromatic light. Experiments suggest that such crystals may show the same behaviour to exposure as photographic emulsions, giving all the stages from the negative image to the re-reversal and the print-out. A curve similar to the characteristic curve of photographic emulsions has been established for a single crystal of pure AgBr. Experimental results lead to a new interpretation of the re-reversal.

R. STEIGER\* et CH. G. BOISSONNAS

Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel

\* Adresse actuelle: CIBA Photochimie S. A., Fribourg.

<sup>8</sup> G. W. W. STEVENS, *J. Photogr. Sci.* 9 (1961) 322.

<sup>9</sup> L. FALLA, *Sci. Ind. Photogr.* 24 (1953) 388.

<sup>10</sup> H. BELLIO, *Sci. Ind. Photogr.* 5 (1954) 81.

<sup>11</sup> G. C. FARNELL et J. B. CHANTER, *J. Photogr. Sci.* 9 (1961) 195. *Idem*, *J. Photogr. Sci.* 11 (1963) 46.

## Partielle katalytische Hydrazinreduktion aromatischer Dinitroverbindungen\*

Die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen zu entsprechenden Anilinen wird mit Hydrazin und Raney-Nickel bzw. 5prozentigem Pd/C durchgeführt<sup>1</sup>. Es ist aber auch möglich, mit einer geeigneten Menge Hydrazin (3,6 Mol) eine partielle Reduktion der Dinitroderivate (1 Mol) zu Nitroanilinen zu erzielen. Die gegenständige Methode der partiellen Reduktion stellt gegenüber den bisher gebräuchlichen Verfahren, die mit geeigneten Mengen Ammoniumsulfid oder Zinn-II-chlorid durchgeführt wurden, insofern eine willkommene Vereinfachung dar, als hier die Abtrennung des Schwefels bzw. der Zinn-Ionen entfällt.

\* Eingegangen am 12. Juni 1965.

<sup>1</sup> A. FURST, R. C. BERLO und S. HOOTON, *Chem. Rev.* 65 (1965) 51.

### Beispiel

**3-Amino-5-nitrobenzoesäure:** Eine Lösung von 53 g 3,5-Dinitrobenzoesäure (0,25 Mol) in 300 ml Wasser und 56 ml 79,7-prozentigem Hydrazinhydrat (0,90 Mol) wird mit 0,4 g Raney-Nickel versetzt. Nach Stehenlassen über Nacht wird bis zur Beendigung der Gasentwicklung 7 bis 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, abgekühlt und der Katalysator abfiltriert. Das Filtrat wird mit 18 prozentigem HCl bis pH 3,5 angesäuert, wobei 42 g vom Schmp. 192 bis 194° isoliert werden. Durch Umkristallisation von 10 g aus 300 ml Wasser und Entfärben mit Aktivkohle werden 8,85 g (71%) 3-Amino-5-nitrobenzoesäure vom Schmp. 210 bis 212° erhalten.

Bei Verwendung von 10 prozentigem Pd/C als Katalysator und Durchführung der partiellen Reduktion in äthanolischer Lösung wird 2,4-Dinitrophenol bzw. 2,4-Dinitroanilin zu 2-Amino-4-nitrophenol bzw. zu 2-Amino-4-nitroanilin reduziert.

D. PITRÈ und E. LORENZOTTI

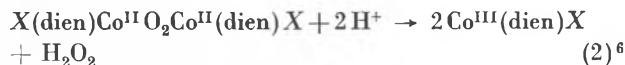
Bracco Industria Chimica  
Laboratori di Ricerca  
Milano (Italia)

## Reaktivität von Koordinationsverbindungen XV<sup>1</sup>. Zur Kinetik der Autoxydation von Diäthylentriamin-Kobalt(II)-Ionen in wäßriger Lösung\*

Kobalt(II)-Chelate mit aliphatischen Aminen (Co<sup>II</sup>Z) reagieren in O<sub>2</sub>-enthaltenden Lösungen unter Bildung von binuclearen O<sub>2</sub>-Komplexen<sup>2</sup>. Die Reaktion ist reversibel (1), und da die Gleichgewichtslage sich rasch einstellt<sup>3</sup>, lassen



sich die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten bequem bestimmen<sup>2</sup>. Die Lösungen der so gebildeten binuclearen O<sub>2</sub>-Addukte mit Z = Diäthylentriamin (dien) sind gelb bis braun. Ihre Absorptionsspektren sind durch breite Banden im Gebiet von 350 bis 450 nm gekennzeichnet (vgl. Fig. 1). Die Verfolgung der Reaktion von Co<sup>II</sup>Z mit Sauerstoff über einen längeren Zeitraum ergab, daß, in starker Abhängigkeit vom Milieu, Änderungen im Absorptionsspektrum auftreten, die mit der Oxydation zur Co<sup>III</sup>-Stufe verknüpft sind. In Gegenwart von komplexbildenden Anionen X (z. B.: X = CH<sub>2</sub>COO<sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>) entstehen rote bis violette Lösungen. Die Geschwindigkeit dieser Folge-reaktion hängt stark von der Natur des Lösungsgenossen X ab. Sie dauert Tage im Falle von X = CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, aber nur Minuten im Falle von X = HP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>3-</sup>. In einer früheren Mitteilung wurde gezeigt<sup>4</sup>, das die roten bis violetten Oxydationsprodukte Kobalt(III)-Verbindungen sind, in deren Koordinationsverband der Lösungsgenosse X enthalten ist. Im Falle von X = C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> konnte das Oxydationsprodukt in Form des Perchlorats kristallisiert und analysiert werden. Es entspricht der Formel [Co<sup>III</sup>(dien)C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]ClO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O. Das Absorptionsspektrum des rasch gebildeten O<sub>2</sub>-Adduktes (1) hängt ebenfalls stark vom Lösungsgenossen X ab<sup>5</sup>, d. h. X befindet sich auch in der Koordinationssphäre des nach (1) gebildeten Sauerstoff-Adduktes, und die Folge-reaktion, deren Geschwindigkeit wesentlich durch X bestimmt wird, kann daher versuchsweise mit (2) formuliert werden. Die in der vorliegenden Mitteilung beschriebene kinetische Analyse der Autoxydation von



Co<sup>II</sup>(dien) in Phosphatpufferlösungen hat die Sicherstellung des in Gl. (2) vorgeschlagenen Oxydationsmechanismus zum Ziele.

Zur spektrophotometrischen Verfolgung der Oxydation wurden Stammlösungen der Reaktionsteilnehmer direkt in einer 4-cm-Meßküvette gemischt. Die Konzentrationen betragen: Diäthylentriamin 1,36 · 10<sup>-2</sup> M, CoSO<sub>4</sub> 9,1 · 10<sup>-4</sup> M, bzw. 1,82 · 10<sup>-3</sup> M, Phosphatpuffer 0,1 M, KCl 0,1 M. Mittels einer in die Küvette eingebauten Gasspülvorrichtung wurde die Lösung mit Luft gesättigt. Die Reaktionstemperatur wurde durch Thermostatisierung der Meßzelle auf 25° bzw. 35° gehalten. Absorptionsspektren wurden erstmals 2 min nach Beginn der Luftspülung und hiernach in Abständen von 5 bis 10 min im Bereich von 600 bis 320 nm aufgenommen. Um während der ganzen Reaktionsdauer eine konstante [O<sub>2</sub>] von 2,5 · 10<sup>-4</sup> Mol l<sup>-1</sup> aufrechtzuhalten, wurde zwischen den Absorptionsmessungen ständig mit Luft gespült. Der pH-Wert des Reaktionsgemisches wurde gemessen und durch entsprechende vorgängige Einstellung des Phosphatpuffers im Bereich von 5,90 bis 6,40 variiert.

Fig. 1 (Kurve a) zeigt das Absorptionsspektrum (0,1-cm-Küvette) einer mit Luft gesättigten Reaktionslösung von pH 6,6 mit [Co<sup>2+</sup>]<sub>total</sub> = 2,50 · 10<sup>-3</sup> M bei Reaktionsbeginn. Die Absorption einer O<sub>2</sub>-freien Lösung der gleichen Zusammensetzung ist in Kurve b wiedergegeben. Nach wenigen Minuten sinkt die starke Absorption zwischen 400 und 500 nm, und es bildet sich eine ausgeprägte Bande bei 545 nm. Dementsprechend ändert sich die Lösungsfarbe von braun nach rotviolett. In dieser ersten Reaktionsphase (0 bis 50 min) bildet sich ein fester isosbestischer Punkt bei 510 nm aus (Fig. 2). Nach längerer Zeit (t > 100 min) wird eine neue spektrale Änderung deutlich (Fig. 3): Die Bande bei 545 nm verschiebt sich um etwa 5 nm, bei 360 nm entsteht eine Schulter, und die neuen Absorptionskurven gehen nicht mehr durch den isosbestischen Punkt (Kurve b).

Aus den Absorptionen E<sub>460</sub> und E<sub>540</sub> eines jeden Spektrums bestimmten wir die Konzentrationen des braunen binuclearen Komplexes ZCo<sup>II</sup>O<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>Z, das als mögliches Zwischenprodukt in der Folge mit A bezeichnet wird, und eines roten Endproduktes B. Zu dieser Berechnung wurden die folgenden, separat bestimmten, molaren Extinktionskoeffizienten verwendet: Co<sup>II</sup>Z, ε<sub>460</sub> = 2,20 · 10<sup>1</sup>, ε<sub>540</sub> = 1,10 · 10<sup>1</sup>; ZCo<sup>II</sup>O<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>Z, ε<sub>460</sub> = 7,15 · 10<sup>2</sup>, ε<sub>540</sub> = 2,20 · 10<sup>2</sup>; rotes Endprodukt B, ε<sub>460</sub> = 9,30 · 10<sup>1</sup>, ε<sub>540</sub> = 2,40 · 10<sup>2</sup>. Für das nach längerer Zeit entstehende Folgeprodukt C, das sich bei 460 und 540 nm von B nur wenig unterscheidet (Fig. 3), wurden identische Absorptionskoeffizienten angenommen. Bei der kinetischen Auswertung der Funktionen A(t) und B(t) wurde überdies berücksichtigt, daß beim automatischen Aufzeichnen des Spektrums die Registrierung der Extinktion E<sub>460</sub> gegenüber E<sub>540</sub> um eine Minute verzögert ist. Synchronisierung der einzelnen Meßwerte und Berechnung der Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten geschah unter Zuhilfenahme einer elektronischen Datenverarbeitungsmaschine IBM 1620.

<sup>6</sup> Die Ionenladungen sind in dieser Gleichung nicht berücksichtigt.

\* Eingegangen am 11. Juli 1965.

<sup>1</sup> XIV: D. VONDERSCHMITT, KLAUS BERNAUER und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 48, (1965) 951.

<sup>2</sup> O. BEKAROGLU und S. FALLAB, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 2120.

<sup>3</sup> Beim Spülen von Co<sup>II</sup>Z-Lösungen mit Luft oder Sauerstoff stellt sich die Gleichgewichtslage von (1) innerhalb von 1 bis 2 min ein. Die Geschwindigkeit ist vermutlich durch die Diffusion des Sauerstoffs von der Gasphase in die wäßrige Phase bestimmt.

<sup>4</sup> O. BEKAROGLU, B. ERDEM und S. FALLAB, *Revue de la Faculté des Sciences de l'Université d'Istanbul, Série C, Tome XXIX, Fasc. 1-2, 16, 1964.*

<sup>5</sup> In Abwesenheit der oben aufgezählten basischen Lösungsgenossen X zeigt ZCo<sup>II</sup>O<sub>2</sub>Co<sup>II</sup>Z bloß eine undeutliche Schulter bei 400 nm. In Gegenwart von X = C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> aber entsteht ein ausgeprägtes zwei-bandiges Spektrum mit λ<sub>max</sub> = 315 und 400 nm<sup>2</sup>.

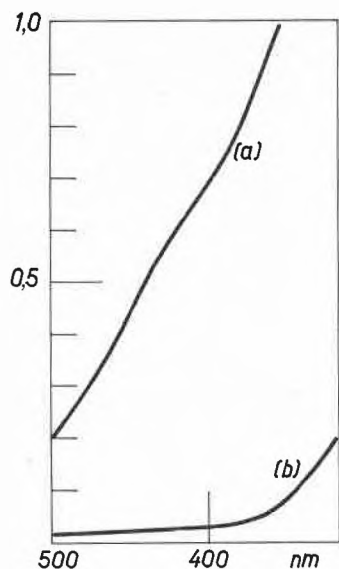


Fig. 1. Absorptionsspektrum einer  $2,5 \cdot 10^{-4}$ -M- $\text{CoSO}_4$ -Lösung bei pH 6,6 mit Diäthylentriamin  $10^{-3}$  M. (a) Luftgesättigt, Schichtdicke 0,1 cm. (b) Unter Sauerstoffausschluß, Schichtdicke 4 cm

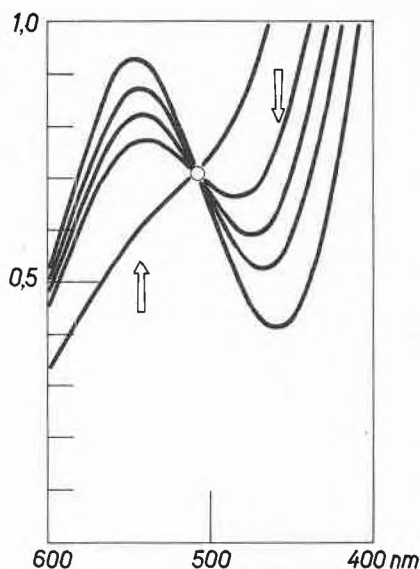


Fig. 2. Veränderung des Absorptionsspektrums einer  $1,82 \cdot 10^{-3}$ -M- $\text{CoSO}_4$ -Lösung bei pH 6,25 mit Diäthylentriamin  $1,36 \cdot 10^{-2}$  M in 0,1 M Phosphatpuffer. Luftgesättigt, Schichtdicke 4 cm

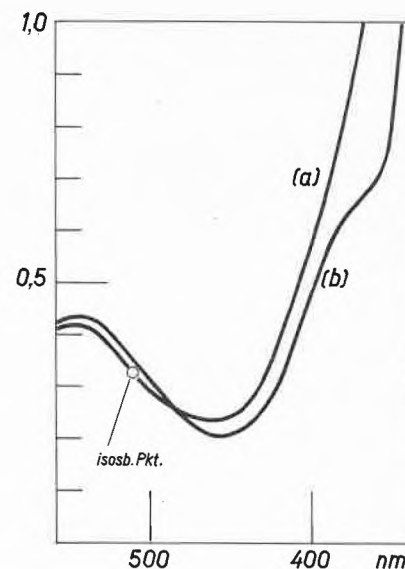


Fig. 3. Absorptionsspektrum einer luftgesättigten  $9,08 \cdot 10^{-4}$ -M- $\text{CoSO}_4$ -Lösung mit Diäthylentriamin  $1,36 \cdot 10^{-2}$  M bei pH 6,20 in 0,1 M Phosphatpuffer. (a) nach 2 h. (b) nach 12 h

Der in der ersten Reaktionsphase auftretende isobestische Punkt (Fig. 2) belegt, daß die chemische Umsetzung im wesentlichen zunächst aus nur einer Reaktion vom Typ  $A \rightarrow B$  besteht, wobei  $A$  und  $B$  im untersuchten Wellenlängenbereich verschieden absorbieren. Ein Vergleich der Anfangsgeschwindigkeiten  $d[B]/dt$  bei verschiedenen pH-Werten und verschiedener  $[\text{Co}^{2+}]_{\text{total}}$  ergab übereinstimmend die lineare Beziehung (3), worin  $[A]_0$  die zu Beginn der Reaktion vorliegende Konzen-

$$d[B]/dt = k_{1+}[A]_0 \quad (3)$$

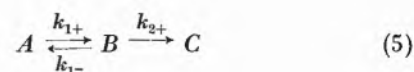
tration an binuclearem  $\text{O}_2$ -Komplex  $(Z)\text{Co}^{2+}\text{O}_2\text{Co}^{2+}(Z)$  bedeutet. Für die Geschwindigkeitskonstante ermittelten wir bei  $25^\circ$  und  $35^\circ$  die Werte  $k_{1+} = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$  bzw.  $2,7 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ .

Die Verfolgung der Geschwindigkeit  $d[B]/dt$  über den Zeitraum 0 bis 50 min ergibt, daß die Reaktion sich vor Erreichung des Endpunktes stark verlangsamt. Beziehung (3) ist schon nach etwa 10 min nicht mehr erfüllt. Ein solches Verhalten kann nur unter Annahme eines Gleichgewichts (4) gedeutet werden, in dem die



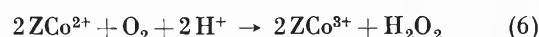
Rückreaktion nicht vernachlässigt werden darf. Deren Geschwindigkeitskonstante  $k_{1-}$  liegt in der Größenordnung von  $3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $25^\circ$ ) bzw.  $4 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ( $35^\circ$ ). Das Reaktionssystem (4) müßte theoretisch zu einem vollkommen stationären Gleichgewichtszustand bezüglich des gelbbraunen Zwischenprodukts  $A$  und des roten Endprodukts  $B$  kommen. Experimentell ist aber eine

langsame Verschiebung dieser «Gleichgewichtslage» zum Endpunkt zu beobachten. In Übereinstimmung mit der qualitativen Beurteilung der Absorptionsspektren, aus denen das Auftreten eines Folgeproduktes  $C$  hervorgeht, muß daher eine langsame Folgereaktion  $B \rightarrow C$  angenommen werden. Für deren Geschwindigkeitskonstante  $k_{2+}$  konnten nur grobe Richtwerte ermittelt werden. Sie beträgt bei  $25^\circ$   $2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  und bei  $35^\circ$  etwa  $3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Die numerische Integration der drei dem Reaktionssystem (5) zu Grunde liegenden Dif-



ferentialgleichungen ergab befriedigende Übereinstimmung der berechneten Funktionen  $B(t)$  und  $C(t)$  mit dem Experiment.

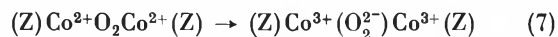
Die Stöchiometrie des gesamten Oxydationsvorganges kann mit (6) wiedergegeben werden. Versuche mit Reaktionslösungen, in denen zu Beginn ein Überschuß an  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugesetzt wurde, ergaben keine Änderung der



Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1+}$ . Das bedeutet, daß  $\text{H}_2\text{O}_2$   $\text{ZCo}^{2+}$  unter diesen Bedingungen nicht zu oxydieren vermag<sup>7</sup>. Aus Beziehung (3) kann mit Sicherheit geschlossen werden, daß die Oxydation über das binucleare Zwischenprodukt  $(Z)\text{Co}^{2+}\text{O}_2\text{Co}^{2+}(Z)$  führt.

<sup>7</sup> Das Redoxpotential von  $\text{CoII}/\text{CoIII}$  hängt stark von der Natur des Liganden  $Z$  ab. Über die Oxydation  $\text{CoII}/\text{CoIII}$  mit  $Z = \text{Äthylendiamintetraacetat}$  mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  berichtet R. G. YALMAN in *J. Physic. Chem.* 65 (1961) 556.

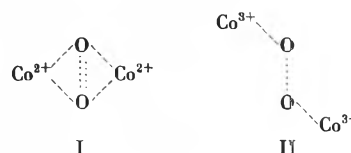
Über Struktur und Zusammensetzung des ersten roten Endproduktes *B* kann vorläufig noch nichts Sicheres gesagt werden. Daß  $(Z)Co^{2+}O_2Co^{2+}(Z)$  als Zwischenprodukt auftritt, läßt hingegen vermuten, daß der eigentliche Oxydationsschritt zur Co(III)-Stufe in einem intramolekularen Elektronentransfer von  $Co^{2+}$  auf die Brückengruppe  $O_2$  besteht (7). Kobalt(III)-Komplexe sind im allgemeinen substitutionsinert, d. h. der in (7)



entstehende binucleare Co(III)-Peroxo-Komplex dürfte nur langsam dissoziieren (8), womit eine plausible Er-



klärung für die experimentell beobachtete langsame Folgereaktion  $B \rightarrow C$  gegeben ist. Die Langsamkeit des intramolekularen Elektronentransfers ist nur verständlich, wenn man annimmt, daß dabei erhebliche Umlagerungen und Verschiebungen der Atomkerne stattfinden. Der relativ hohe Wert der Aktivierungsenergie für die Reaktionsstufe  $A \rightarrow B$  von etwa  $20 \text{ kcal Mol}^{-1}$ , der sich aus der bei den Temperaturen  $25^\circ$  und  $35^\circ$  bestimmten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{1+}$  abschätzen läßt, stimmt mit dieser Überlegung überein. Festkörper-



strukturuntersuchungen<sup>8</sup> sowie theoretische Überlegungen<sup>9</sup> deuten auf Struktur I für das reversibel gebildete Sauerstoff-Addukt, währenddem für den Peroxo-Komplex des 3wertigen Kobalts Struktur II anzunehmen ist. In einer späteren Mitteilung soll über den Einfluß des Liganden *X* auf die einzelnen Reaktionsstufen berichtet werden.

Der eine von uns (S. F.) dankt dem Schweizerischen Nationalfonds für den gewährten Forschungskredit (Projekt Nr. 2620). Fräulein KARIN RAMPP danken wir für die sorgfältige Durchführung der kinetischen Versuche sowie für ihre Mithilfe bei der mathematischen Auswertung der Meßdaten.

B. ERDEM<sup>10</sup> und S. FALLAB

Institut für anorganische Chemie  
der Universität Basel

<sup>8</sup> C. BROSSET und N. G. VANNERBERG, *Nature* 190 (1961) 714.

<sup>9</sup> A. A. VLCECK, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 1137.

<sup>10</sup> Gegenwärtige Adresse: Anorganik Kimya Enstitüsü, Istanbul Üniversitesi.