

**Prom. Nr. 3278**

**Binukleare Chromkomplexe**  
**(Rhodo- und Erythro-Salze von Chrom [III])**

Von der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN  
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

zur Erlangung  
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften  
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

Vorgelegt von  
**BALÁZS MAGYAR**  
dipl. Ing.-Chem. E.T.H  
ungarischer Staatsangehöriger

Referent: Herr Prof. Dr. G. Schwarzenbach  
Korreferent: Herr Prof. Dr. J. D. Dunitz

Juris-Verlag Zürich  
1962

Leer - Vide - Empty

**Meinen lieben Eltern  
und  
meiner lieben Frau  
in Dankbarkeit gewidmet**

Leer - Vide - Empty

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach,

unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, möchte ich herzlich danken für seine wertvollen Ratschläge und das wohlwollende Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Leer - Vide - Empty

## INHALTSVERZEICHNIS

ZUSAMMENFASSUNG	9
A. Einleitung	10
B. Problemstellung	17
C. Präparative Darstellung der Komplexe	18
D. Analysenmethoden	27
E. Messungen mit der Strömungsapparatur	31
F. Die Absorptionsspektren der Komplexe	36
G. Aciditätskonstanten	49
H. Kryoskopische Messungen	64
J. Umwandlungsreaktion der $\mu$ -Oxokomplexe	69
I. Aufklärung der Natur der Reaktion	69
II. Kinetik der Umwandlung der $\mu$ -Oxokomplexe	72
K. Disubstituierte $\mu$ -Hydroxo-Komplexe	85
LITERATURVERZEICHNIS	94

Leer - Vide - Empty

## ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurden die Rhodo- und Erythro-salze des dreiwertigen Chroms präparativ, sowie mit Hilfe von kryoskopischen, potentiometrischen und optischen Messungen untersucht.

Rationelle Vorschriften wurden für die Herstellung von Sulfaten der Acido-Erythro-Reihe angegeben. Es gelang die Herstellung eines neuen Komplexions der Rhodoreihe mit einfach gebundenem Aethylendiamin anstelle eines  $\text{NH}_3$ -Liganden, bei dem sich bemerkenswerterweise kein Chelatring bildet.

Die kryoskopischen Messungen in schmelzendem Natriumsulfatdekahydrat haben den zweikernigen Aufbau dieser Komplexe erneut bestätigt.

Mit pH-Messungen wurde vor allem die Deprotonierung der  $\mu$ -Hydroxo-Brücke studiert und gefunden, dass diese bei den Erythrokationen weniger leicht zu bewerkstelligen ist als bei den Rhodokationen.

Die Lichtabsorptionsmessungen ergaben das Resultat, dass die  $\mu$ -Hydroxo-Brückenkomplexe ähnliche Spektren aufweisen, wie die entsprechenden mononuclearen Chrom(III)-Komplexe. Dagegen besitzen die unstablen deprotonierten Kationen, welche  $\mu$ -Oxo-Brücken-Komplexe sind, ganz andere Lichtabsorptionseigenschaften.

Die Entprotonierung der  $\mu$ -Hydroxo-Brücke löst eine Folgereaktion aus, die im Austritt eines nicht in  $\mu$ -Stellung befindlichen Liganden und seinem Ersatz durch ein Hydroxylion besteht. Bei den Rhodosalzen wird  $\text{NH}_3$  ersetzt und bei den Erythro-salzen stets der Acidorest. Es handelt sich um eine Reaktion mit einer Halbwertszeit von einigen Sekunden bis einigen Minuten, deren Geschwindigkeit dem Gesetz mononuclearer Reaktionen gehorcht.

## A. EINLEITUNG

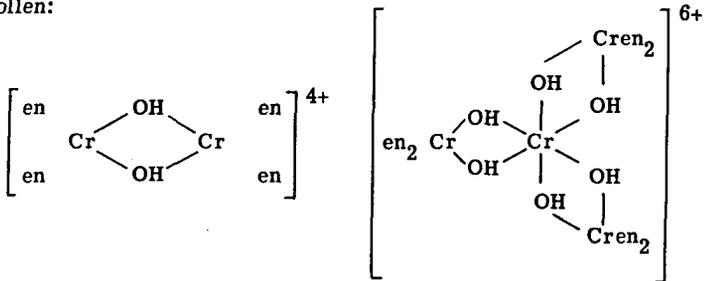
Die polynuclearen Komplexe stellen eine theoretisch besonders interessante Gruppe von Komplexsalzen dar. Eine Metall-Metall-Bindung ausserhalb des metallischen Zustandes ist sehr selten; in den Polynuclearen werden vielmehr zwei oder mehrere Zentralatome durch Liganden verknüpft, wobei diese Brückenatome oder Atomgruppen gleichzeitig zwei Metallatomen als Liganden zugehören. Die bekanntesten Brückenbildner sind  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NH}_2^-$  usw. Weit überragend sind in ihrer Häufigkeit die sog.  $\mu$ -Hydroxo-Brücken-Komplexe.

Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass  $\mu$ -Hydroxobrückenbildung den Primärprozess bei der Ausfällung sämtlicher schwerlöslichen Metallhydroxyde darstellt. Die quantitative Untersuchung dieses Prozesses stellt wegen seiner Kompliziertheit ein sehr schwieriges Problem dar.

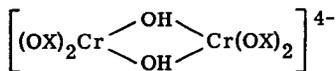
Eine wesentliche Vereinfachung des Geschehens kann man dadurch erreichen, dass man einige Koordinationsstellen des Metallkations mit Liganden besetzt, welche eine Anzahl Koordinationsstellen blockieren und am Vernetzungsprozess unbeeiligt sind. In diesem Fall entstehen meistens kleinere Gebilde mit  $\mu$ -Hydroxo-Brücken unter Bedingungen, wo sonst vollständige Vernetzung zu Hydroxidfällungen eintreten würde.

Oft sind solche polynuclearen Hydroxokomplexe nur durch Gleichgewichtsmessungen nachweisbare, labile Assoziate. Deren Zusammensetzung bleibt dann insofern unsicher, als die Gleichgewichtsaufklärung keine Angabe über die Zahl der am Aufbau beteiligten Lösungsmittelmolekeln machen kann. Nur bei den robuste Komplexe bildenden Metallen kann man einzelne Polynucleare in Substanz isolieren, ihre genaue Zusammensetzung ermitteln und ihre Konstitution aufklären.

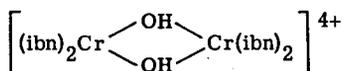
Bekanntlich bildet das dreiwertige Chrom derartige robuste Komplexe. So ist es verständlich, dass auch niedermolekulare polynucleare  $\mu$ -Hydroxo-Chrom-Komplexe schon recht früh isoliert werden konnten. So gelang Pfeiffer (1, 2) vor ca. 50 Jahren die Herstellung von Salzen, die angeblich die folgenden Komplexionen enthalten sollen:



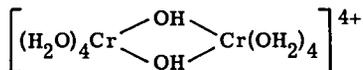
Eine ähnliche Struktur sollen die Anionen der Salze der Dioxalatoreihe aufweisen, denen Werner (3) folgende Formel gibt:



Diese Art von Verknüpfung zweier Chromatome durch zwei OH-Brücken scheint recht verbreitet zu sein. Neuerdings benutzen z. B. Poulsen und Garner (4) für den Isobutylendiamin(ibn)-Chrom-Komplex die folgende Konstitutionsformel:



und Ardon und Plane (5) berichteten von binuclearen Aquo-Chrom(III)-Komplexen von folgendem, möglichen Bau:

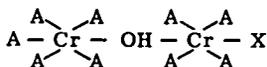


Solche doppelte Verknüpfungen mit zwei OH-Brücken zwischen je zwei Metallatomen kommen auch in vielen festen Metallhydroxiden vor, z. B. allen Hydroxyden und Hydroxosalzen zweiwertiger Kationen mit der sehr verbreiteten Cadmiumjodid-Struktur und den Hydroxiden dreiwertiger Kationen mit dem Hydrargillit-Gitter.

Es gibt aber auch Fälle, bei denen zwei Chromatome durch eine einzige OH-Brücke zusammengehalten werden. Der von Hofstetter isolierte trinucleare Chromkomplex der Nitrilotriessigsäure bildet einen 6-Ring (6).

Auch bei der nebenstehenden Struktur gehen von jedem Metallatom zwei OH-Brücken aus.

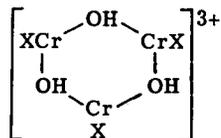
Eine besondere Stellung nehmen die schon von Jörgensen entdeckten Rhodo- und Erythro-salze ein, weil hier eine einzige  $\mu$ -Hydroxo-Brücke zwei Metallatome zusammenhalten soll:



überall: A = NH<sub>3</sub>

Rhodo-salze: X = NH<sub>3</sub>, "en"

Erythro-salze: X = OH<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>



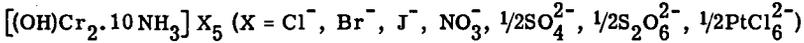
X = Anion der Nitrilotriessigsäure

Ein kurzer Ueberblick der Geschichte dieser Komplexsalze ist aufschlussreich.

Viele Chrom(III)-Verbindungen kann man durch Luftoxidation ammoniakalischer Chrom(II)-salz-lösungen erhalten. Im Bestreben, die Produkte dieser Reaktion

möglichst vollständig zu erfassen, fand Jørgensen (7) zwei neue Salzsreihen, die er wegen ihrer Farbe Rhodo- und Erythroverbindungen nannte.

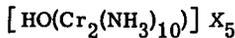
Die primär gebildeten, carmoisinroten "normalen Rhodo-salze" enthalten auf zwei Chromatome einen OH-Rest und 10 NH<sub>3</sub>, die offensichtlich eine Einheit bilden, während man die 5 noch anwesenden Säurereste durch andere Anionen ersetzen kann, was zu folgender Schreibweise führte:



Die Rhodosalze gehen in alkalischer Lösung in blaue, sog. "basische Rhodosalze" über, die wegen ihrer Unbeständigkeit schwer isolierbar sind und denen Jørgensen die Formel von Dihydroxidverbindungen zuschrieb:

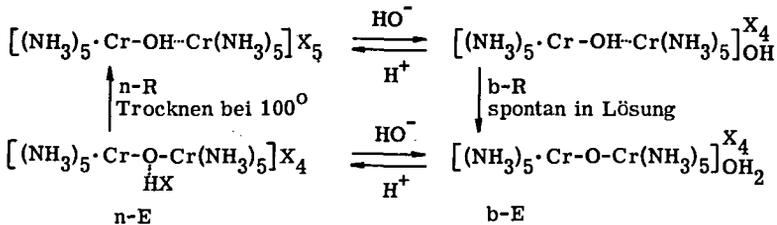


Sofortiger Säurezusatz macht die Umwandlung rückgängig. Kurzes Verweilen im alkalischen Medium zerstört aber die basischen Rhodosalze, was man leicht am Verschwinden der Blaufärbung erkennen kann. Die nun wieder roten Lösungen enthalten die sog. basischen Erythroverbindungen, die nach Jørgensen mit den basischen Rhodoverbindungen isomer sein sollen. Säuert man erst jetzt an, also nachdem die Blaufärbung der alkalischen Lösung verschwunden ist, so fallen solche Salze aus, die sog. "normalen Erythrosalze", die nach Jørgensen mit den "normalen Rhodosalzen", von denen ausgegangen wurde, isomer sein sollen, deren Zusammensetzung also wiederum



wäre. Erhitzen der trockenen "normalen Erythrosalze" auf 100° liefert nach Jørgensen die "normalen Rhodosalze" wieder zurück.

Werner (8) formulierte diese merkwürdigen Verhältnisse auf Grund seiner Koordinationslehre folgendermassen: (R = Rhodo- und E = Erythro-verbindung)



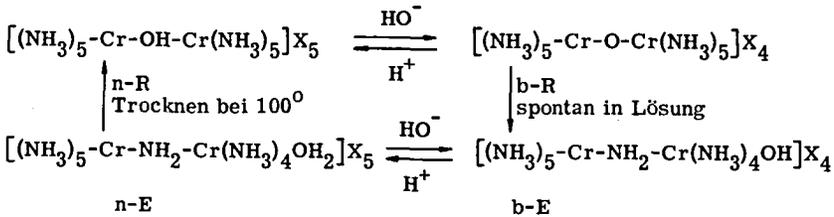
Man erkennt sofort, dass auf Grund der heutigen Kenntnisse an dieser Werner'schen Formulierung folgendes nicht richtig sein kann, worauf Jensen (9) erstmals hinwies:

1. n-R-Salze und b-R-Salze enthalten nach der Werner'schen Formulierung dasselbe Kation und sollten sich deshalb nicht in der Farbe voneinander unterscheiden, wie es tatsächlich der Fall ist.

2. Man kann sich heute nicht mehr vorstellen, worin der Unterschied zwischen n-E und n-R bestehen soll, denn in beiden Formen ist der Brückensauerstoff offenbar protoniert und das fünfte X-Ion sollte in beiden ionogen sein.

3. Weiter ist es unverständlich, dass der Uebergang b-R  $\rightarrow$  b-E ein Zeitprozess sein soll, da es sich nach der Werner'schen Formulierung in heutiger Interpretation lediglich um eine Protonenübertragung vom Brücken-OH an ein OH-Ion der Lösung handeln kann.

Nach einigen eigenen Untersuchungen kam Jensen zu dem Schluss, die Erythrosalze müssten  $\mu$ -Amino-Komplexe sein und die normalen bzw. basischen Rhodosalze enthielten eine HO- bzw. Oxo-Brücke. Danach ergibt sich folgendes Schema, das auch in Lehrbücher (10) übergegangen ist:



Diese Formeln werden durch die folgenden Tatsachen unterstützt: Da OH-Brücken-Komplexe gewöhnlich neutral reagieren, ist es verständlich, dass n-R-Salze der oben stehenden Formulierung erst mit Alkali reagieren können. Normale Rhodosalze wären lediglich sehr schwache Säuren, deren korrespondierende Basen, also die basischen Rhodosalze, stark alkalisch reagieren müssen, was tatsächlich so ist. Das acide Verhalten der Rhodosalze lässt sich also sehr gut erklären mit der Annahme einer OH-Brücke in den n-R- und einer Oxo-Brücke in den b-R-Salzen.

Ist diese Struktur für die Rhodosalze richtig, können für die Erythrosalze die folgenden Möglichkeiten in Betracht gezogen werden (wenn der zweikernige Aufbau und die Koordinationszahl 6 für das Chrom beibehalten werden soll):

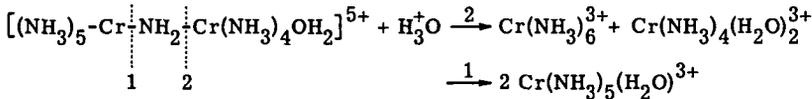
a. In den E-Salzen sind die beiden Chromatome durch X miteinander verknüpft. Dagegen spricht, dass alle Halogene ionogen sind.

b. Die E-Salze enthalten eine  $\text{NH}_2$ -Brücke. In diesem Fall kann als zehnter Ligand nur  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{OH}$  in Frage kommen. Da Aquo-salze gewöhnlich sauer reagieren, ist die saure Reaktion der n-E-Salze gut verständlich.

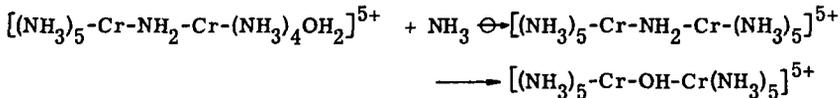
Es ist bemerkenswert, dass die Folgerungen, die Jensen auf Grund der aciden Eigenschaften dieser Verbindungen gezogen hat, ihre Gültigkeit weiterhin beibehalten haben. Dies ist ein schönes Beispiel dafür, das pK-Messungen wichtige Hinweise auf die Struktur von Komplexionen erlauben.

Die Anwesenheit von  $\text{NH}_2$ -Brücken in Erythro-salzen konnte Jensen aber nicht genügend beweisen. Rhodosalze und Erythrosalze zeigen identische Debyeogramme, was nach Jensen verständlich ist, da N und O fast dasselbe Streuvermögen besitzen. Folgende Tatsachen sind aber auf Grund der Formulierung Jensens schwer verständlich:

a. Bei der sauren Spaltung von Erythro-salzen konnte nie ein Hexamin-Cr(III)-sals isoliert werden, obwohl bei Anwesenheit von  $\text{NH}_2$ -Brücken dieses Spaltprodukt auch auftreten sollte, wenn man nicht annehmen will, dass die Spaltung bei Stelle 1 von derjenigen bei 2 stark begünstigt ist:

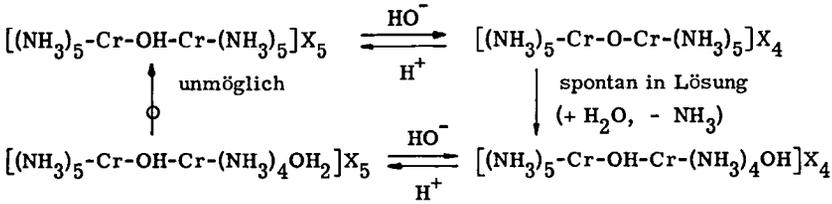


b. Nach der Behandlung von Erythro-salzen mit flüssigem Ammoniak konnten immer nur n-Rhodo-salze isoliert werden. Wenn die Erythro-salze aber eine  $\text{NH}_2$ -Brücke enthalten, sollte bevorzugt auch eine Dekamin- $\mu$ -Amino-Verbindung als Produkt der Substitution des Aquo-Liganden durch Ammoniak entstehen. Man muss also annehmen, dass die mit  $\ominus\rightleftharpoons$  bezeichnete Reaktion nicht stattfindet, was sehr merkwürdig ist.



Vor kurzem (1956) haben nun Wilmarth und Mitarbeiter (11) diese Zweikernkomplexe von Chrom(III) wiederum experimentell untersucht. Sie kamen auf Grund sorgfältiger analytischer Prüfungen zu dem entscheidenden Schluss, dass Rhodo- und Erythro-salze nicht isomer sind, sondern sich unterscheiden im Gehalt von einem Mol Ammoniak. Auf Grund dieses Befundes kann man folgendes Strukturschema aufstellen:

Rhodo-salze

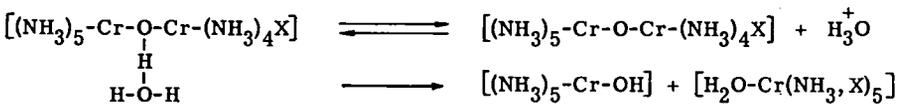


Erythro-salze

Die Annahme einer Hydroxylbrücke in den Rhodo-salzen beruht wiederum auf der schwach sauren Eigenschaft des Rhodo-Chrom(III)-ions (pK = 7,6). Eine andere Funktion für die OH-Gruppe ist überhaupt nicht möglich. Als einfacher Ligand würde sie in einem Komplexion als Protonenakzeptor fungieren. (Das Rhodo-ion verbraucht aber keine Säure.) Dagegen würde die saure Form, also der Aquo-Ligand als relativ stärkere Säure auftreten, wie es in dem Aquo-Erythroion der Fall ist (pK = 2,8). Dieser starke Abfall des pK-Wertes beim Uebergang von n-Rhodo-ion zu Aquo-Erythro-ion kann also nur mit der Einführung eines Aquo-Liganden anstelle von Ammoniak erklärt werden.

Kürzlich (1959) haben Linhard und Weigel (12) diese Komplexsalze erneut präparativ untersucht. Sie konnten die von Wilmarth und Mitarbeitern erstmals aufgestellten Formeln für die Erythrosalze weiter dadurch bestätigen, dass es ihnen gelang, den Aquo-Liganden in dem Aquo-Erythro-Chrom(III)-ion durch verschiedene anionische Liganden wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{NO}_2^-$  zu substituieren. Die leichte Austauschbarkeit von Aquo-Liganden durch solche Acidoreste ist eine gut bekannte Eigenschaft der Aquo-Komplexe.

Linhard und Mitarbeiter fanden weiter, dass alle Komplexsalze mit einer  $\mu$ -Hydroxo-Brücke schwach saure Lösungen geben. Weiterhin machen sie darauf aufmerksam, dass sämtliche dieser Salze, einschliesslich der Acido-Erythro-salze, im Gegensatz zu den entsprechenden mononuclearen Pentamminen mindestens ein Mol Krystallwasser enthalten, und vermuten, dass dieses Krystallwasser an der  $\mu$ -OH-Brücke lokalisiert ist. Sie glauben, damit zwei Erscheinungen plausibel erklären zu können, nämlich die saure Reaktion aller OH-Komplexe durch Abspaltung von Hydroxoniumionen und die leichte Aufspaltung der Zweikernkomplexe an der OH-Brücke:



Nach diesen eingehenden Untersuchungen, besonders von der Schule Wilmarth einerseits und von Linhard andererseits, ist an der räumlichen Anordnung der Liganden dieser Komplexionen kaum mehr zu zweifeln. Diese Komplexe sind aber nicht nur für die klassische Komplexchemie sehr interessant, sondern auch für die modernen Bindungstheorien. Eigenartig ist der Zusammenhalt der beiden Metallatome durch eine einzige Hydroxobrücke. Optische und magnetische Messungen sollten über die Natur dieser Bindungen Auskunft geben.

Schon Wilmarth und Mitarbeiter versuchten, sich ein Bild über die geometrische Anordnung der Bindungselektronen in dem basischen Rhodo-ion zu machen. Sie weisen darauf hin, dass einerseits die n-Rhodo- n-Erythro-ionen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den strukturell verwandten mononuklearen Ionen ähnlich sind, andererseits das basische Rhodoion sich aber ganz anders als normale Komplex-Chrom(III)-ionen verhält. Während alle übrigen Zweikernkomplexe magnetisch normal sind, mit  $\mu_{\text{eff}} = 4,01$  BM pro Chromatom (entsprechend drei ungepaarten Elektronen per Cr), weist das basische Rhodoion eine viel kleinere paramagnetische Suszeptibilität auf, entsprechend ungefähr von nur einem ungepaarten Elektron per Chromatom.

Dieses magnetische Verhalten sowie der leichte Austausch von einem Ammoniak im basischen Rhodoion durch das Hydroxylion würden nach Wilmarth und Mitarbeitern leicht verständlich durch die Annahme, dass zwischen dem Brückensauerstoff und den Chromatomen eine zusätzliche  $\pi$ -Bindung besteht. Durch das  $\pi$ -System fände eine Elektronenverschiebung in Richtung der Chromatome statt und die Zunahme der Elektronendichte an Chromatomen würde die Bindungen zwischen Ammoniak und Chrom schwächen und eine Substitution ermöglichen (vermutlich durch Dissoziationsmechanismus).

In den letzten Jahren haben Schäffer (13) bzw. Earnshaw und Lewis (14) an diesen Komplexen wiederum magnetisch Messungen durchgeführt und die Ergebnisse ebenfalls durch die Annahme einer zusätzlichen  $\pi$ -Bindung in dem basischen Rhodoion erklärt. Nach den letztgenannten Autoren könnte man die kleine Wechselwirkung zwischen den beiden Chromatomen in den n-Rhodo- und den n-Erythro-salzen damit verständlich machen, dass der Bindungswinkel Cr-O-Cr von der Grössenordnung eines Tetraederwinkels angenommen wird. Für grössere Wechselwirkung wäre dagegen eine lineare Anordnung der Atome Cr-O-Cr erforderlich, was vermutlich in dem basischen Rhodo-salz verwirklicht ist. Bei einer linearen Anordnung würden die  $\delta$ -Bindungen mit beiden Chromatomen durch sp-Hybrid-Orbitale des Sauerstoffs bewerkstelligt und die übriggebliebenen p-Orbitale von O könnten mit den  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  und  $d_{xz}$ -Orbitalen der Chromatome  $\pi$ -Bindungen eingehen.

Ob diese Annahmen richtig sind, könnte man nur durch eine Krystallstrukturbestimmung entscheiden. Für Einkrystallaufnahmen ist jedoch das basische Rhodosalz wenig geeignet, da es nicht rein krystallin herstellbar ist und die Präparate immer Erythrosalz und mononukleare Spaltprodukte enthalten.

Schliesslich sei noch vermerkt, dass Earshaw und Lewis in Uebereinstimmung mit der Annahme einer  $\pi$ -Bindung zwischen Sauerstoff und Chrom eine Absorptionsbande des basischen Rhodosalzes im Infrarot bei 854 bzw. 870  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet haben. Diese Banden liegen im Bereich einer Bindung zu Sauerstoff mit Doppelbindungscharakter.

## B. PROBLEMSTELLUNG

Obschon, wie die Einleitung zeigt, über Rhodo- und Erythrosalze schon recht viel gearbeitet worden ist, sind weitere Untersuchungen gerechtfertigt. Insbesondere sollen folgende Punkte abgeklärt werden.

1. Durch kryoskopische Ionengewichtsbestimmung sollte die zweikernige Natur der Komplexe endgültig sichergestellt werden.

2. Linhard behauptet, dass alle  $\mu$ -Hydroxo-Komplexe sauer reagieren. An seinen Daten über die pH-Werte der wässrigen Lösungen der Komplexsalze kann aber etwas nicht stimmen. Wenn nämlich die Acidität so hoch wäre wie angegeben, müssten die Lösungen der normalen Rhodosalze erhebliche Mengen des basischen Rhodoions enthalten. Letzteres ist nun aber derart unstabil, dass die Lösungen ganz im Gegensatz zu der praktischen Erfahrung sehr unhaltbar sein müssten. Wir machten es uns zur Aufgabe, den pK-Wert der Entprotonierungsreaktionen der  $\mu$ -Hydroxo-Brücke experimentell zu bestimmen.

3. Bisher scheint noch nicht beobachtet worden zu sein, dass auch die Halogeno-Erythrosalze mit Lauge einen Farbumschlag nach blau zeigen. Das Zurückwechselln der Farbe auf Rot erfolgt aber viel schneller als beim Rhodoion. Es soll in dieser Arbeit versucht werden, auch die pK-Werte dieser substituierten Erythrosalze zu messen und damit den Einfluss des Heteroliganden auf die Acidität der  $\mu$ -Hydroxo-Brücke zu untersuchen.

4. Die beim Deprotonieren der  $\mu$ -OH-Brücke entstehenden Produkte sind äusserst unstabil und können deshalb nicht rein dargestellt werden. Man kann aber wenigstens ihr Absorptionsspektrum sauber erhalten, wenn die Extinktionen sehr kurze

Zeit nach der Deprotonierung gemessen werden. Eine besondere Apparatur erlaubte es uns, diese Aufgabe auszuführen.

5. Die Natur der durch Deprotonieren der  $\mu$ -OH-Brücke ausgelösten Folgereaktion sollte untersucht werden. Es gelang auch, die Kinetik dieses Substitutionsprozesses aufzuklären.

6. Es zeigte sich, dass die Entprotonierung der Halogeno-Erythrosalze stets einfach die Substitution des Halogens durch  $\text{OH}^-$  auslöst, so dass man zu dem altbekannten Hydroxo- und durch Ansäuern zum Aquo-Erythro-Komplex zurückgelangt. Wir versuchten deshalb, eine  $\text{NH}_3$ -Molekel im n-Rhodo-Komplex durch Aethylendiamin zu ersetzen, was zu einem stabilen Chelatring führen sollte, was nachher am anderen Chromatom eine Substitution ermöglichen würde.

### C. PRAEPARATIVE HERSTELLUNG DER RHODO- UND ERYTHROKOMPLEXE

Folgende Konstitutionsformeln geben einen Ueberblick über die hergestellten und untersuchten Komplexe. Bei der Benennung folgen wir einem Vorschlag von Linhard: Wenn alle 10 Liganden an den beiden durch Sauerstoff verknüpften Chromatomen  $\text{NH}_3$  oder Aminstickstoff sind, so benutzen wir den Ausdruck Rhodo- und wenn noch andere Liganden vorkommen, den Namen Erythro-Komplexe. Bei den normalen Rhodo- bzw. Erythrokomplexen ist  $\text{HO}^-$  die verbindende Brücke und die basischen Rhodo- und Erythro-salze sind  $\mu$ -Oxo-Komplexe mit deprotoniertem Brückensauerstoff. Die basischen Komplexe sind meist nicht in Substanz fassbar.  $\text{NH}_3$  wird nie angeschrieben, sondern lediglich durch einen vom Metallatom abstehenden Strich angedeutet.

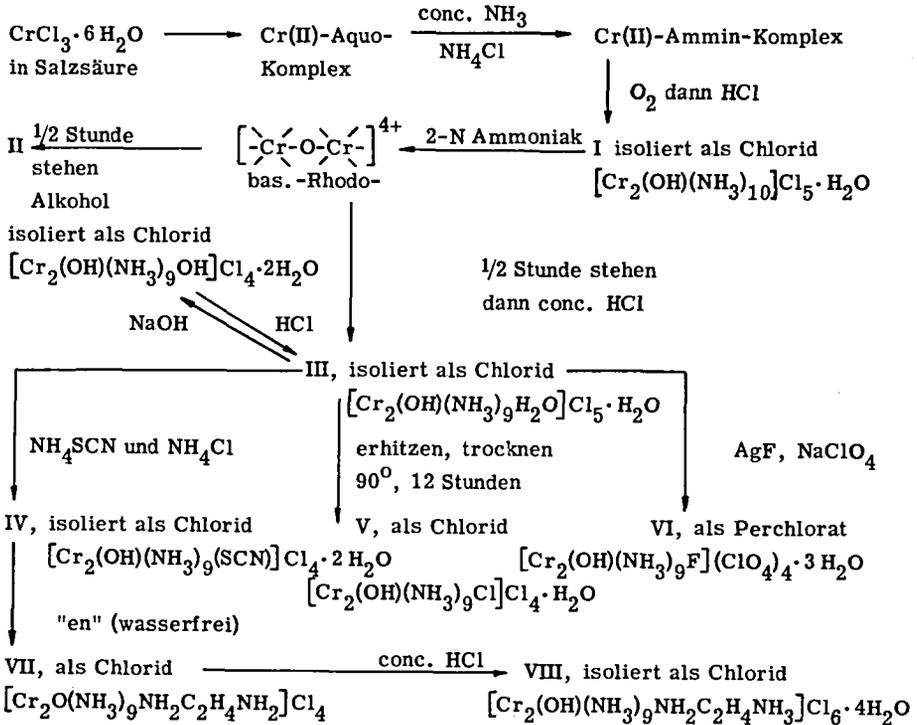
- |      |   |                                  |
|------|---|----------------------------------|
| I.   | $\left[ \begin{array}{c} \diagup \text{Cr} \diagdown \\ \diagdown \text{OH} \diagup \\ \diagup \text{Cr} \diagdown \end{array} \right]^{5+}$                                  | n-Rhodo-Chrom(III)-ion           |
| II.  | $\left[ \begin{array}{c} \diagup \text{Cr} \diagdown \\ \diagdown \text{OH} \diagup \\ \diagdown \text{Cr} \diagup \\ \diagup \text{OH} \diagdown \end{array} \right]^{4+}$   | n-Hydroxo-Erythro-Chrom(III)-ion |
| III. | $\left[ \begin{array}{c} \diagup \text{Cr} \diagdown \\ \diagdown \text{OH} \diagup \\ \diagdown \text{Cr} \diagup \\ \diagup \text{OH}_2 \diagdown \end{array} \right]^{5+}$ | n-Aquo-Erythro-Chrom(III)-ion    |
| IV.  | $\left[ \begin{array}{c} \diagup \text{Cr} \diagdown \\ \diagdown \text{OH} \diagup \\ \diagdown \text{Cr} \diagup \\ \diagup \text{NCS} \diagdown \end{array} \right]^{4+}$  | n-Rhodano-Erythro-Chrom(III)-ion |
| V.   | $\left[ \begin{array}{c} \diagup \text{Cr} \diagdown \\ \diagdown \text{OH} \diagup \\ \diagdown \text{Cr} \diagup \\ \diagup \text{Cl} \diagdown \end{array} \right]^{4+}$   | n-Chloro-Erythro-Chrom(III)-ion  |

- VI.  $\left[ \text{—Cr—OH—Cr—F} \right]^{4+}$  n-Fluoro-Erythro-Chrom(III)-ion
- VII.  $\left[ \text{—Cr—O—Cr—NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2 \right]^{4+}$  basisches Aethylendiamin-Rhodo-Chrom(III)-ion
- VIII.  $\left[ \text{—Cr—OH—Cr—NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_3^+ \right]^{6+}$  n-Aethylendiammonium-Rhodo-Chrom(III)-ion

Alle 8 Komplekationen wurden in Form der Chloride gefasst. Von I, II, III, IV und VI wurden für die kryoskopischen Messungen auch die Sulfate hergestellt.

Die Herstellung des n-Rhodochlorides mit dem Kation I ist besonders von Linhard (12) genau beschrieben worden. Sie erfolgt durch Eintragen einer Chrom(II)-chlorid-Lösung in ein Gemisch von Ammoniak und Ammoniumchlorid und anschließende Luftoxidation. Ausgehend von I sind die andern Verbindungen nach folgendem Schema zu erhalten:

Tabelle I: Bildungsschema



Zu den einzelnen Herstellungsverfahren ist folgendes zu bemerken:

1. Zur Herstellung von I:

Die Ausbeute kann erheblich gesteigert werden, wenn die käufliche 24-proz. Ammoniak-Lösung vor der Verwendung mit  $\text{NH}_3$ -Gas unter Kühlung gesättigt wird. Ebenso ist es wichtig, dass die mit Zink reduzierte Chromchlorid-Lösung durch eine Kälte-Mischung Eis-Kochsalz gut abgekühlt wird, bevor sie zu der ebenfalls gut vorgekühlten Ammoniaklösung, die auch an Ammonchlorid gesättigt worden ist, zugegeben wird. Nachdem man Luft durchgeblasen hat, kann das n-Rhodochlorid abfiltriert werden. Zur Reindarstellung des Salzes muss man wiederholt umfällen. Das Salz wird in  $10^{-3}$ -N Salzsäure gelöst und anschliessend unter Eiskühlung mit 20-proz. Salzsäure tropfenweise gefällt. Durch dreimaliges Umfällen wurde ein reines Produkt erhalten. Dies wurde dadurch festgestellt, dass das Salz bei der Titration in der Strömungsapparatur genau ein Äquivalent Lauge per Formelgewicht Komplex verbrauchte, wobei eine Titrationskurve der von der Theorie verlangten Form erhalten wurde.

Linhard löst das Salz zum Umfällen einfach in Wasser. Das Produkt enthält dann immer etwas (bis zu 5 %) Aquo-Erythro-Chrom(III)-Chlorid. Der Grund dafür liegt sicher darin, dass I im Wasser bereits etwas entprotoniert wird, da sein pK-Wert 7,6 beträgt. Das dabei entstehende basische Rhodo-ion hydrolysiert dann zu II und durch diese Folgereaktion verschwindet es aus dem Gleichgewicht und wird aus I immer wieder nachgeliefert. Bei anschliessender Fällung von I mit Salzsäure geht II dann in das Aquo-Erythro-Chlorid über und dieses wird mitgefällt. Wenn man das Rohprodukt statt in Wasser in 0,001-M HCl löst, hydrolysiert das n-Rhodo-ion viel weniger, da die Umwandlung in Aquo-Erythro-Chlorid stark pH-abhängig ist.

Die Menge des n-Rhodo-salzes, die in Aquo-salz übergeht, kann leicht abgeschätzt werden, da wir jetzt die Kinetik der Reaktion  $\text{I} \rightarrow \text{II}$  kennen (s. hinten). Für die umgesetzte Menge des n-Rhodo-ions gilt:

$$\frac{\partial [\text{HB}]}{\partial t} = k \cdot [\text{B}] = \frac{k \cdot K \cdot [\text{HB}]}{[\text{H}]},$$

worin:  $[\text{B}]$  = Konzentration des basischen Rhodo-ions

$[\text{HB}]$  = Konzentration des n-Rhodo-ions, I

$k$  = Geschwindigkeitskonstante =  $0,95 \text{ Min}^{-1}$  für die monomolekulare Reaktion  $\text{B} \rightarrow \text{II}$  ( $20^\circ$ )

$K$  = Aciditätskonstante von HB ( $= 10^{-7,6}$ )

Die Zunahme von II, in Prozenten von Rhodo-Komplex ausgedrückt, oder der Gehalt an Aquo-Erythro-Chlorid des Produktes nach Ausfällen mit Salzsäure beträgt:

$$\frac{\Delta[\text{HB}]}{[\text{HB}]} \cdot 100 = \frac{k \cdot K \cdot t}{[\text{H}]} \cdot 100$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass die Umsätze nur klein sind und die Konzentration  $[\text{HB}]$  als konstant und gleich der Totalkonzentration an I gesetzt werden kann.

Nach dieser Gleichung müssen beim Stehen der Lösung von n-Rhodo-salz in 10 Minuten (Zimmertemperatur) bei den verschiedenen pH-Werten folgende Mengen von Hydroxo- bzw. Aquo-Erythrosalz entstehen (in Molprozenten):

pH	:	7	6	5
Hydrolyse	:	22	2,3	0,23

So wird es verständlich, dass das nach der Vorschrift von Linhard hergestellte n-Rhodo-chlorid stets wesentliche Mengen Aquo-Erythro-Chlorid enthält. Die Kationen I und III bilden im Chloridgitter wahrscheinlich Mischkristalle, so dass beim Fällen mit HCl keine Trennung der Komponenten eintritt. Das erklärt auch die von Linhard festgestellte hohe Acidität der Lösungen seiner Präparate von Rhodo-chlorid, da das Kation III ein starker Protonendonator ist. Die Reinheit der Präparate kann man nicht durch gewöhnliche Analyse prüfen, da die Gehalte an Cr und Cl fast identisch sind und nur verhältnismässig kleine Unterschiede im Ammoniakgehalt bestehen (34,99 %  $\text{NH}_3$  in n-Rhodochlorid und 31,43 %  $\text{NH}_3$  im Aquo-Erythro-Chlorid). Mit einer in der Strömungsapparatur ausgeführten alkalimetrischen Titration lässt sich ein Gehalt an III in einem Salz von I aber leicht feststellen und quantitativ ermitteln.

## 2. Die Salze mit den Kationen II, III, IV, V und VI

sind nach den von Linhard angegebenen Vorschriften dargestellt worden, die hier nicht wiederholt werden sollen. Sie wurden wiederum durch Umfällen (Lösen in Wasser und Fällen mit Säure bzw. Alkalisalz des Gegenions) gereinigt. Auch diesmal kann man eine kleine Verunreinigung durch Aquo-Erythro-ion III nicht völlig entfernen. Diese kann aber durch alkalimetrische Titration in der Strömungsapparatur genau festgestellt werden.

Folgende Zusammenstellung (Tabelle II) unterrichtet über die mit unseren Präparaten erhaltenen Analysenresultate:

Tabelle II

Komplexion	Zusammensetzung des Salzes	Formelgewicht	% Cr.	
			gef.	ber.
I	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_{10}] \text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	486,65	21,33	21,37
II	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{OH}] \text{Cl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	469,20	22,07	22,17
III	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{OH}_2] \text{Cl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$	487,65	21,34	21,33
IV	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{NCS}] \text{Cl}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	510,27	20,41	20,39
V	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{Cl}] \text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	469,63	22,25	22,15
VI	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{F}] (\text{ClO}_4)_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	745,21	13,84	13,91

Komplex	% $\text{NH}_3$		% Halogen		Verhältnis, gef. $\text{Cr} : \text{NH}_3 : \text{X}$
	gef.	ber.	gef.	ber.	
I	34,82	34,99	36,29	36,44	2 : 10,0 : 5,00 (X = Cl)
II	32,68	32,72	30,25	30,23	2 : 9,03 : 4,01 (X = Cl)
III	31,46	31,43	36,24	36,36	2 : 9,00 : 4,99 (X = Cl)
IV	30,06	30,04	10,72	11,32	2 : 8,98 : 0,94 (X = SCN)
V	32,85	32,64	36,85	37,75	2 : 8,96 : 4,86 (X = Cl)
VI	20,41	20,57	2,50	2,55	2 : 9,03 : 0,99 (X = F)

### 3. Herstellung der Komplexsulfate:

Die Herstellung der Sulfate aus den Chloriden kann auf drei verschiedenen Wegen durchgeführt werden:

a. Eine gesättigte Lösung des entsprechenden Chlorides wird mit einem kleinen Ueberschuss von ca. 20-proz. Schwefelsäure versetzt und dann mit wenig Alkohol ausgefällt. Leider wird immer etwas Chlorid mitgefällt, welches sich durch Umfällen aus ca. 20-proz. Schwefelsäure mit Alkohol nur schwierig entfernen lässt.

b. Das Chlorid wird mit Silbersulfat gefällt und anschliessend das Komplexsulfat aus der Mutterlauge mit Alkohol ausgefällt. Etwas mitgefälltes überschüssiges Silbersulfat lässt sich durch Umfällen leicht entfernen. Wird eine genau äquivalente Menge von Silbersulfat verwendet, so ist eine weitere Reinigung überflüssig.

c. Eine sehr gute Methode besteht darin, dass man eine gesättigte Lösung des Komplexchlorides durch eine Anionentauschersäule (Dowex 2) schickt, welche zuerst mit  $\text{HSO}_4^-$  aufgeladen wurde. Hat die Kolonne genügend grosse Kapazität, so wird dabei alles Chlorid leicht durch  $\text{HSO}_4^-$  ausgetauscht. Anschliessende Alkoholzugabe fällt das Sulfat in guter Reinheit aus. Bei der Verdünnung mit Alkohol wird das pH so weit erhöht, dass  $\text{HSO}_4^-$  in  $\text{SO}_4^{2-}$  übergeht, und das komplexe Sulfat und nicht das Hydrogensulfat ausfällt.

n-Rhodo-Chrom(III)-sulfat  $[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_{10}]_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , FG = 1099

n-Rhodo-Chrom(III)-sulfat kann nach Jørgensen (7) aus dem Chlorid durch Fällen mit Schwefelsäure hergestellt werden. Von wenig mitgefälltem Chlorid wird durch Waschen des Krystallbreis mit einem Gemisch von Alkohol:Wasser:20-proz. Schwefelsäure = 1:3:1/3 befreit. Es hat sich jedoch gezeigt, dass das Produkt nach 25 - 30-maligem Waschen immer noch eine ziemlich starke Reaktion auf Chlorid mit Silbernitrat gab. Deshalb wurde die Methode wie unten folgt abgeändert.

50 g n-Rhodo-chlorid (0,103 Mol) wurden in ca. 2 Liter 0,001-N Salzsäure gelöst und die Lösung mit 250 ml 20-proz. Schwefelsäure unter Kühlung versetzt. Das ausgeschiedene Rohprodukt (ca. 61 g) wurde in 2,8 Litern 20-proz. Schwefelsäure gelöst und mit 5 g fein pulverisiertem Silbersulfat versetzt, abfiltriert und aus dem Filtrat das Komplexsulfat mit 1,2 Litern Alkohol ausgefällt. Dann wurde das Produkt mit kalter ca. 0,001-N Schwefelsäure und schliesslich mit Alkohol und Aether ausgewaschen. Ausbeute: 50,5 g. Dieses reine Produkt wurde nun über conc. Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

Analyse:

Cr	18,76	ber. 18,92 %
$\text{NH}_3$	30,72	31,00 %
$\text{SO}_4$	43,52	43,70 %

$$\text{Cr} : \text{NH}_3 : \text{SO}_4 = 1 : 5,01 : 1,256$$

Aquo-Erythro-Chrom(III)-sulfat  $[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{OH}_2]_2(\text{SO}_4)_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , FG = 1101

10 g n-Rhodo-sulfat (9,1 mM) wurden in 100 ml 2-N Ammoniak gelöst und eine Stunde stehen gelassen. Dann wurde die Lösung mit 100 ml 20-proz. Schwefelsäure unter Eiskühlung tropfenweise versetzt und anschliessend noch 500 ml Alkohol zuge-  
tropft. Der Krystallbrei wurde abgenutscht, mit einem kalten Gemisch von Alkohol: Wasser = 1:4 gut ausgewaschen und weiter mit Alkohol und Aether. Ausbeute: 9,3 g.

Das Produkt ergab nach Trocknen über conc. Schwefelsäure die folgenden Analysenresultate:

Cr	18,94	ber. 18,90 %
NH <sub>3</sub>	27,90	27,85 %
SO <sub>4</sub>	43,20	43,69 %

$$\text{Cr} : \text{NH}_3 : \text{SO}_4 = 1 : 4,50 : 1,237$$

Hydroxo-Erythro-Chrom(III)-sulfat  $[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{OH}](\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , FG = 555

17,3 g (36,9 mM) Hydroxo-Erythro-chlorid wurden in 200 ml Wasser gelöst und bei ca. 0° mit 23 g fein pulverisiertem Silbersulfat versetzt. Es wurde dann eine halbe Stunde gerührt und nachher mit 100 ml Alkohol versetzt. Aus der ausgeschiedenen Masse wurde das Komplexsalz durch fünfmaliges Extrahieren mit je 15 ml Wasser ausgezogen und wiederum mit Alkohol ausgefällt. Das reine Produkt wurde schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschen. Ausbeute ca. 60 %.

Analyse:

Cr	18,65	ber. 18,72 %
SO <sub>4</sub>	34,25	34,60 %

Rhodano-Erythro-Chrom(III)-sulfat  $[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{NCS}](\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , FG = 560

10 g (19,6 mM) Rhodano-Erythro-chlorid wurden in 300 ml Wasser gelöst und mit 200 ml 20-proz. Schwefelsäure tropfenweise unter Eiskühlung versetzt. Anschliessend wurden noch 500 ml Alkohol zugetropft. Die entstandene Fällung wurde abgenutscht, in 600 ml Wasser gelöst und mit 400 ml Alkohol in der Kälte erneut ausgefällt. Schliesslich wurde mit Alkohol und Aether gewaschen und für einige Tage über conc. Schwefelsäure belassen.

Analyse:

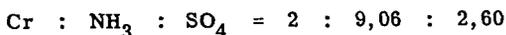
Cr	18,43	ber. 18,56 %
NH <sub>3</sub>	26,58	27,31 %
SCN	9,82	10,36 %
SO <sub>4</sub>	33,75	34,08 %

$$\text{Cr} : \text{NH}_3 : \text{SCN} : \text{SO}_4 = 1 : 4,41 : 0,478 : 0,993$$

Die Analysenprobe enthielt scheinbar noch etwas anhaftendes Wasser. Dies wurde bei den kryoskopischen Messungen berücksichtigt.

Fluoro-Erythro-Chrom(III)-sulfat  $[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{F}](\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , FG = 521,4

a. 10 g (20,52 mM) Aquo-Erythro-chlorid wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit 102,6 mM Silberfluorid (hergestellt aus Silberoxyd mit Fluorwasserstoffsäure) versetzt. Das ausgefallene Silberchlorid wurde sofort abfiltriert und die Lösung mit 25 ml gesättigter Natriumsulfat-Lösung versetzt. Nach wenigen Minuten begann die Ausscheidung des Komplexsulfates. Nach anderthalb Stunden wurde kurz in Eiswasser abgekühlt und der Krystallbrei abfiltriert. Zur Umfällung wurde das Produkt in ca. 500 ml 20-proz. Schwefelsäure gelöst und mit ca. 400 ml Alkohol wieder ausgefällt. Dann wurde noch mit Alkohol und Aether gewaschen und über conc. Schwefelsäure getrocknet. Das Produkt ergab die folgenden Analysenresultate:

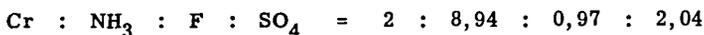


Dies zeigt, dass das Produkt wahrscheinlich mit etwas Natriumsulfat verunreinigt ist. Natriumsulfat würde bei kryoskopischen Messungen nicht stören. Es konnte jedoch eine bessere Methode für die Herstellung dieses Komplexsalzes gefunden werden.

b. Eine gesättigte, wässrige und eisgekühlte Lösung des Fluoro-Erythro-perchlorates wurde durch eine Anionentauschersäule geschickt, welche zuerst mit Natriumbisulfat behandelt worden war. Im Eluat wurde das Komplexsulfat durch Zutropfen von Alkohol ausgefällt, sofort abgenutscht, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet.

Analyse:

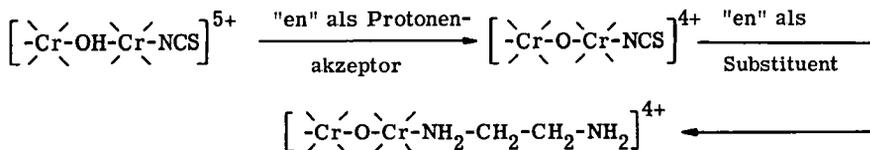
Cr            19,80            ber. 19,90 %



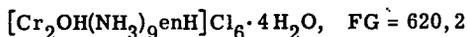
#### 4. Ersatz von Ammoniak durch Aethylendiamin

Wenn man die Lösungen der Halogeno-Erythrokomplexe alkalisch macht, wird das Halogen in rascher Reaktion durch  $\text{OH}^-$  ausgetauscht. Es lag nahe zu versuchen, das Halogen in einer entsprechenden Reaktion durch ein organisches Amin zu ersetzen und zwar durch die Aminogruppe von Aethylendiamin (= en). Es wurde erwartet, dass sich anschliessend an die Substitution der Chelatring schliessen und noch eine zweite Ammoniakmolekel entfernt würde. Die Reaktion muss ohne Wasser durchgeführt werden, da sonst sofort Hydrolyse zum Hydroxo-Erythrokomplex eintritt. Deshalb wurde mit wasserfreiem Aethylendiamin gearbeitet, in welchem das Rhodano-Erythro-chlorid nur ganz wenig löslich ist. Eingehende Versuche, die am Schluss

dieser Arbeit beschrieben sind, zeigten, dass in den ersten Minuten nur wenig  $\text{NH}_3$  losgelöst wird und vorwiegend folgende Reaktion stattfindet:

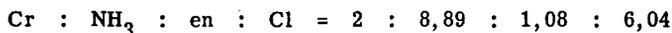


Ethylendiammonium-Rhodo-Chrom(III)-chlorid



250 g wasserfreies Ethylendiamin wurden bis ca.  $10^\circ$  abgekühlt und dann mit 37,87 g entwässertem Rhodano-Erythro-chlorid (80 mM) unter Kühlung versetzt. Nach fünf Minuten Rühren wurde das Gemenge mit 200 ml absolutem Alkohol versetzt und weitere 10 Minuten gerührt. Das blaue Zwischenprodukt wurde dann auf einer G3 Glasfilternutsche abfiltriert und mit abs. Alkohol und Aether gewaschen. (Wenn die Filtration länger dauert, ist es notwendig, für Ausschluss der Luftfeuchtigkeit zu sorgen. Die Filtration lässt sich schneller gestalten, wenn zum Reaktionsgemisch zuerst etwas Celite \* zugerührt und auf dem Filter auch eine Celite-Schicht angebracht wird.) Diese blaue Masse wurde dann in 300 ml abs. Alkohol suspendiert und unter Eiskühlung mit einem Gemisch von 30 ml conc. Salzsäure und 30 ml Eiswasser versetzt. Nach 10 Minuten Rühren wurde das nun rot gewordene Produkt abfiltriert. Eine gesättigte Lösung dieses Rohproduktes in 300 ml 0,01-N Salzsäure wurde mit 150 ml von einem Gemisch conc. Salzsäure:Alkohol 1:1 tropfenweise versetzt. Hierauf wurde noch 50 ml Alkohol zugetropft. Durch zweimalige Wiederholung dieses Reinigungsprozesses wurde ein Produkt erhalten, welches nach Waschen mit Alkohol und Aether die folgenden Analysenresultate lieferte:

Cr	16,62	ber. 16,76 %	
H <sub>2</sub> O	11,95	11,63 % (Wasserabgabe über	
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> bei 12 mm Hg)	

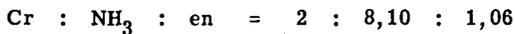


Bemerkung: Die Reindarstellung des als Zwischenprodukt auftretenden basischen  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{NH}_3)_9\text{enCl}_4$  ist wegen seiner Zersetzlichkeit nicht möglich. Es treten die folgenden kaum löslichen Schwierigkeiten auf:

\*) Celite ist ein  $\text{SiO}_2$ -Produkt der Johns-Manville.

a. Eine Reinigung durch Umkrystallisation aus Wasser kann nicht erfolgen, da mit Wasser sofort Reaktion eintritt (Austritt von "en" und Rückbildung der OH-Brücke, d. h. das Salz liefert das Hydroxo-Erythro-chlorid). Ein organisches Lösungsmittel, welches das Salz genügend löste, konnte nicht gefunden werden.

b. Das Produkt ist mit Nebenprodukten der Einwirkung von "en" auf das Rhodano-Erythro-chlorid verunreinigt. Diese Nebenreaktionen bestehen in Freisetzung von Ammoniak aus dem Rhodano-Erythro-chlorid, wobei vermutlich mononukleare "en"-Komplexe entstehen. Freilich ist diese weitere Reaktion mit Aethylendiamin langsamer als die Substitution von Rhodanid. Nach 40 Minuten Reaktionszeit wies z. B. das blaue Zwischenprodukt die folgende Zusammensetzung auf:



Diese Analysenresultate könnten zu der falschen Folgerung Anlass geben, dass das primär eingeführte, nur mit einer Aminogruppe haftende "en" einen Chelatring-Schluss erleidet. Dass es sich jedoch bei der Entwicklung von Ammoniak nicht um einen Ringschluss handelt, konnte dadurch gezeigt werden, dass dieses Produkt nach der Behandlung mit Salzsäure das oben schon beschriebene Komplexsalz lieferte, d. h. ein Produkt mit dem Verhältnis  $\text{Cr} : \text{NH}_3 = 2 : 9$  (Entfernung von verschiedenen "en"-Komplexen, die eben in den Nebenreaktionen entstanden waren).

#### D. ANALYSENMETHODEN

##### Chrombestimmung:

Die Analysenresultate wurden meistens in Atomverhältnissen, bezogen auf Cr, angegeben. Um die absolute Sicherheit der Chrombestimmung zu gewährleisten, wurde der Chromgehalt meistens mit zwei ganz verschiedenen Methoden bestimmt.

1. Komplexometrisch (15,16). Die 0,05 - 0,2 m-Mole Cr entsprechende Menge Substanz wurde mit 25 ml 0,01-M Komplexon-III-Lösung und 5 - 10 ml 1-M Acetatpuffer 1 : 1 versetzt und auf ca. 200 ml verdünnt. Abhängig von der Stabilität des zu bestimmenden Chrom-Komplexes wurde die Probe 10 Minuten bis eine Stunde gekocht, um den binuclearen Aminkomplex in den EDTA-Komplex zu verwandeln. Dann wurde auf etwa 400 ml verdünnt, mit 10 ml Puffer von pH 10 versetzt (70 g Ammonchlorid und 570 ml conc. Ammoniak der Dichte 0,90 zu einem Liter gelöst).

Hierauf wurde die schwach blaue Eigenfarbe von  $\text{CrYO}_2$  mit Eriogrün B und Kongorot auf einen grauen Ton kompensiert. (Beide Farbstoffe waren mit Kaliumchlorid im Verhältnis 1 : 50 verdünnt.) Nach Zugabe von Erio-T als Indikator (0,2 g des Farbstoffes, gelöst in einem Gemisch von 15 ml Triäthanolamin und 5 ml abs. Alkohol) wurde mit 0,01-M Zinkchlorid zurücktitriert.

2. Jodometrisch (15): Etwa gleiche Mengen Substanz wie bei der vorangehenden Methode wurden in ca. 40 ml 1-N Natronlauge gelöst und auf etwa 100 ml verdünnt. Nach dem Versetzen mit 2 - 3 ml 10-proz. Wasserstoffperoxid wurde ca. 10 Minuten gekocht. Dann wurde etwas Nickelchlorid (1 - 2 ml, 0,5-M) zugegeben und weitere 5 Minuten gekocht, um das überschüssige Wasserstoffperoxid zu zerstören. Nach dem Abkühlen wurde die Suspension mit ca. 4 g  $\text{KHCO}_3$  versetzt und auf ca. 300 ml verdünnt. Nach vorsichtigem Ansäuern mit 80 ml 5-N Schwefelsäure wurden 2 g Kaliumjodid zugegeben und nach 5 Minuten Stehen (in Schliff-Erlenmeyer leicht zugeschlossen) mit 0,02-N Thiosulfat und Stärke als Indikator das entstandene Jod titriert.

#### Ammoniakbestimmung:

Eine Probe des Komplexes mit 0,5 - 1 mM Ammoniak wurde stark alkalisch gemacht und durch Wasserdampfdestillation das  $\text{NH}_3$  in 25 ml 0,05 Salzsäure hinüberdestilliert. Rücktitration der überschüssigen Säure erfolgte mit 0,05-N Natronlauge und Methylrot-Bromkresolgrün als Mischindikator (0,1 g Methylrot und 0,15 g Bromkresolgrün wurden in 100 ml Aethanol gelöst).

#### Ammoniakbestimmung neben Aethylendiamin:

Die Wasserdampfdestillation von Ammoniak in Gegenwart von "en" liefert falsche Resultate, da auch das Aethylendiamin teilweise verflüchtigt wird. Man könnte erwarten, dass eine Destillation aus einer Probe mit tieferem pH-Wert richtigere Resultate liefern würde, da hier das Aethylendiamin in Form von "enH<sup>+</sup>" vorliegt. Die Versuche haben jedoch gezeigt, dass die Destillation aus einer mit Borax gepufferten Lösung (pH = ca. 9,5) immer noch zu hohe Werte ergab. Eine weitere Senkung des pH-Wertes ist nicht mehr günstig, da sonst die Verflüchtigung des Ammoniaks selbst zu lange dauert (besonders bei stabileren Ammin-Komplexen des Chroms).

Man kann aber die Konzentration von freiem Aethylendiamin noch stärker herabsetzen, wenn man zu der Mischung von Ammoniak und "en" ein Kupfersalz zugibt.

Die en-Kupfer(II)-Komplexe sind in Borax-Puffer noch ausserordentlich stabil, dagegen kann das Ammoniak aus den Ammin-Komplexen leicht abdestilliert werden.

Methode: Ein ungefähr neutrales Gemisch von Ammoniak und Aethylendiamin ( $\text{NH}_4^+$  bzw.  $\text{enH}^+$ ) oder der zu analysierende  $\text{NH}_3$ -en-Mischkomplex von Chrom wird mit einem kleinen Ueberschuss von Kupfer(II)-sulfat versetzt (man gibt eine dem "en"-Gehalt entsprechende Anzahl Formelgewichte  $\text{Cu(II)}$  hinzu), und soviel Borax zugesetzt, dass seine Konzentration ca. 0,1-M ist. Dann wird in der Kjeldahl-Apparatur solange destilliert, bis das Kondensat neutral reagiert (ca. 10 - 20 Minuten).

Beleganalysen: Destillationsgeschwindigkeit betrug 1 - 2 Tropfen per sec.

in 100 ml Lösung vorgelegt	Zusatz	Destillationsdauer, Min.	$(\text{NH}_3)$ gef. mM	Fehler %
1. 0,999 mM $\text{NH}_3$ 5,34 mM "en"	4 g Borax	20	1,073	+ 7,4
2. "	4 g Borax	10	0,995	- 0,4
	5,5 mM $\text{CuSO}_4$	20	1,001	+ 0,2
3. "	4 g Borax			
	2,7 mM $\text{CuSO}_4$	20	1,000	+ 0,1

Der Gehalt von Aethylendiamin (oder eines andern ev. anwesenden Polyamins) wurde stets als Unterschied zwischen dem Gesamt-Stickstoffgehalt und den  $\text{NH}_3$ -Stickstoff ermittelt.

#### Bestimmung des Gesamt-Stickstoffs:

Die Anzahl von N-Atomen per Chromatom wurde durch Aufschluss nach Kjeldahl und anschliessende Wasserdampfdestillation des Ammoniaks ermittelt.

Aufschluss: Eine Probe, entsprechend 0,5 - 1 mg-Atom Stickstoff wurde eingewogen und nach Zugabe von 2 - 3 mg Selen im Kjeldahl-Kolben von 50 ml mit 1 g wasserfreiem Kaliumsulfat und 2 - 3 ml 5-proz. Oleum versetzt. Dann wurde 15 - 30 Minuten erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit Wasser verdünnt, in den Destillationskolben transferiert, stark alkalisch gemacht und das Ammoniak mit Wasserdampf abdestilliert.

### Chlorid-Bestimmung:

Potentiometrische Titration mit Silbernitrat.

### Rhodanid-Bestimmung:

In komplexen Chloriden wurde das Rhodanid mit Brom zu Sulfat oxidiert, mit Bariumchlorid gefällt und als Bariumsulfat gewogen. Die salzsaure Lösung des Komplexsalzes wurde mit einem kleinen Ueberschuss von Bariumchlorid versetzt und unter einer IR.-Lampe eingengt, wobei immer wieder Bromwasser zugegeben wurde, bis die Lösung kein Brom mehr verbrauchte.

In den Komplex-sulfaten wurde das Rhodanid durch potentiometrische Titration mit Silbernitrat bestimmt, indem zuerst der Komplex durch Kochen mit Natronlauge zerstört, das dabei ausgeschiedene Chromhydroxid mit Salpetersäure wieder in Lösung gebracht und dann an einer Silberelektrode als Indikator die Bestimmung beendet wurde.

### Fluorid-Bestimmung:

Das Fluorid wurde meistens nach zwei verschiedenen Methoden bestimmt:

1. Gravimetrisch, nach der Methode der Zweiphasenfällung mit Triphenylzinchlorid (17).
2. Durch Titration mit Thoriumnitrat und mit Alizarinsulfosäure als Indikator (15).

Beide Methoden lieferten nur dann einwandfreie Resultate, wenn zuerst das Fluorid in Form von Alkalifluorid isoliert wurde.

### Abtrennung des Fluorids aus Chrom-Komplexen:

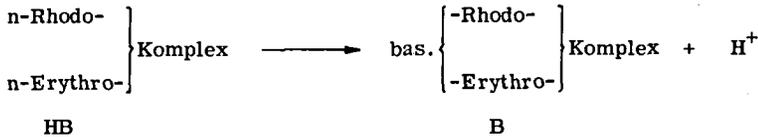
Eine alkalische Zerstörung der Komplexe durch Kochen mit Natronlauge und anschliessende Abtrennung des Chromhydroxids durch Filtration ist für die Isolation von Fluorid wenig geeignet, da etwas Fluorid vom Niederschlag immer eingeschlossen wird. Die folgende einfache Methode lieferte gute Resultate:

Die Analysenprobe wurde in ca. 10 ml 1-N Natronlauge gelöst und mit 2 - 3 ml 30-proz. Wasserstoffperoxid versetzt. Die Lösung wurde dann so lange erhitzt, bis alles Chrom zu Chromat oxidiert und das überschüssige Wasserstoffperoxid zerstört war. Dann wurde die abgekühlte Lösung durch eine Anionentauschersäule geschickt,

welche vorher mit Chlorid beladen worden war (Nalcit-Cl). Anschliessend wurde die Säule mit 50 - 60 ml 0,1-M Kaliumchlorid gewaschen. Während das Fluorid nur sehr wenig haftet und mit Kaliumchlorid leicht ausgewaschen werden kann, wird das Chromat völlig zurückgehalten.

### E. MESSUNGEN MIT DER STROEMUNGSAPPARATUR

Wie unter B erwähnt stellen wir uns die Aufgabe, die Deprotonierungsprodukte der  $\mu$ -Hydroxokomplexe genau zu untersuchen. Sie entstehen, wenn man die roten Lösungen der normalen Rhodo- und Erythro-Komplexe mit Alkali versetzt und sind sehr instabil, was man sofort daran erkennen kann, dass die mit Alkali erzielte Blaufärbung innerhalb einiger Sekunden oder Minuten wieder in rot zurückwechselt. Von den beiden an folgendem Gleichgewicht teilnehmenden Partikeln HB und B ist also das Letztere metastabil, also nur ganz kurze Zeit haltbar:



Da die Reaktion von OH mit HB momentan ist (schneller als der Mischprozess), kann man das Gleichgewicht dieser Reaktion dadurch untersuchen, dass man die Lösungen von HB und NaOH sehr rasch mischt und dann sofort den pH-Wert des frischen Gemisches bestimmt. Das Spektrum von B kann man dadurch ermitteln, dass man die Extinktionsmessungen ebenfalls möglichst rasch nach dem Zugeben von NaOH ermittelt, und den Uebergang von B in die Folgeprodukte (substituierte, normale Erythrokomplexe) kann man kinetisch untersuchen, indem man die Extinktion nach dem raschen Alkalisieren zeitlich verfolgt. Alle drei Aufgaben wurden mit der Strömungsapparatur gelöst.

Das Schema der Strömungsapparatur ist aus Abb. 1 ersichtlich. Verhältnismässig konzentrierte Lösungen von HB und NaOH werden in die Druckgefässe D eingefüllt und durch das gleichzeitige Einschieben der Kolben in die Zylinder daraus ausgepresst. In den Verdünnungskammern VK werden sie mit Lösungsmittel aus dem Tank gemischt und 20 - 30-mal verdünnt, so dass man zwischen VK und der Mischkammer MK grosse, noch getrennte Ströme hat, die in der MK zusammenkommen.

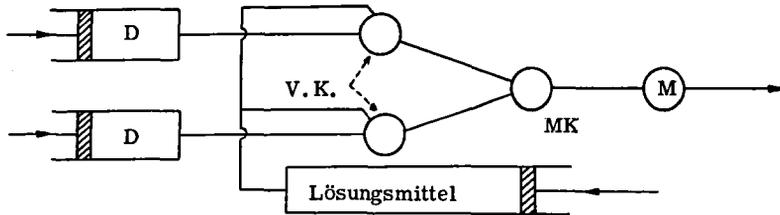


Abbildung 1

An dem frischen Gemisch wird dann in M die Messung ausgeführt, bevor dieses ein Alter von  $10^{-2}$  sec erreicht hat. In M kann also der pH-Wert potentiometrisch oder die Lichtextinktion optisch gemessen werden. Wenn man den Flüssigkeitsstrom unterbricht, kann dann weiter in M die Folgereaktion, welche B erleidet, studiert werden.

Die Apparatur für pH-Messungen mit Glaselektroden in der Kammer M ist eingehend beschrieben worden (18). Die folgende Skizze (Abb. 2a) zeigt schematisch die für optische Messungen ausgerüstete Strömungsapparatur. Die Messzelle M ist bei dieser einfach in ein Spektralphotometer eingebaut worden. Es besteht auch die Möglichkeit, die Lösungen aus D ohne Verdünnung in VK direkt der Mischkammer MK und der Messung in M zuzuführen.

In Abb. 2a bedeuten:

- |   |   |
|---|---|
| 1. Synchronmotor  | 17. Rotameter   |
| 2. Reguliergetriebe mit elektrisch gesteuerter Kupplung | 18. Ablaufrohr mit Seitenrohr für Enddruckeinstellung und Entgasen          |
| 3. Schneckengetriebe                                    | 19. Teflonschlauch (D = 3 mm), Umleitung für Messungen ohne Verdünnen       |
| 4. Spindel mit Spindelschloss                           | 20. Stickstoffbombe   |
| 5. Kolben   | 21. Doppelreduzierventil  |
| 6. Zylinder   | 22. Manometer   |
| 7. Glasdruckgefäße                                      | 23. CO <sub>2</sub> -Absorber   |
| 8. 10. 11. 28. 29. Teflonhahnen                         | 24. Dreiweghahn   |
| 9. 32. Frittentrichter                                  | 25. Drucktank mit Lösungsmittel   |
| 12. Verdünnungskammern VK                               | 26. Thermostatiertes Bad  |
| 13. Mischkammer mit Küvetten                            | 27. Silberschlange  |
| 14. Spektralphotometer "Unicam SP 500"                  | 30. Magnetventil  |
| 15. Niveaurohr  | 31. Schalter für gleichzeitige Steuerung des Magnetventils und der Kupplung |
| 16. Ablauf  |   |

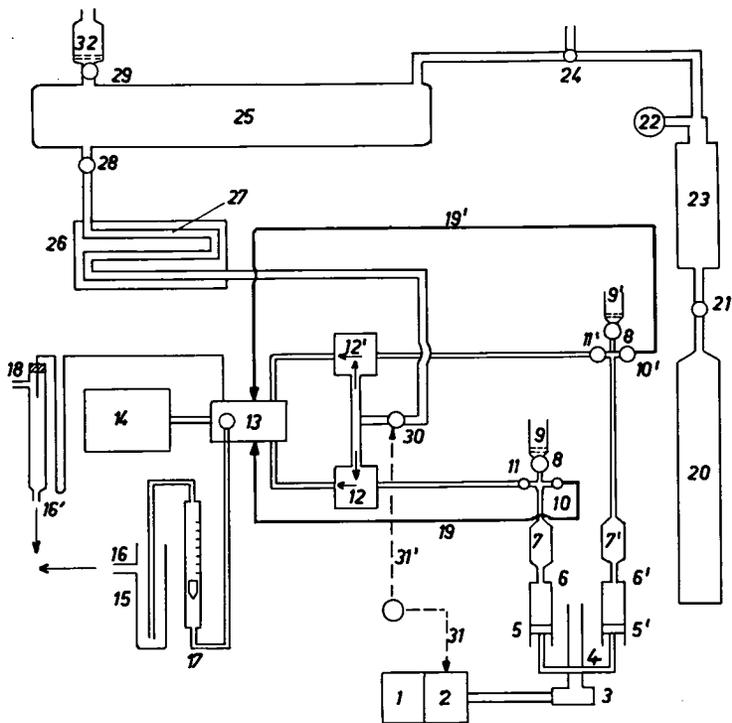
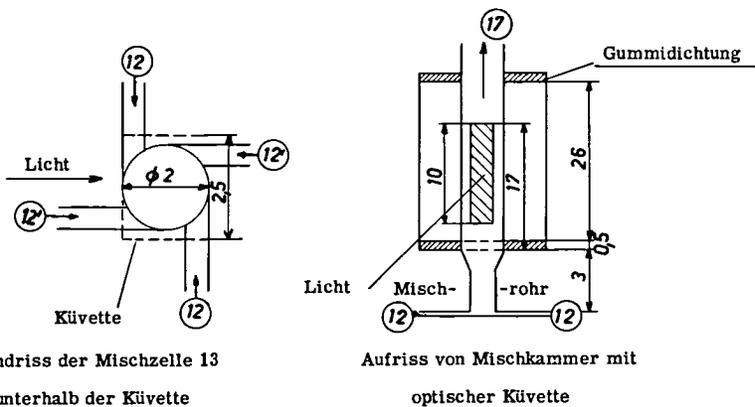


Abb. 2a Strömungsapparatur



Grundriss der Mischzelle 13  
unterhalb der Küvette

Aufriss von Mischkammer mit  
optischer Küvette

Abb. 2b Messzelle

Da die Arbeitsweise der Strömungsapparatur früher schon genau beschrieben wurde, können wir uns hier nur auf die Beschreibung der Aenderungen beschränken.

Sowohl in den Verdünnungskammern 12 und 12' als auch in der Mischkammer 13 werden die Flüssigkeiten durch tangentielle Zuführungen in ein Zentralrohr eingespritzt und das Gemisch dann abgeführt. Die Rohre sind dabei in Perspexblöcke eingebohrt, und die Zu- und Wegführungen zu diesen Blöcken werden durch Glasschliffe bewerkstelligt. Der Perspexblock mit der Mischkammer 13 ist auf dem Küvetten-schlitten des Spektralphotometers angebracht. Im Lichtweg nach der Austrittsöffnung zu dem Küvettengehäuse befindet sich eine Linse und verschiedene Spalten an zwei verstellbaren Scheiben. (SP 580 Microcell Attachment, Unicam".) Die Küvetten sind nun so angeordnet, dass der Brennpunkt der Linse in deren Hohlraum zu liegen kommt. Mit dieser Anordnung erreicht man, dass das Lichtbündel die Seitenwände der Küvetten sicherlich nicht berührt. Die Messküvette ist direkt über dem Zentralrohr der Mischkammer befestigt. Die Küvette für die Vergleichslösung ist dagegen leicht zugänglich und kann für die Füllung entfernt werden. Beide Küvetten haben einen Querschnitt von  $2 \cdot 2,5 \text{ mm}^2$ . Für die Messungen von verdünnten Lösungen wäre es vorteilhaft, Küvetten mit grösserer Schichtdicke zur Verfügung zu haben. Dies würde jedoch eine verlängerte Verweilzeit in der Messküvette mit sich bringen. Weiterhin erreicht man mit dem kleinen Querschnitt, dass die Strömung bei kleinerem Durchfluss eher turbulent bleibt. Bei einer laminaren Strömung hätte das frische Gemisch entlang den Küvettenwänden kleinere Geschwindigkeit und dadurch eine längere Verweilzeit im Strahlengang, was bei sehr schnell zersetzlichen Verbindungen zu falschen Resultaten führen könnte. Die Abb. 2b gibt über die Dimensionen der Mischkammer und Küvette Auskunft.

**Bemerkung:** Damit man eine vorgelagerte Reaktion vor dem Einsetzen von Folgereaktionen erfassen kann, sollte die Verweilzeit, d. h. die Zeit zwischen dem Moment der Entstehung der Mischung der beiden Reaktionslösungen und demjenigen des Messens der Lichtabsorption etwa zehnmal kürzer sein, als die Halbwertszeit der Folgereaktion. Die genaue Angabe der Verweilzeit ist leider bei unserer Messanordnung aus folgenden Gründen nicht möglich:

1. Der Zeitpunkt, an dem die vollständige Durchmischung stattgefunden hat, ist etwas unbestimmt. Die Durchmischung ist aber sicherlich schon im Zentralrohr vor dem Eintritt in die Küvette vollständig.

2. Der Querschnitt des Lichtbündels kann nicht beliebig klein und punktförmig gemacht werden, so dass der Zeitpunkt des Messens eine gewisse Unbestimmtheit aufweist.

Man kann jedoch eine "Maximale Verweilzeit" folgendermassen definieren:

Dies soll die Zeit bedeuten, die von der Flüssigkeit für das Zurücklegen des Weges vom Eintritt in das Zentralrohr bis zum Verlassen der oberen Kante des Lichtbündels (oder ganz grob gerechnet, bis zum Verlassen der Küvette) gebraucht wird.

Das durchschnittliche effektive Alter des Reaktionsgemisches, von dem die Absorption bestimmt wird, ist dann immer etwas kleiner, sodass die oben gestellte Bedingung für die Untersuchung einer vorgelagerten Reaktion immer erfüllt ist, wenn

$$t_{1/2} > 10 \cdot t_{\max}$$

ist, wobei  $t_{1/2}$  die Halbwertszeit der Folgereaktion und  $t_{\max}$  die oben definierte "Maximale Verweilzeit" bedeuten.  $t_{\max}$  ist bei gleichbleibender Geometrie der Mischkammer nur von der Durchflussgeschwindigkeit abhängig:

$$t_{\max} = v/V ,$$

worin  $v$  das Volumen von Mischrohr und Messzelle vom Anfang des Zentralrohrs bis zum oberen Ende des Lichtbündels ( $9,44 \cdot 10^{-2}$  ml) und  $V$  die Durchflussgeschwindigkeit bedeuten. Da  $v$  konstant ist, kann  $t_{\max}$  nur durch Erhöhung der Durchflussgeschwindigkeit herabgesetzt werden.

Bei Messungen, bei denen die Verdünnungskammer umgangen wird, ist der maximale Durchfluss und dadurch die kürzeste, erreichbare Verweilzeit durch die grösste erreichbare Drehzahl des Synchronmotors begrenzt. Bei der maximalen Tourenzahl von  $2500 \text{ Min}^{-1}$  beträgt der Durchfluss  $53,3 \text{ ml/Min}$ . Dies entspricht einer Verweilzeit von  $0,10 \text{ sec}$ . Verdünnt man die Lösungen in den Verdünnungskammern (auf ca. 30-fache), so ist es möglich, die Verweilzeit auf  $9,5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$  herunterzudrücken. Dies wird bei einem Durchfluss von  $600 \text{ ml/Min}$  erreicht, was im Drucktank den maximal zulässigen Druck von  $1,9 \text{ atü}$  erfordert.

Aus diesen Überlegungen folgt, dass in unserer Strömungsapparatur vorgelagerte Gleichgewichte dann untersucht werden können, wenn die Folgereaktionen grössere Halbwertszeiten als  $5 \cdot 10^{-2} \text{ sec}$  besitzen, wenn die Verdünnungskammern benutzt werden und wenn sie über  $1 \text{ sec}$  liegen im Falle der Umgehung der Verdünnungskammern.

Bei unseren Untersuchungen betrug die kürzeste Halbwertszeit der Folgereaktion  $1,3 \text{ sec}$  (Dissoziation des Chloridions aus dem basischen Chloro-Erythro-ion), sodass die Messungen sogar ohne Verdünnen ausgeführt werden konnten. Die Verdünnungskammern durften meistens wegen der kleinen molaren Extinktionen der Komplexe nicht verwendet werden, und wegen der Schwerlöslichkeit der Salze war es nicht möglich, die Konzentrationen genügend hoch zu wählen.

Die Kinetik der Folgereaktion, welche der in der Mischkammer deprotonierte Komplex erleidet, kann einfach dadurch optisch verfolgt werden, dass man den Flüssigkeitsstrom unterbricht. Die grosse Reibung im Schneckengetriebe 3 hat zur Fol-

ge, dass beim Lösen der Kupplung, mit der die Welle des Synchronmotors und die Schnecke verbunden sind, das Getriebe sofort zum Stillstand kommt. Das Entkuppeln findet durch einen elektrischen Impuls statt, der gleichzeitig die Zufuhr von Lösungsmittel unterbricht (30 und 31 in Abb. 2a). Durch eine einzige Schaltbewegung kann man also die Flüssigkeitsströme zum Stillstand bringen. Das ist die Zeit 0 für das Studium der Folgereaktion, welche also sehr scharf definiert ist. Man hat nun lediglich die Lichtabsorption des Gemisches in der Messzelle 13 mit zunehmendem Alter zu verfolgen, was keine grossen Schwierigkeiten bereitet, da die Folgereaktionen Halbwertszeiten von mindestens einer Sekunde zeigen. Fehler könnten durch Hinzudiffundieren von Substanzen aus den noch nicht gemischten Lösungen entstehen, die sich in den Zuleitungen zur Mischkammer befinden. Der Durchmesser dieser Bohrungen ist aber so klein, dass keine wesentlichen derartigen Störungen zu befürchten sind.

## F. DIE ABSORPTIONSSPEKTREN DER KOMPLEXE

Zur Charakterisierung der Absorptionsbande sollen hier die Lage des Maximums in  $\mu\text{m}$  (Kolonne 2) sowie die Wellenzahl  $\text{cm}^{-1}$  (Kolonne 3) und deren Halbwertsbreite in  $\text{cm}^{-1}$  (Kolonne 5) angegeben werden. Die Halbwertsbreite konnte in vielen Fällen nur durch Kurvenanalyse ermittelt werden. Die molare Extinktionen in  $\text{Lit} \cdot \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  befinden sich in Kolonne 4.

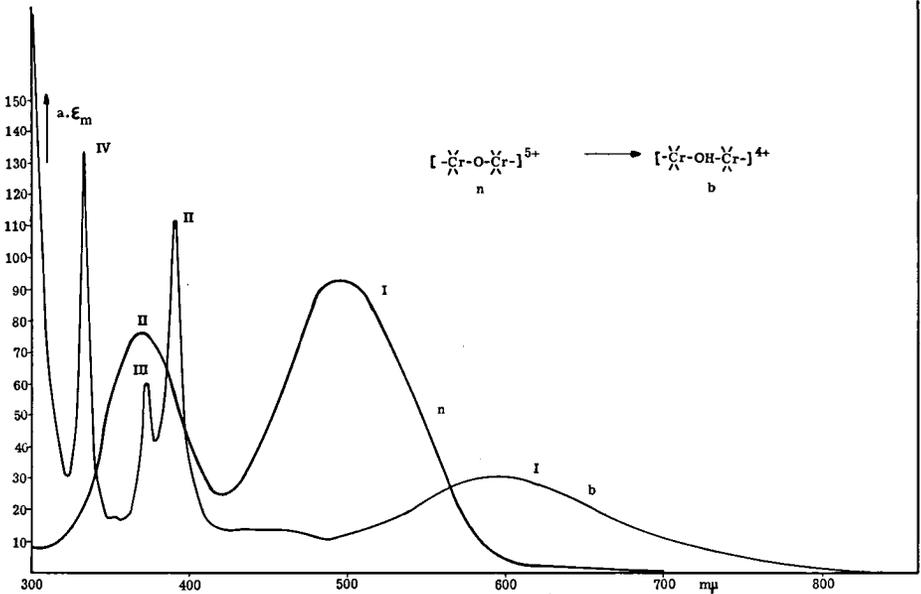
In den nachfolgenden graphischen Darstellungen wurden meistens die saure Form ( $\mu\text{-OH}$ -Komplexe) und basische Form ( $\mu\text{-Oxo}$ -Brücken-Komplexe) eines Komplexsalzes in derselben Abbildung eingezeichnet, um die Verschiedenheit beider Spektren hervorzuheben.

Die Versuchsbedingungen sollen bei jedem Komplex nur tabellarisch wiedergegeben werden.

n-Rhodo-Chlorid:

Saure Form: n-Rhodo-Chrom(III)-ion I

Spektrophotometer: "Unicam SP 500" mit Quarzküvetten  $D = 0,2 \text{ cm}$   
 $c = 5 \cdot 10^{-2} \text{-M}$  in  $5 \cdot 10^{-3} \text{-M HCl}$ , Vergleichslösung:  $5 \cdot 10^{-3} \text{-M HCl}$   
Temperatur:  $20^{\circ}$



**Abb. 3** Absorbtionsspektren von: n = n-RHODO-Cr(III)-ION, a = 1/5  
 - b = bas-RHODO-Cr(III)-ION, a = 1

Absorptionsbanden (Kurve n in Abb. 3):

No.	$\lambda$ m $\mu$	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	$\epsilon_m$ Lit · Mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\Delta\nu$ cm <sup>-1</sup>
I.	495	20200	93	4000
II.	371	26960	77	4280

**Basische Form: bas-Rhodo-Chrom(III)-ion** (deprotoniertes I)

Eine 0,02-M Lösung des Komplexchlorides in  $5 \cdot 10^{-3}$ -M HCl wurde mit 0,03-M NaOH geströmt. Die Konzentrationen betragen in der Mischkammer bzw. Messzelle: c = 0,01-M, freie OH =  $2,5 \cdot 10^{-3}$ -M

Vergleichslösung: 0,0025-M NaOH

Spektrophotometer: "Unicam SP 500" mit Quarzküvetten D = 0,2 cm

Temperatur: 20°

Absorptionsbanden (Kurve b in Abb. 3):

No.	$\lambda$ m $\mu$	$\bar{\nu}$	$\epsilon_m$	Breite
I.	595	16810	156,8	4530
II.	391,4	25550	582	740
III.	373	26810	300	810
IV.	333,7	29980	698	560

Die Lichtabsorption des Komplexions folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz, wie es aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist:

$c \cdot 10^2$	$\epsilon_m$ -Werte bei		
	595 m $\mu$	391,5 m $\mu$	333,5 m $\mu$
1	153,5	557,5	670
0,75	156,7	582	690
0,5	155	582	694
0,25	162	582	676
0,1875	157	581	781
Mittel	156,8	582	698

Aquo-Erythro-chlorid (Aquo-Erythro-Chrom(III)-ion, III):

Da dieses Komplexion eine ziemlich starke Säure ist, wurde das Spektrum in 0,1-M Salzsäure aufgenommen. Hier war es nicht nötig, in die Strömungsapparatur zu gehen.

Spektralphotometer: "Beckman-DU", Quarzküvetten  $D = 2$  cm

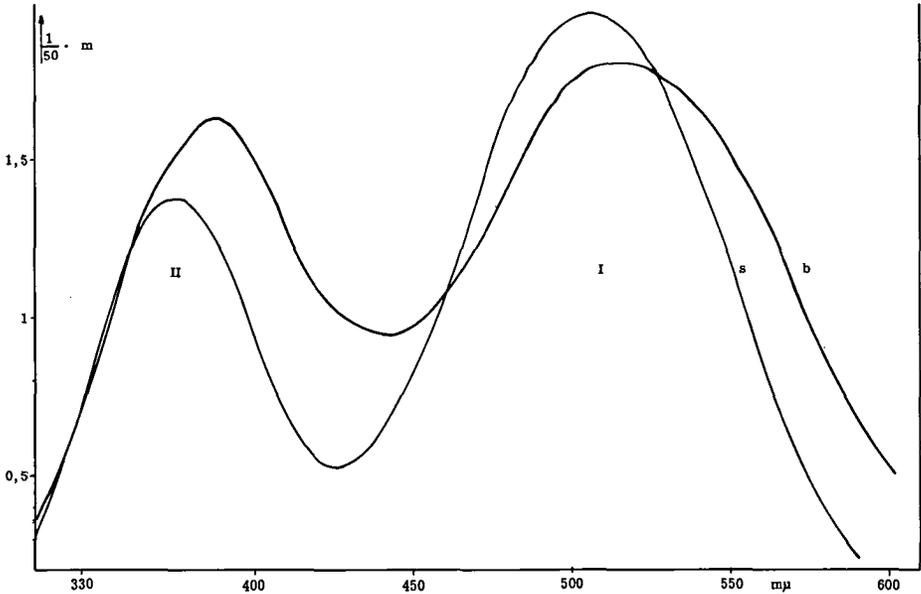
$c = 0,01$ -M in 0,1-M Salzsäure

Vergleichslösung: 0,1-M Salzsäure

Temperatur: 20°

Absorptionsbanden (s. Kurve s in Abb. 4):

No.	$\lambda$ m $\mu$	$\bar{\nu}$	$\epsilon_m$	Breite
I.	506	19770	98	3900
II.	373	26810	70	4600



**Abb. 4** Absorptionspektren von:

s = Aquo-Erythro-Cr(III)-ion

b = Hydroxo-Erythro-Cr(III)-ion

Bei Aenderung der Konzentration des Komplexsalzes verändert sich die Lage der Absorptionsbanden nicht. Das Lambert-Beer'sche Gesetz wird ziemlich gut erfüllt. Dies zeigen die folgenden Zahlen:

c-M	Molare Extinktion $\epsilon_m$ bei	
	510 mμ	376 mμ
0,01	98	69
0,005	96	69,8
0,0025	93,8	71,4

**Hydroxo-Erythro-chlorid (Hydroxo-Erythro-Chrom(III)-ion, II):**

Da dieses Komplexion in wässriger Lösung nicht sehr stabil ist, wurden die Messlösungen aus einer Stammlösung des Aquo-Erythro-chlorids (0,02-M) durch Versetzen mit äquivalenter Menge NaOH jede 10 Minuten frisch hergestellt. Verwendung der Strömungsapparatur war nicht nötig.

Spektralphotometer: "Beckman-DU", Quarzküvetten,  $D = 2 \text{ cm}$

$c = 0,01\text{-M}$  in  $0,01\text{-M NaCl}$

Vergleichslösung:  $0,01\text{-M NaCl}$

Temperatur:  $20^{\circ}$

Absorptionsbanden (s. Kurve b in Abb. 4):

No.	$\lambda \text{ m}\mu$	$\bar{\nu}$	$\epsilon_m$	Breite
I.	513	19500	90,7	4510
II.	388	25750	81,8	5390

Bei Aenderung der Konzentration tritt auch hier keine Verschiebung der Banden auf. Die gemessenen molaren Extinktionen sind praktisch unabhängig von der Konzentration.

Chloro-Erythro-chlorid:

Saure Form: n-Chloro-Erythro-Chrom(III)-ion, V

a. Spektralphotometer: "Unicam SP 500", Quarzküvetten  $D = 0,2$

$c = 0,01\text{-M}$  in  $0,005\text{-M HCl}$ , Vergleichslösung:  $0,005\text{-M HCl}$

Temperatur:  $20^{\circ}$

b. Spektralphotometer: "Beckman-DU", Quarzküvetten  $D = 2 \text{ cm}$

$c = 0,01\text{-M}$  (bzw.  $0,005$  und  $0,0025$ ) in  $0,005\text{-M HCl}$

Vergleichslösung:  $0,005\text{-M HCl}$

Temperatur:  $20^{\circ}$

Absorptionsbanden (s. Kurve HB in Abb. 5):

No.	$\lambda \text{ m}\mu$	$\bar{\nu}$	$\epsilon_m$	Breite
a. I.	500	20000	70	5160
II.	379	26400	74,2	4660
b. I.	500	20000	67	5180
II.	379	26400	71	4680

Bei Versuch "a" waren die gemessenen Extinktionen zu klein, sodass die Extinktionen von Versuch "b" etwas genauer angesehen werden können. In der graphischen Darstellung wurden deshalb die Werte von Versuch "b" aufgetragen.

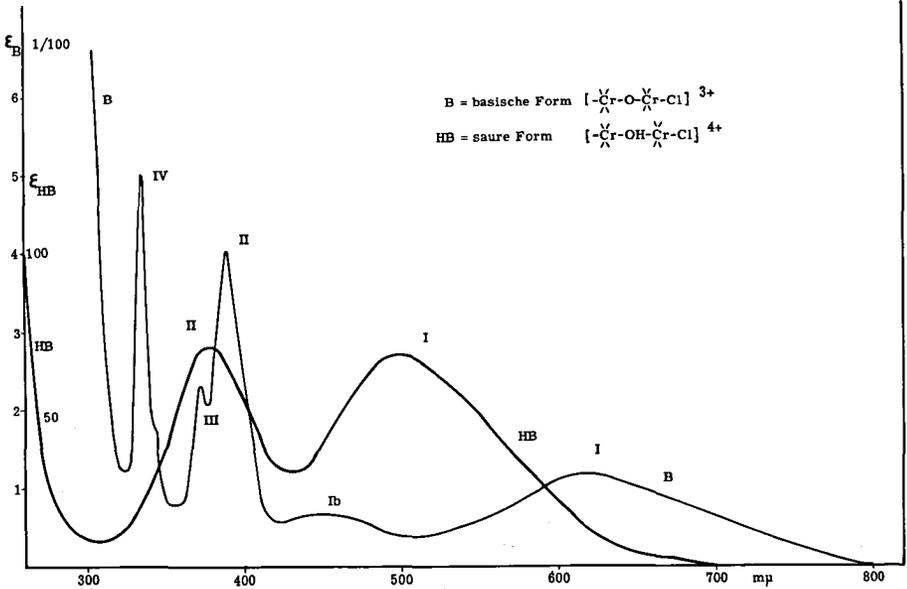


Abb. 5 Absorptionsspektren des Chloro-Erythro-Cr(III)-IONS

Die Absorptionsbanden erleiden keine Verschiebung bei Aenderung der Konzentration. Die gemessenen molaren Extinktionen sind unabhängig von der Konzentration (s. folgende Tabelle).

c	Molare Extinktion $\epsilon_m$ bei	
	500 mp	376 mp
0,01	67,2	70
0,005	68	73,2
0,0025	66,8	71

Basische Form: bas-Chloro-Erythro-Chrom(III)-ion (entprotoniertes V)

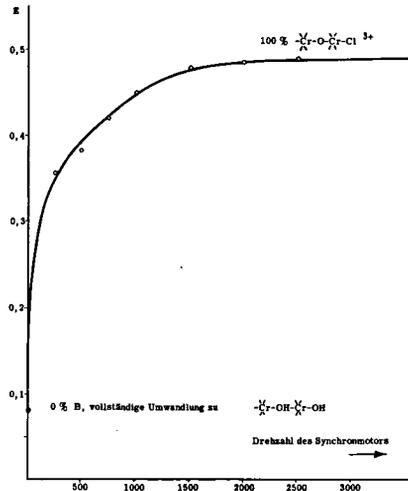
Wie schon früher erwähnt, konnten die Spektren in der Strömungsapparatur nur mit einer kleinen Durchflussgeschwindigkeit aufgenommen werden.

Das bas-Chloro-Erythro-ion erleidet die schnellste Folgereaktion unter den untersuchten Komplexionen. Die vorgelagerte Entprotonierungsreaktion dieses Komplexions konnte trotz dieser Schwierigkeiten untersucht werden. Dass das Ausmass

der Folgereaktion bis zum Moment des Messens noch unbedeutend war, zeigt die Abb. 6.

Bemerkungen zu Abb. 6: Eine Lösung des n-Chloro-Erythro-chlorids (0,014-M in 0,005-M HCl) wurde mit 0,2-M NaOH unter Umgehung der Verdünnungskammern geströmt. (Effektive Konzentration in der Mischkammer: Komplexion,  $c = 0,007$  und freies OH = 0,088.) Dabei wurde die Verweilzeit in Mischkammer und Messzelle durch Aenderung der Drehzahl des Synchronmotors (s. Apparatives) variiert. Wie aus der Darstellung ersichtlich ist, sind die gemessenen Extinktionen E über 2000 Umdrehungen per Minute von der Drehzahl unabhängig, was beweist, dass oberhalb dieser Geschwindigkeit das Ausmass der Folgereaktion in der Messzelle noch unwesentlich ist. Die Messungen wurden dann bei einer Umdrehzahl von 2500/Min. ausgeführt.

In einem weiteren Versuch musste geprüft werden, bei welchem pH-Wert das n-Chloro-Erythro-ion vollständig entprotoniert ist, da der pK-Wert noch unbekannt war. Die dazu notwendige freie Hydroxylionkonzentration wurde dadurch ermittelt, dass eine Lösung des n-Chloro-Erythro-chlorids mit Natronlauge steigender Konzentration geströmt wurde, bis schliesslich die gemessenen Extinktionen von der Natronlaugekonzentration nicht mehr abhängig waren. Die Konzentration des Komplexsalzes in der Messzelle betrug 0,007-M.



**Abb. 6** Bestimmung der minimalen Durchflussgeschwindigkeit bei der vorgelagerten Deprotonierung des Chloro-erythro-ions

$$\lambda = 389 \text{ m}\mu$$

$$c = 0,007$$

$$[OH] = 0,088$$

"Freies OH in der Messzelle" [NaOH] <sub>t</sub> - [HCl] -c	0,49 -M	0,09 -M	0,0405 -M	0,0155 -M	0,0065 -M
$\epsilon_m$ bei 389 m $\mu$	391	403	387	360	246

Das Spektrum wurde nun bei einer Konzentration von 0,09-M freier Hydroxylionen, d. h. bei ca. pH = 13 aufgenommen. (Eine 0,014-M Lösung des n-Chloro-Erythro-chlorids in 0,005-M HCl wurde mit 0,2-M NaOH geströmt, unter Umgehung der Verdünnungskammern.)

Vergleichslösung: 0,1-M NaOH

Spektralphotometer: "Unicam SP 500", mit Quarzküvetten D = 0,2 cm

Temperatur: 20°

Absorptionsbanden (s. Kurve B in Abb. 5):

No.	$\lambda$ m $\mu$	$\bar{\nu}$	$\epsilon_m$	Breite
I.	610	16400	108	4360
Ib.	455	22000	70	4400
II.	389	25720	403	1660
III.	372	26880	230	1080
IV.	335,5	29800	511	740

Rhodano-Erythro-chlorid:

Saure Form: n-Rhodano-Erythro-Chrom(III)-ion, IV

c = 0,05-M, Vergleich gegen Wasser, Temperatur: 20°

Spektralphotometer: "Unicam SP 500" mit Quarzküvetten, D = 0,2 cm

Absorptionsbanden (s. Kurve HB in Abb. 7):

No.	$\lambda$ m $\mu$	$\bar{\nu}$	$\epsilon_m$	Breite
I.	504	19840	152,2	3480
II.	378	26450	92,8	4310

Basische Form: bas-Rhodano-Erythro-Chrom(III)-ion, entprotoniertes IV

Strömungsapparatur mit "Unicam SP 500", Quarzküvetten, D = 0,2

c = 0,01, freie OH = 0,24, Vergleichslösung: 0,25-M NaOH, Temperatur: 20°

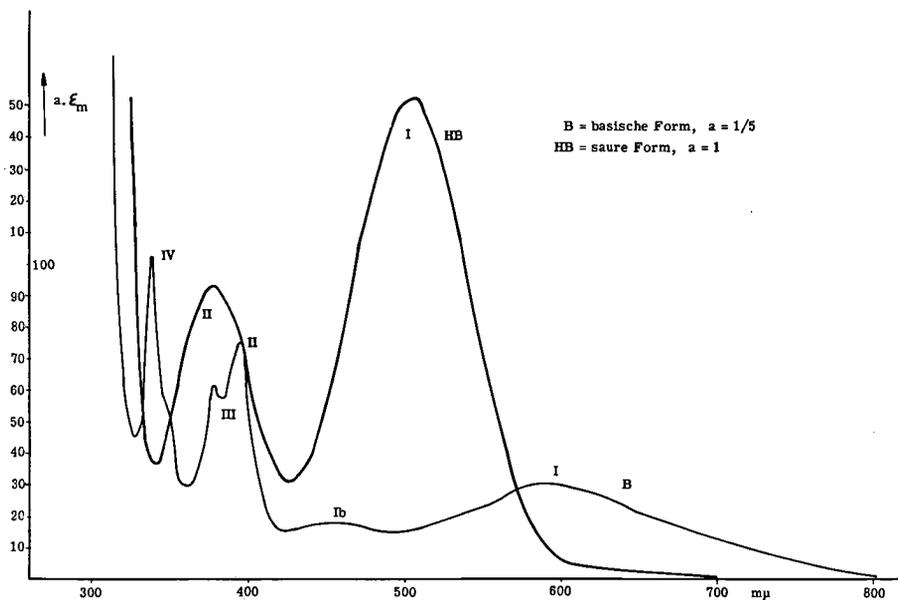


Abb. 7 Absorbitionsspektren des Rhodano-Erythro-Cr(III)-IONS

Absorptionsbanden (s. Kurve B in Abb. 7):

No.	$\lambda$ m $\mu$	$\bar{\nu}$	$\epsilon_m$	Breite
I.	590	16960	149,5	4900
Ib.	460	21750	90	4100
II.	395	25330	376	1310
III.	378	26450	306,5	700
IV.	338	29600	517	1010

Fluoro-Erythro-perchlorat:

Saure Form: n-Fluoro-Erythro-Chrom(III)-ion, VI

Spektralphotometer: "Unicam SP 500" mit Quarzküvetten,  $D = 0,2$  cm

$c = 0,05$ -M, Vergleich gegen Wasser, Temperatur:  $20^\circ$

Absorptionsbanden (s. Kurve a in Abb. 8):

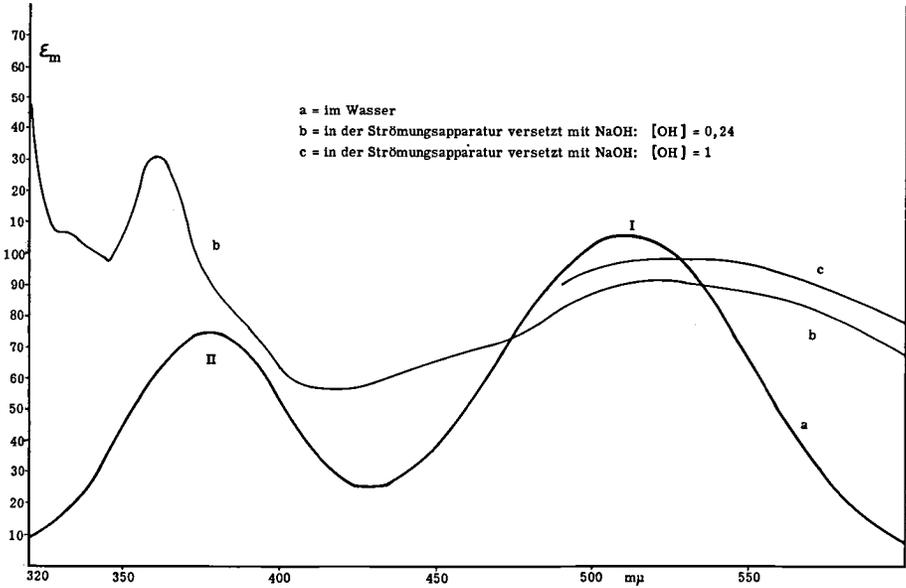


Abb. 8 Absorptionsspektren des Fluoro-Erythro-Cr(III)-IONS

No.	$\lambda$ m $\mu$	$\bar{\nu}$	$\epsilon_m$	Breite
I.	510	19600	106,1	3770
II.	378	26450	75	4450

Basische Form: bas-Fluoro-Erythro-Chrom(III)-ion, entprotoniertes VI

Bei der Ermittlung des Spektrums der basischen Form des Fluoro-Erythro-ions war es wegen des hohen pK-Wertes (pK = 13,4) nicht möglich, Lösungen zu erzeugen, welche den Komplex vollständig in der basischen Form enthielten ( $c = [B]$ ).

Mit Hilfe des pK-Wertes kann jedoch das Spektrum aus den gemessenen molaren Extinktionen eines Gemisches der sauren, bzw. basischen Form berechnet werden, da die molaren Extinktionen der sauren Form bekannt sind.

Die molare Extinktion der basischen Form  $\epsilon_B$  ergibt sich aus der molaren Extinktion  $\epsilon_P$  der Mischung zu:

$$\epsilon_B = \epsilon_P \cdot c / [B] - \epsilon_{HB} \cdot [HB] / [B] = \epsilon_P (1 + 1/\nu) - \epsilon_{HB} \cdot 1/\nu$$

Das Verhältnis  $V = [B] / [HB]$  lässt sich bei einem bestimmten pH-Wert aus der Säurekonstante von HB berechnen. Die molaren Extinktionen des Puffergemisches  $\epsilon_P = E_P / D \cdot c$  wurden in der Strömungsapparatur mit dem "Unicam SP 500" Spektrophotometer aufgenommen (Quarzküvetten,  $D = 0,2 \text{ cm}$ ). Die Konzentration  $c$  des Komplexsalzes nach dem Mischen war die Hälfte der Konzentration in den Druckgefässen, nämlich  $c = [HB] + [B] = 0,01\text{-M}$ . Die freie Hydroxylionenkonzentration war  $0,24\text{-M}$  (Temperatur:  $20^\circ$ ).

(Das so erhaltene Spektrum des Gemisches findet man in Abb. 8 und 9.)

Mit diesen experimentellen Grössen erhält man für  $\epsilon_B$ :

$$\epsilon_B = 2,23 \epsilon_P - 1,23 \epsilon_{HB}$$

Das so berechnete Spektrum weist eine Aehnlichkeit zu den anderen Spektren der entprotonierten Chromkomplexe mit Oxo-Brücke auf. Die kurzwellige Bande fällt jedoch bereits in den "charge-transfer"-Bereich.

Absorptionsbanden (s. Kurve B in Abb. 10):

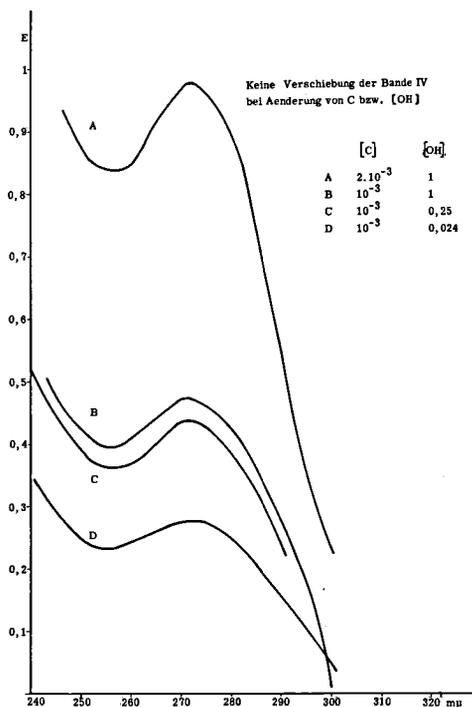


Abb. 9 Lichtabsorption des Fluoro-Erythro-Cr(III)-IONS

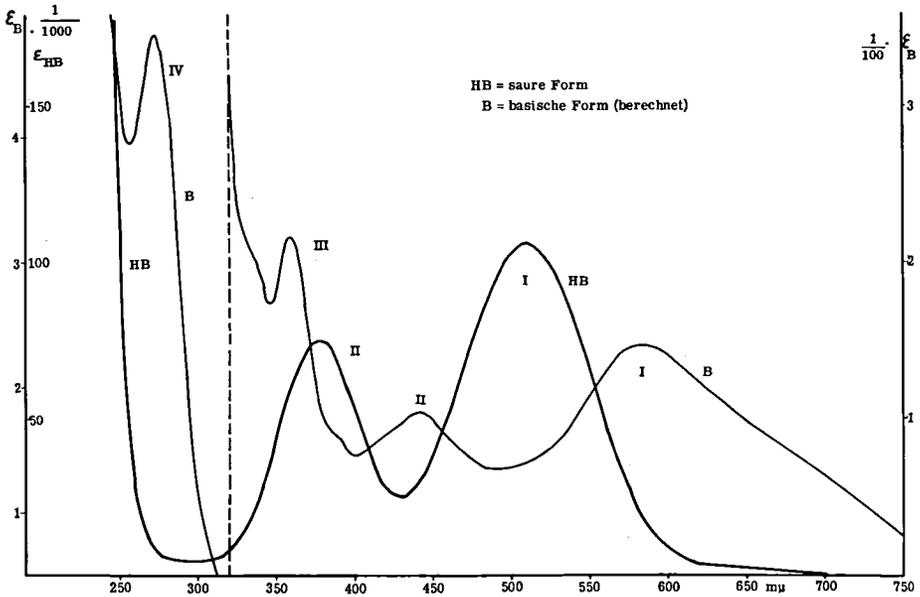


Abb. 10 Absorptionsspektren des Fluoro-Erythro-Cr(III)-IONS

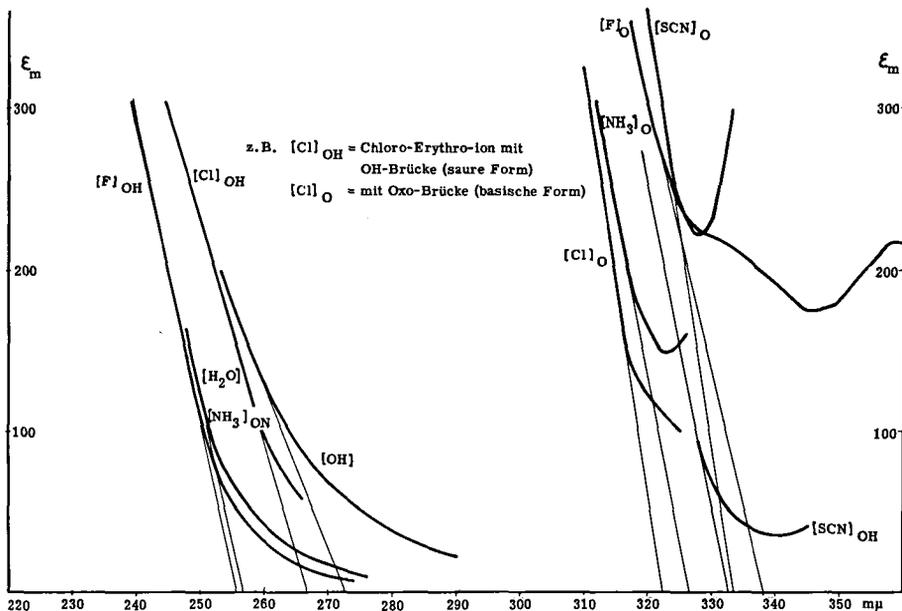
No.	$\lambda$ $\mu\mu$	$\bar{\nu}$	$\epsilon_m$	Breite
I.	585	17100	148	4800
II.	442	22600	104	4970
III.	359	27840	217	2950
IV.	272	36780	4850	5300

Bemerkung: Bande IV erleidet keine Verschiebung bei Aenderung der Hydroxylionen bzw. Komplexionen-Konzentration (s. Abb. 9).

Dies könnte als ein Beweis dafür betrachtet werden, dass diese Bande nicht etwa von Ionenpaarbildung herrührt, sondern eine Absorption des Komplexions selbst ist.

Bemerkung zu den Spektren:

Es ist bemerkenswert, dass die  $\mu$ -Oxo-Komplexe Spektren von einem ganz andern Habitus aufweisen als die  $\mu$ -Hydroxo-Komplexe. Ganz allgemein sind die Banden bei den deprotonierten Formen auffallend schmal und scharf, ihre Zahl ist meist grösser als bei den sauren Formen und sie besitzen oft eine wesentlich höhere Ex-



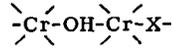
**Abb. 11** Verschiebung des "Charge-Transfer"-Bereiches bei binuclearen Chromokomplexen

tinktion. Das beweist, dass die Bindungsverhältnisse bei den beiden Komplextypen stark voneinander abweichen. Die kleine Bandenbreite lässt vermuten, dass es sich bei den  $\mu$ -Oxo-Komplexen um starrere Partikel handelt, was in der Tat der Fall sein müsste, wenn bei der Deprotonierung zwischen dem Brückensauerstoff und den zwei Metallatomen  $\pi$ -Bindungen entstünden.

Eine andere auffallende Erscheinung ist die Verschiebung des "charge-transfer"-Bereiches nach längeren Wellen. Bei den sauren Formen liegt er in der Gegend von 250 m $\mu$  und bei den basischen Formen bei etwa 310 m $\mu$ . Nur bei den Rhodano-Komplexen verschiebt sich dieser Bandenbeginn nicht wesentlich. Das wird in Abb. 11 illustriert, wo lediglich die steil aufsteigenden Aeste der "charge-transfer"-Banden eingezeichnet sind. Die oberen Teile dieser Aeste sind nahezu Geraden, deren Lage durch den Schnittpunkt ihrer Verlängerungen mit der Wellenlängen-Achse charakterisiert werden kann. Das ist in der folgenden Zusammenstellung gemacht worden. Zugleich ist die Neigung dieser Tangenten vermerkt.

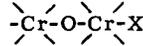
Lage und Neigung der "charge-transfer"-Aeste:

$\mu$ -Hydroxo-Komplexe:



X	F	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub>	Cl	OH	SCN
Lage (m $\mu$ )	256	257	257	267	272	332
Neigung (-Lit/Mol · cm · m $\mu$ )	18,7	16,7	16,7	13,6	10	20

$\mu$ -Oxo-Komplexe:



X	Cl	NH <sub>3</sub>	SCN	F
Lage (m $\mu$ )	322	327	336	338
Neigung (-Lit/Mol · cm · m $\mu$ )	27,2	20,7	21,4	16,7

### G . ACIDITÄTAKONSTANTEN

Die Tendenz einer Partikel HB, ein Proton abzugeben, wird mit der sog. Aciditätskonstante  $K_{HB}$  gemessen, deren negativer Logarithmus der pK-Wert der betreffenden Substanz ist. Seine Bedeutung geht aus folgender Definitionsgleichung hervor:

$$pK_{HB} = -\log K_{HB} = pH - \log \frac{[B]}{[HB]} = pH - \log \frac{1-p}{p} \quad (1)$$

Die Grösse p ist der sog. Protonierungsgrad, der angibt, wieviele Teile des Systems ( $[HB] + [B]$ ) in protonierter Form HB in der Lösung vorhanden sind.

$$p = \frac{[HB]}{[HB] + [B]} = \frac{[HB]}{[B]_{tot}} \quad (2)$$

Die Ausdrücke in eckigen Klammern bedeuten Konzentrationen (Mol/Liter) des betreffenden Teilchens, die geladen oder ungeladen sein können. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Medium, in dem das Gleichgewicht untersucht wird, von konstanter ionaler Stärke ist, so dass die Aktivitätskoeffizienten der Ionen als konstant betrachtet werden dürfen.

Wie aus (1) sofort ersichtlich ist, benötigt man die Mess-Stücke pH und p, um

pK berechnen zu können. Gewöhnlich geht man von einer Lösung mit einer bekannten Konzentration  $[B]_{\text{tot}}$  der Säure HB oder der Base B aus, fügt weniger als ein Mol NaOH oder HCl hinzu und misst den pH-Wert des entstehenden Gemisches. Aus den Daten kann man  $[HB]$ ,  $[B]$  und p ausrechnen, denn es gilt:

$$[B]_{\text{tot}} = [HB] + [B] \quad (3)$$

$$[H]_{\text{tot}} = [H] - [OH] + [HB] = [B]_{\text{tot}} - [NaOH] \text{ oder } [HCl] \quad (4)$$

$[B]_{\text{tot}}$ ,  $[NaOH]$ ,  $[HCl]$  sind die Konzentrationen von eingebrachtem Komplex (eingebracht als HB oder B) und eingebrachtem Alkalihydroxyd oder starker Säure. Durch die pH-Messung werden  $[H]$  und  $[OH]$  bekannt, so dass  $[HB]$ ,  $[B]$  und p berechnet werden können.

Die beschriebene sog. pH-Methode liefert ausgezeichnete Werte, wenn der pK-Wert zwischen 3 und 11 liegt. Ausserhalb dieser Grenzen sind  $[H]$  oder  $[OH]$  von ähnlicher Grösse wie  $[H]_{\text{tot}}$ , so dass  $[HB]$  als Differenz zweier Zahlen ähnlicher Grösse nicht mehr genau erhalten werden kann. Es ist dann besser, den Protonierungsgrad optisch zu bestimmen, was man immer dann tun kann, wenn sich HB und B in der Lichtabsorption voneinander unterscheiden. Diese optische Methode kann natürlich auch angewandt werden für Säuren mit pK-Werten zwischen 3 und 11.

Im folgenden findet man Beispiele für beide Methoden.

**Einstellung der ionalen Stärke.** Der Zusammenhang zwischen pH und p folgt nur dann der Gleichung (1), wenn die Aktivitätskoeffizienten der Ionen konstant bleiben. Das erreicht man durch Konstanthalten der ionalen Stärke  $\mu$ .

Es ist sonst üblich, der zu untersuchenden Säure oder Base einen inerten Elektrolyten in etwa 100-facher molarer Menge beizumischen und für die Aenderung des Protonierungsgrades eine so starke Masslösung an Mineralsäure oder Alkalihydroxyd zu verwenden, dass die dann zuzusetzende Menge klein bleibt, so dass sich das Totalvolumen der Lösung und damit die ionale Stärke im Verlauf einer Titration praktisch nicht ändern. Da es sich bei unseren Komplexen aber um hochgeladene Ionen handelt, könnte die ionale Stärke nur dann konstant gehalten werden, wenn man ihren Wert, also die Konzentration des Inertsalzes, sehr hoch machen würde, nämlich 1 - 3-molar. In unserem Falle ist dies jedoch nicht durchführbar, da die üblichen Inertelektrolyte ( $NaClO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $KCl$ ) in dieser hohen Konzentration eine Ausfällung des Komplexes verursachen. Deshalb war ein besonderes Vorgehen nötig, bei dem für jede Einzelmessung, jedem Punkt der Titrationskurve entsprechend, durch zusätzliches  $NaClO_4$  die ionale Stärke auf einen bestimmten Wert kompensiert wurde.

Meistens wurde mit der mit der Glaselektrode ausgerüsteten Strömungsappara-

tur gearbeitet. Der Lösungsmittelank (s. Skizze Abb. 1) enthielt 0,1-M NaClO<sub>4</sub>, in einem der Druckgefäße D befand sich der zu untersuchende Komplex und im andern NaOH (oder HCl) mit so viel weiterem NaClO<sub>4</sub>, dass die in der Mischkammer MK entstehende Lösung jeweils die gewünschte ionale Stärke  $\mu$  bekam. Beim Gebrauch der folgenden Definitionsgleichung:

$$\mu = 1/2 \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (5)$$

ist der Anteil der zu untersuchenden Komplexionen am Betrag für  $\mu$  wegen deren hoher Ladung beträchtlich, obschon die Konzentration der Komplexionen nur zu etwa  $10^{-3}$  gewählt wurde. Das vom Komplexion herrührende Glied [Kompl.]  $\cdot z_k^2$  ( $z_k$  = Ladung des Komplexions) wechselt seinen numerischen Wert zudem empfindlich mit dem Protonierungsgrad des Komplexes, weil beim Deprotonieren z. B. des Rhodoions I die Ladung  $z_k$  von +5 auf +4 absinkt, so dass man die Komplexkonzentration je nachdem mit 25 oder nur mit 16 zu multiplizieren hat. Wenn für alle für die pH-Messung erreichten Protonierungsgrade die ionale Stärke immer denselben Wert haben soll, so müssen die einzelnen Messlösungen also verschiedene Konzentrationen des Inertelektrolyten enthalten. Um berechnen zu können, wieviel daran jedoch jeweils nötig ist, muss man aber wiederum den Protonierungsgrad kennen, der nur dann ermittelt werden kann, wenn der gesuchte pK-Wert bereits bekannt ist. Diese Schwierigkeit wurde dadurch überwunden, dass man in einer vorläufigen Bestimmung den ungefähren pK-Wert ermittelte, damit die Menge des zuzusetzenden NaClO<sub>4</sub> berechnete und dann erst die endgültige Messung ausführte.

Der gewählte Wert von  $\mu$  war dabei jeweils nur für die Titrationskurve eines bestimmten Rhodo- oder Erythro-Komplexes konstant, schwankte aber etwas von Komplex zu Komplex, jedoch nicht so stark, als dass die erhaltenen einzelnen Zahlen für pK nicht miteinander verglichen werden könnten. Immer lag die ionale Stärke zwischen den Grenzen 0,1 und 0,14.

Obschon die ionale Stärke für sämtliche Messpunkte einer bestimmten Neutralisationskurve jeweils denselben Betrag hatte, ist das ionische Milieu nicht genau dasselbe, da die Lösungen je nach dem Protonierungsgrad etwas unterschiedliche Mengen an NaClO<sub>4</sub> enthielten. Das Gesetz, wonach die Aktivitätskoeffizienten der Ionen eindeutig von der ionalen Stärke abhängen (Debye-Hückel'sches Grenzgesetz) gilt aber nicht genau, so dass in unserer Serie von Messlösungen die Aktivitätskoeffizienten nicht genau denselben Wert zu haben brauchen. Es zeigte sich aber, dass deren Variation nicht bedeutend sein kann, da die Neutralisationskurven innerhalb der Fehlergrenzen der pH-Messung den von Gleichung (1) verlangten Verlauf hatten.

### Neutralisation des Aquo-Erythro-Cr-ions III:

Ausgeführt in der Strömungsapparatur mit dem Erythrochlorid, durch Beimischen von NaOH und HCl <sup>a)</sup>.

Konzentration im Druckgefäß:  $[B]_t^* = 0,1\text{-M}$

Konzentration in der Messzelle:  $[B]_t = 2,71 \cdot 10^{-3}\text{-M}$

$\mu = 0,14$  (NaClO<sub>4</sub>), Temperatur: 20<sup>0</sup>

$a_{\text{HCl}} = \frac{\text{HCl}}{[B]_t}$	pH	1 - p	pK
0,8	2,53	0,288	2,92
0,5	2,62	0,385	2,82
0,3	2,70	0,436	2,81
0,000	2,85	0,522	2,81
$a_{\text{NaOH}} = \frac{\text{NaOH}}{[B]_t}$			
0,3	3,04	0,637	2,80
0,5	3,23	0,717	2,83
0,7	3,46	0,828	2,78
0,8	3,66	0,882	2,79
0,9	3,97	0,940	2,78
1,000	6,30	1,000	

Bemerkung: Da dieses Komplexion nach dem Deprotonieren keine schnelle Folge-reaktion erleidet, könnte eine pK-Bestimmung auch ohne Strömungsapparatur ausgeführt werden.

### Deprotonieren von Hydroxo-Erythro-ion (II):

In einem weiteren Versuch wurde das Aquo-Erythro-ion mit mehr als einem Äquivalent NaOH per Formelgewicht Komplex versetzt. Das durch das erste Mol OH<sup>-</sup> produzierte Komplexion II verbrauchte jedoch bis pH = 12 keine Hydroxylionen mehr. Man kann also das Hydroxo-Erythro-ion am Brückensauerstoff nicht deprotonieren.

a) Das Aquo-Erythro-ion hat einen pK-Wert von 2,80, so dass allein durch Verdünnen des Chlorides eine Deprotonierung durch das Lösungsmittel auf etwa p = 0,5 eintritt. Um p-Werte von über 0,5 zu erhalten, wurde HCl beigemischt.

Deprotonieren des n-Rhodo-Cr-ions (I), (I als Chlorid):

$[B]_t^* = 0,05\text{-M}$ ,  $[B]_t = 1,355 \cdot 10^{-3}\text{-M}$ ,  $\mu = 0,12$  ( $\text{NaClO}_4$ ), Temperatur:  $20^\circ$

$a = \frac{[\text{NaOH}]}{[B]_t}$	pH	(1 - p)	pK
0,000	4,48	0,025	
0,05	5,80	0,049	
0,1	6,49	0,100	(7,44)
0,2	6,97	0,200	(7,57)
0,3	7,25	0,300	7,62
0,4	7,45	0,400	7,63
0,5	7,63	0,500	7,63
0,6	7,81	0,600	7,63
0,7	7,99	0,700	7,62
0,8	8,21	0,799	7,61
0,9	8,48	0,897	(7,54)
1,000	9,00	0,992	

Deprotonieren des Rhodano-Erythro-Cr-ions, (IV als Chlorid):

$[B]_t^* = 0,05$ ,  $[B]_t = 1,355 \cdot 10^{-3}\text{-M}$ ,  $\mu = 0,11 \pm 5\%$  ( $\text{NaClO}_4$ ), Temperatur:  $20^\circ$

$a = \frac{[\text{NaOH}]}{[B]_t}$	pH	(1 - p)	(1 - p) <sub>kor.</sub>	pK
0,000	4,50	0,023		
0,1	9,24	0,086	0,034	10,68
0,2	9,69	0,160	0,113	10,59
0,4	10,14	0,288	0,218	10,62
0,6	10,38	0,406	0,372	10,61
0,9	10,65	0,538	0,512	10,63
1,2	10,84	0,640	0,619	10,63
1,5	10,99	0,708	0,689	10,63
2,0	11,17	0,802	0,788	10,60
2,8	11,38	0,857	0,852	10,62

Bemerkung: Eine wässrige Lösung des Salzes, wie es aus dieser Tabelle ersichtlich ist, reagiert etwas sauer. Das ist so zu erklären, dass das Salz etwas Aquo-Erythro-salz enthält. Aus der Titrationskurve sowie aus genauen Rhodanidanalysen ermittelt man dessen Menge zu 5,3 Molprozent. Deshalb muss (1 - p) korrigiert werden. Einerseits beträgt  $[B]_{t, \text{kor.}} = 1,283 \cdot 10^{-3}\text{-M}$ , andererseits muss auch "a" stets um 0,053 vermindert werden, da diesem entsprechende Natronlauge für die Entprotonierung vom Aquo-Erythro-ion verbrauch wird, so dass man erhält:

$$(1 - p)_{\text{kor}} = \frac{[\text{B}]}{[\text{B}]_{\text{t, kor}}} = \frac{[\text{B}]_{\text{t}}}{[\text{B}]_{\text{t, kor}}} \cdot (a - 0,053) - \frac{[\text{OH}]}{[\text{B}]_{\text{t, kor}}}$$

Deprotonieren des Chloro-Erythro-Cr-ions, (V als Chlorid):

Für die Ermittlung des pK-Wertes dieses Komplexions wurde eine spektrophotometrische Methode herangezogen. Da die beiden Formen B bzw. HB des Komplexions ganz verschiedene Lichtabsorptionen aufweisen, ist es möglich, aus den gemessenen Extinktionen eines Gemisches der beiden Formen das Verhältnis  $[\text{B}]/[\text{HB}]$  zu berechnen. Eine 0,014-M Lösung des Komplexchlorides in 0,0025-M Salzsäure (um die Zersetzung zu hemmen) wurde mit Natronlauge von verschiedener Konzentration bzw. mit Piperidin-Puffer (in unterem pH-Gebiet) in der Strömungsapparatur gemischt. Wegen der schlechten Löslichkeit des Salzes sowie wegen seiner kleinen molaren Extinktionen mussten die Verdünnungskammern umgangen werden. So werden die Konzentrationen in den Druckgefäßen nur auf die Hälfte herabgesetzt, und es resultiert eine kleine Durchflussgeschwindigkeit, was eine verlängerte Verweilzeit in Mischkammer und optischer Zelle mit sich bringt (ca. 0,1 sec). Da die Folgereaktion jedoch eine Halbwertzeit von 1,28 sec aufweist, konnte die vorgelagerte Entprotonierungsreaktion der Brücke recht gut erfasst werden.

Absorbiert sowohl B als HB bei einer bestimmten Wellenlänge Licht, so setzt sich die gemessene Extinktion zusammen aus:

$$E = \epsilon_{\text{HB}} \cdot [\text{HB}] \cdot D + \epsilon_{\text{B}} \cdot [\text{B}] \cdot D \quad , \quad (6)$$

worin:

- $\epsilon_{\text{B}}$  die molare Extinktion der basischen Form B in  $\text{Lit} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,
- $\epsilon_{\text{HB}}$  diejenige der sauren Form HB und
- D die Küvettendicke in cm bedeuten.

Tritt bis zur Messung keine Folgereaktion auf, so ist:

$$[\text{B}]_{\text{t}} = [\text{B}] + [\text{HB}] \quad (7)$$

Aus Gleichungen 6 und 7 erhält man:

$$[\text{B}] = \frac{E/D - [\text{B}]_{\text{t}} \cdot \epsilon_{\text{HB}}}{\epsilon_{\text{B}} - \epsilon_{\text{HB}}} \quad , \quad \text{und} \quad [\text{HB}] = [\text{B}]_{\text{t}} - [\text{B}] = \frac{E/D - [\text{B}]_{\text{t}} \cdot \epsilon_{\text{B}}}{\epsilon_{\text{HB}} - \epsilon_{\text{B}}} \quad (8)$$

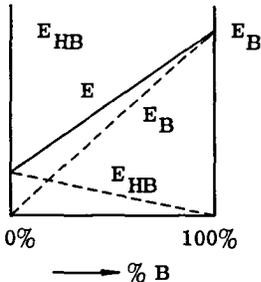
Titriert man HB mit Natronlauge, im Falle von pH 7, ergibt sich das pH zu:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 13,96 + \log ([\text{NaOH}] - [\text{B}]) \quad (9)$$

Die Kombination der Gleichungen 8 und 9 mit der Definitionsgleichung (1) für den pK liefert dann:

$$\text{p}K_{\text{HB}} = 13,96 + \log \left( \text{NaOH} - \frac{E/D - [\text{B}]_t \cdot \epsilon_{\text{HB}}}{\epsilon_{\text{B}} - \epsilon_{\text{HB}}} \right) - \log \frac{E/D - [\text{B}]_t \cdot \epsilon_{\text{HB}}}{[\text{B}]_t \cdot \epsilon_{\text{B}} - E/D} \quad (10)$$

Das Verhältnis  $[\text{B}]/[\text{HB}]$  kann natürlich auch graphisch ermittelt werden, wie aus nebenstehender Figur ersichtlich:



- $E_{\text{HB}} = \epsilon_{\text{HB}} \cdot [\text{HB}] \cdot D$ , gemessene (bzw. aus  $\epsilon_{\text{HB}}$  berechnete) Extinktion des reinen HB (Komplex und etwas Salzsäure)
- $E_{\text{B}} =$  Gemessene Extinktion der Form B (Komplex mit überschüssiger NaOH)
- $E =$  Extinktion eines Puffergemisches von HB und B

Wie aus Gleichung 9 ersichtlich ist, wird die Ermittlung des pH-Wertes ungenau, wenn  $[\text{NaOH}] \approx [\text{B}]$ . In diesem Fall musste anstelle von Natronlauge mit einem Puffer (Piperidin-Piperidin · HCl) geströmt werden. Der Puffer wurde in einer Konzentration von  $[\text{Pi}]_t = 0,2\text{-M}$  vorgelegt ( $[\text{Pi}]_t = 0,1\text{-M}$  in der Mischkammer). Zur Berechnung des pH-Wertes dienen diesmal die folgenden Gleichungen:

- $[\text{HPi}] = [\text{HCl}] + [\text{OH}] + [\text{B}]$
- $[\text{Pi}] = [\text{Pi}]_t - [\text{HCl}] - [\text{OH}] - [\text{B}] \quad (11)$
- $K_{\text{Pi}} = [\text{H}] \cdot [\text{Pi}] / [\text{HPi}] = 4,265 \cdot 10^{-12}$

Aus Gleichung 11 erhält man:

$$[\text{H}]^2 - [\text{H}] \frac{K_w + K_{\text{Pi}} ([\text{HCl}] + [\text{B}])}{[\text{Pi}]_t - [\text{HCl}] - [\text{B}]} - \frac{K_w \cdot K_{\text{Pi}}}{[\text{Pi}]_t - [\text{HCl}] - [\text{B}]} = 0 \quad (12)$$

Messresultate:

$$[\text{B}]_t = 7 \cdot 10^{-3}\text{-M}, [\text{Pi}]_t = 0,1\text{-M}, D = 0,2 \text{ cm}, \lambda = 335,5 \text{ m}, \mu = 0,2$$

Temperatur:  $20^\circ$

$$E_B = \varepsilon_B \cdot [B] \cdot D = 0,762 \text{ (Komplexsalz mit überschüssiger NaOH, so dass } [B]_t = [B])$$

$$E_{HB} = \varepsilon_{HB} \cdot [HB] \cdot D = 0,050 \text{ (Komplexsalz mit etwas HCl, } [B]_t = [HB])$$

0,014-M Komplexchlorid in 0,0025-M HCl wurden in der Strömungsapparatur gemischt mit:

No.	E	$[B] \cdot 10^4$	$\log \frac{[B]}{[HB]}$	pH	pK
1. 0,05-M NaOH	0,682	62,1	0,90	12,20 (9)	11,30
2. 0,04-M NaOH	0,649	59,0	0,73	12,07 (9)	11,34
3. 0,2-M Pi	0,605	54,6	0,55	12,02 (12)	11,47
4. 0,2-M Pi 0,05-M HCl	0,498	44,2	0,23	11,63 (12)	11,40
5. 0,2-M Pi 0,1-M HCl	0,360	30,5	-0,11	11,26 (12)	11,37
6. 0,2-M Pi 0,125-M HCl	0,303	24,9	-0,26	11,05 (12)	11,31
				Mittel pK:	11,36

Nach dem pH-Wert in Klammern steht stets die Bezeichnung der Gleichung, mit welcher der pH-Wert berechnet wurde. Man beachte, dass die vorgelegten Konzentrationen (zweite Kolonne) in der Mischkammer auf die Hälfte verdünnt werden.

Bemerkung: Der pK-Wert von Piperidin wurde durch pH-Messungen von Piperidin-Salzsäure Pufferlösungen ( $[Pi]_t = 0,1\text{-M}$ ) ermittelt. Die ionale Stärke wurde bei jedem Puffergemisch mit  $\text{NaClO}_4$  auf 0,2 eingestellt.

$a = \frac{[HCl]}{[Pi]_t}$	0,000	0,125	0,250	0,500	0,750	
pH	12,10	11,95	11,72	11,33	10,89	Mittel pK
$p = \frac{[HPi]}{[Pi]_t}$	0,138	0,223	0,309	0,523	0,758	11,37
$pK_{Pi}$	11,30	11,41	11,37	11,37	11,39	

In der Literatur (19) findet man:

Bruehlman: 11,28 bei  $25^\circ$  in 0,5-M  $\text{KNO}_3$

Larsson: 11,12 bei 25<sup>0</sup> in 0,5-M KNO<sub>3</sub>, und  $\Delta pK / \Delta t = -0,033 \text{ } 1/C^0$

Die auf 20<sup>0</sup> interpolierten Werte betragen 11,44 bzw. 11,29.

### Deprotonieren des Fluoro-Erythro-ions, VI als Perchlorat:

Die pK-Bestimmung der  $\mu$ -OH-Gruppe in diesem Komplexion wird durch die folgenden Tatsachen erschwert:

a. Das Fluoro-Erythro-Perchlorat enthält nach wiederholtem Umfällen immer noch etwas Aquo-Erythro-salz.

b. Der pK-Wert ist so gross, dass keine Lösungen hergestellt werden können, welche nur die deprotonierte Form enthalten. Auch bei pH = 14 sind neben B noch erhebliche Mengen von HB anwesend.

Eine alkalimetrische Titration in der Strömungsapparatur zeigte folgendes: Das Salz verbrauchte bis pH = 7 0,27 Äquivalente NaOH, keine weitere Lauge reagierte jedoch mit dem Komplexion zwischen pH = 7 und pH = 12. Dieser Befund besagt, dass das Salz einerseits ca. 27 Molprozent saure Verunreinigung enthält und dass andererseits das Fluoro-Erythro-ion einen pK-Wert von über 12 besitzt. Wie aus den relativ tiefen pH-Werten (3,99 in wässriger Lösung bei  $[B]_t = 1,35 \cdot 10^{-3}$  und 4,34, wenn  $a = [NaOH]/[B]_t = 0,1$ ), die man erhält, wenn das Salz mit weniger als 0,2 Äquivalent NaOH gemischt wird, folgt, muss die "saure Verunreinigung" eine ziemlich starke Säure sein mit einem pK von weniger als 4. Von allen in Frage kommenden Chromkomplexen besitzt nur das Aquo-Erythro-ion derart stark saure Eigenschaften.

Da der pK-Wert des Fluoro-Erythro-ions über 12 liegt, ist es klar, dass für seine Ermittlung nur die optische Bestimmung des Verhältnisses  $[B]/[HB]$  zum Ziele führen kann. Nun enthalten aber selbst ganz stark alkalische Lösungen des Komplexes nie nur die Form B, so dass der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon_B$  nicht direkt zu messen ist. Auch  $\epsilon_{HB}$  kann nur mit ungenügender Genauigkeit direkt gemessen werden, da unsere Fluoro-Erythro-Salze durch etwas Aquo-Erythro-Komplex verunreinigt waren. Es besteht aber folgende Möglichkeit, aus den Extinktionswerten an einer Serie von mindestens drei Lösungen mit jeweils konstant bleibender Totalkonzentration  $[B]_t$  des Komplexes, die verschiedene Mengen NaOH enthalten, die drei unbekanntes K,  $\epsilon_{HB}$  und  $\epsilon_B$  zu erhalten.

Für die Extinktion E einer solchen Lösung gilt:

$$E = \epsilon_B \cdot [B] \cdot d + \epsilon_{HB} \cdot [HB] \cdot d \quad (d = \text{Schichtdicke}) \quad (13)$$

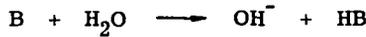
Nun substituierten wir gemäss

$$\varepsilon_B = \frac{E_B}{d \cdot [B]_t} \quad \text{und} \quad \varepsilon_{HB} = \frac{E_{HB}}{d \cdot [B]_t}$$

und erhalten durch Umformen:

$$\frac{[HB]}{[B]} = \frac{E_B - E}{E - E_{HB}} \quad (14)$$

Aus dem Massenwirkungsausdruck  $K = K_w/K_{HB}$  der Hydrolyse-reaktion:



gewinnt man für das Verhältnis  $[HB]/[B]$ :

$$\frac{[HB]}{[B]} = \frac{K}{[OH]} \quad , \quad (15)$$

welches in (14) eingesetzt werden kann:

$$\frac{K}{[OH]} = \frac{E_B - E}{E - E_{HB}} \quad \text{oder} \quad [OH] \cdot E \cdot (1/K) - E_{HB} - [OH] \cdot \left(\frac{E_B}{K}\right) + E = 0 \quad (16)$$

Gleichung (16) enthält drei Unbekannte:  $1/K$ ,  $E_{HB}$  und  $E_B/K$ , die man finden kann, wenn für drei Lösungen verschiedener Hydroxylionenkonzentration:  $[OH]_1$ ,  $[OH]_2$ ,  $[OH]_3$ , die dazu gehörenden Extinktionen  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_3$  gemessen und in (16) eingesetzt werden. Zum algebraischen Auffinden der drei Unbekannten aus Sätzen von je drei derartigen Gleichungen sind Determinanten verwendet worden.

Die Lösungen des Komplexsalzes und von NaOH wurden in der Strömungsapparatur unter Umgehung der Verdünnungskammern gemischt. Das eine der Druckgefässe D (Abb. 2) enthielt die Lösung des Komplexes und das andere neben NaOH so viel KCl, dass in der Mischkammer das entstehende Gemisch stets die ionale Stärke  $\mu = 1$  erhielt. Die Extinktion wurde jeweils bei drei verschiedenen Wellenlängen gemessen, bei denen die Form B ein Maximum aufweist, die Form HB aber nur wenig absorbiert. Diese Wellenlängen sind am Kopf der folgenden Tabelle vermerkt, wo man auch die in der Mischkammer jeweils entstandene Totalkonzentration  $[B]_t$  des Komplexes angegeben findet.

Die Extinktionen wurden im "Unicam SP 500" mit Quarzküvetten ( $d = 0,2 \text{ cm}$ ) an strömenden Lösungen des Fluoro-Erythro-Perchlorates der Konzentration  $[B]_t$

und der ionalen Stärke  $\mu = 1,0$  (KCl, NaOH) gemessen. Temperatur: 20°

Nr. n der Lösung	[NaOH]	$[B]_t = 2 \cdot 10^{-3}$ E bei 272 m $\mu$	$[B]_t = 0,01$	
			E bei 360 m $\mu$	E bei 600 m $\mu$
1	1	0,990	0,298	0,160
2	0,5	0,830	0,270	0,149
3	0,2	0,543	0,226	0,094
4	0,1	0,373		
5	0,05	0,243	0,168	0,049
6	0,03	0,175	0,162	0,043
7	0,02	0,140		
8	0,01		0,150	0,028

Die Auswertung dieser Daten mit Sätzen von je drei Gleichungen (16), erhalten durch Einsetzen von E und [OH] aus drei Lösungen, lieferte K:

Kombinierte Versuchsnummer n	1, 3, 5	2, 4, 6	3, 5, 7	1, 3, 5	1, 2, 3	1, 3, 5
verwendetes E bei	272	272	272	360	360	360
log K	-0,50	-0,45	-0,63	-0,53	-0,53	-0,51

Mittel log K = -0,53

Man beachte, dass für die Auswertung der Extinktionsmessungen vor allem die Lösungen Nr. 1 - 5 Verwendung fanden. Das ist deshalb geschehen, weil bei den Lösungen 6, 7 und 8 weniger als 10 % des Komplexes in Form von deprotoniertem B vorliegen, so dass die Fehler in den Daten für E und [OH] sich sehr stark auf das Ergebnis auswirken.

Aus der Hydrolysekonstanten K findet man den gesuchten pK-Wert folgendermaßen:

$$\text{Fluoro-Erythro-Cr(III)-ion: } \underline{\underline{pK = pK_w - \log K = 13,42}}$$

Deprotonieren des Ethylendiamin-Rhodo-ions, VIII als Chlorid:

Dieses Komplexion ist eine zweibasische Säure. Mit Hydroxylionen kann zuerst die  $\mu$ -Hydroxo-Brücke und anschliessend die abstehende Ammoniumgruppe des "en"-Liganden entprotoniert werden. Für zweiprotonige Systeme gilt die allgemeine Gleichung:

$$p + (p - 1) \frac{[H]}{K_2} + (p - 2) \frac{[H]^2}{K_1 \cdot K_2} = 0 \quad , \quad (17)$$

worin

$$K_1 = \frac{[H] \cdot HB}{[H_2B]} \quad , \quad K_2 = \frac{[H] \cdot [B]}{[HB]} \quad \text{und} \quad p = \frac{[HB] + 2[H_2B]}{[B]_t}$$

bedeuten, und für die Berechnung von  $p$  gilt:

$$p = 2 - a_{NaOH} + \frac{[OH] - [H]}{[B]_t} \quad , \quad \text{wobei} \quad a_{NaOH} = \frac{[NaOH]}{[B]_t} \quad \text{ist.}$$

Rechnerisch ist es jedoch etwas einfacher, wenn man für jeden Punkt der Titrationskurve  $(2 - p)$  berechnet.

$$(2 - p) = a_{NaOH} + \frac{[H] - [OH]}{[B]_t}$$

Wenn  $K_1$  und  $K_2$  genügend verschieden sind, weist die Funktion von  $pH$  gegen  $(2 - p)$  Stufen auf. Weiterhin folgt aus der oben angeführten Protonierungsgleichung, dass dann gilt:

$$pH = pK_1 \quad \text{für den Punkt, wo} \quad (2 - p) = 0,5 \quad \text{und}$$

$$pH = pK_2 \quad \text{für den Punkt, wo} \quad (2 - p) = 1,5.$$

**Messung:** Da das Komplexion im Wasser ziemlich rasch hydrolysiert (Ethylen-diaminrest wird durch OH ausgetauscht), wurden stets frische Lösungen hergestellt. Durch Zugabe von etwas Salzsäure (entsprechend  $4 \cdot 10^{-3}$ -M) konnte die Hydrolyse weitgehend zurückgedrängt werden. Die Lösung des Komplexsalzes (0,0099-M in 0,004-M HCl) wurde nun in der mit Glaselektroden ausgerüsteten Strömungsapparatur mit Natronlauge gemischt, wobei diese vorgelegten Lösungen mit 0,1-KCl insgesamt auf das 36,15-fache verdünnt wurden. In der nachfolgenden Tabelle steht in der ersten Kolonne die Konzentration der Natronlauge (nach Abzug der Salzsäure, die in der Lösung des Komplexsalzes addiert wurde) in der Mischkammer.  $[B]_t$  und  $\mu$  beziehen sich ebenfalls auf die fertig gemischten Lösungen.

$$[B]_t = 2,55 \cdot 10^{-4}\text{-M}, \quad \mu = 0,1 \text{ (KCl)}, \quad \text{Temperatur: } 20^{\circ}$$

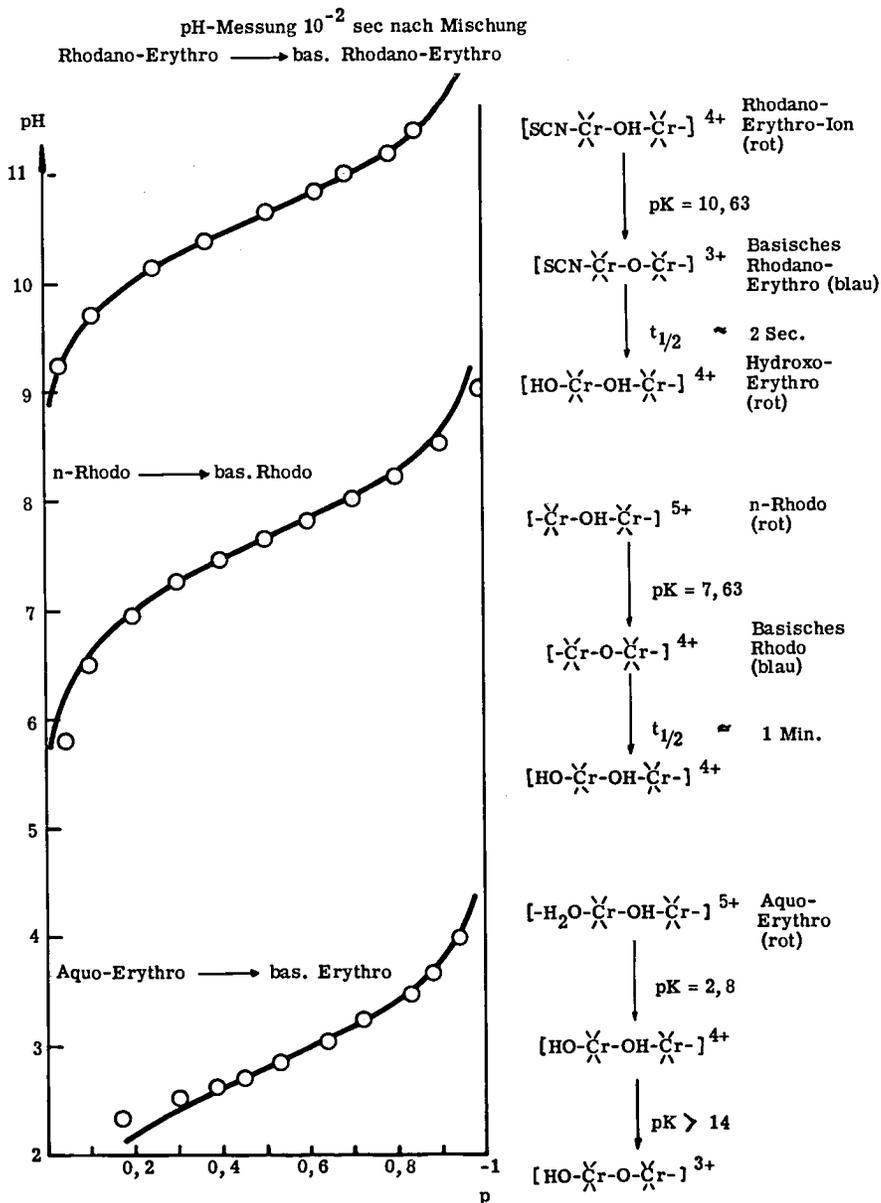


Abb. 12 Entprotonierungskurven von  $\mu$ -01- Brücken binuclearer Cr(III)-Komplexe

$[\text{NaOH}] \cdot 10^4$	pH	$([\text{NaOH}] - [\text{OH}] + [\text{H}]) \cdot 10^4$	(2 - p)
0,000	4,77	0,170	0,067
0,277	5,28	0,329	0,129
0,554	5,66	0,574	0,225
0,831	5,94	0,842	0,330
1,108	6,24	1,114	0,437
1,385	6,44	1,389	0,544
1,662	6,68	1,664	0,652
1,939	6,86	1,939	0,760
2,216	7,11	2,216	0,869
2,493	7,36	2,491	0,977
2,768	7,63	2,763	1,085
3,045	7,86	3,037	1,190
3,322	8,10	3,308	1,298
3,599	8,24	3,580	1,404
3,876	8,40	3,848	1,510
4,153	8,56	4,113	1,613
4,430	8,82	4,357	1,710
4,707	8,93	4,614	1,810
4,984	9,08	4,852	1,905
5,261	9,37	5,004	1,962
5,813	9,83	5,072	1,967

Bemerkung: Das verwendete Komplexsalz enthielt 7,5 % Wasser, was deutlich aus der Lage des Endpunktsprunges bei  $([\text{NaOH}] - [\text{OH}]) = 5,10 \cdot 10^{-4}$  hervorgeht. Aus Abb. 13 ermittelt man:

$$\text{pK}_1 = 6,36$$

$$\text{pK}_2 = 8,42$$

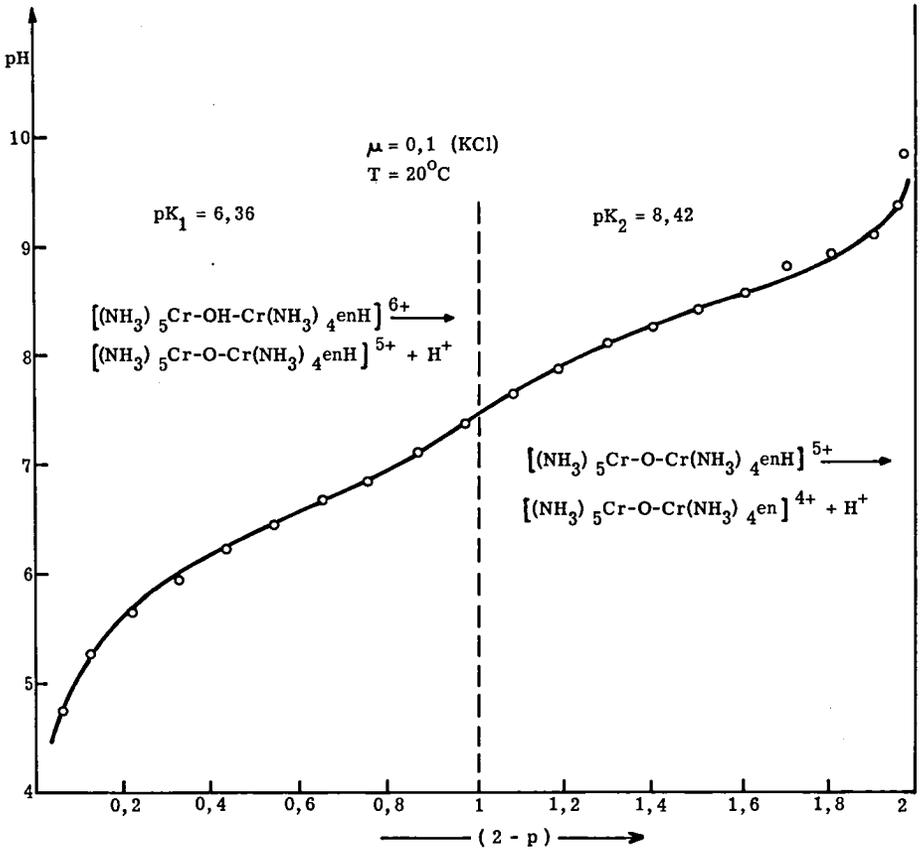


Abb. 13 Entprotonierung des Aethylendiamin-Rhodo-Cr(III)-IONS

## H. KRYOSKOPISCHE MESSUNGEN

Auf die binukleare Natur der Rhodo- und Erythro-Komplexe hat man vor allem aus deren Zusammensetzung geschlossen: Es sind pro Chromatom 2,5 einwertige, ionogene Säurereste vorhanden, was natürlich am einfachsten damit erklärt wird, dass man kationische Einheiten mit je zwei Chromatomen annimmt. Noch nie ist versucht worden, das Teilchengewicht experimentell zu bestimmen.

Es ist von vornherein ausgeschlossen, dass die Kryoskopie im Wasser irgendwelchen Aufschluss geben kann. In den besonders leicht zugänglichen Chloriden sind zusammen mit dem ionogenen  $\text{Cl}^-$  pro Cr 3,5 Teilchen vorhanden, wenn es sich um mononukleare Komplexe (z.B.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}^{2+}$  und  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2^{3+}$ ) handelt, 3 Teilchen, wenn der Komplex binuklear ist, 2,75 Teilchen, wenn er tetranuklear ist usw. Nun verhalten sich aber Lösungen mit hochgeladenen Ionen erst unterhalb  $10^{-4}$ -M einigermassen ideal, so dass man Gefrierpunktsdepressionen von weniger als  $10^{-3}$  Grad sehr genau bestimmen müsste, um Aufschluss über die Teilchenzahl zu erhalten.

Die sog. Salzkryoskopie liefert aber eine Möglichkeit zur Bestimmung von Ionengewichten. Dabei wird z.B. geschmolzenes Glaubersalz als Lösungsmittel verwendet. Die Temperatur, bei der festes  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  mit der Schmelze im Gleichgewicht ist, wird durch Fremdstoffe erniedrigt, wobei  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  als Bestandteile des Lösungsmittels kryoskopisch inaktiv sind. Zudem ändert sich die relative Depression  $\Delta T/c$  nur wenig und linear mit  $c$ , so dass man ohne Mühe auf unendliche Verdünnung ( $c = 0$ ) extrapolieren kann.

$$\Delta T/c = K_0 + a \cdot c \quad (1)$$

In (1) bedeutet  $\Delta T$  die Erniedrigung des Umwandlungspunktes gegenüber reinem Glaubersalz und  $c$  die Summe der Konzentrationen aller Teilchen der Schmelze, die nicht  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  sind. Die kryoskopische Konstante  $K_0$  scheint nicht ganz unabhängig vom als Fremdstoff gelösten Teilchen zu sein und beträgt  $3,2^\circ$  für niedrig geladene und bis zu  $3,8^\circ$  für hochgeladene Ionen (20), wenn  $c$  in Molen pro kg Schmelze eingesetzt wird. Wenn man also die Rhodo- und Erythro-Komplexe als Sulfate verwendet und in der Glaubersalzschnmelze löst, so ist nur das Komplex-Kation kryoskopisch wirksam. Die Konzentration des Chroms (g Atome pro kg) des aufgelösten Salzes wird mit  $c_D$  bezeichnet. Dann müssen wir die Depression  $\Delta T/c_D = K_0$  bekommen, wenn der Komplex mononuklear ist,  $\Delta T/c_D = K_0/2$ , wenn er binuklear ist, usw. Die Ausführung der Messungen ist von Schwarzenbach und Parassakis (20) eingehend beschrieben worden.

Wegen der Zersetzlichkeit der Lösungen der Komplexe wurden keine Standardlösungen zubereitet, sondern für die einzelnen Punkte einer Verdünnungsreihe das Salz jedesmal frisch eingewogen. In den folgenden Tabellen ist G diese Einwaage des komplexen Sulfates in mg. Die Probe wurde in 5 ml Wasser gelöst und 4,3 g fein pulverisiertes Anhydrid ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) zugegeben, womit die Lösung bei etwa  $33^\circ$  eben gesättigt wird. Gewöhnlich ging das Komplexsalz erst beim Erwärmen auf  $33^\circ$  in Lösung.

Wenn (%) den Chromgehalt des Komplexes in % bedeutet, so bekommen wir für die Konzentration des Chroms (Atomgew. = 52,01) in der wässrigen Lösung (5 ml):

$$c_W = \frac{(\%) \cdot G}{100 \cdot 5 \cdot 52,01} \quad \text{Grammatome/Liter} \quad (2)$$

Wenn man die Konzentration im Wasser mit dem Faktor 0,559 multipliziert, so erhält man die Konzentration pro kg Glaubersalzschnmelze:

$$c_D = 0,559 \cdot c_W = 0,559 \cdot \frac{(\%) \cdot G}{100 \cdot 5 \cdot 52,01} \quad \text{Grammatome/kg} \quad (3)$$

Diese Konzentration ist in der zweiten Kolonne der Tabellen registriert. In der dritten Kolonne findet man die Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_o - T$  ( $T_o$  = Umwandelungspunkt des reinen Glaubersalzes,  $T$  = Umwandelungspunkt in Gegenwart von Chromkomplex). Die letzte Kolonne gibt das Verhältnis  $\Delta T/c_D$  wieder, welches in den Figuren 14 - 17 graphisch gegen  $c_D$  aufgetragen ist, woraus man erkennt, dass Gleichung (1) gut erfüllt ist. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinate liefert:

$$(\Delta T/c_D)_o = (1/n) \cdot K_o \quad (4)$$

und nach dem Gesagten muss die Gleichung (4) gelten, worin n die Anzahl der Chromatome pro Komplexion bedeutet.

Die maximal mögliche Konzentration wurde durch die Löslichkeit des Komplexes begrenzt. Der mit der gesättigten Lösung erhaltene Wert ist in den Tabellen ebenfalls angegeben worden.

n-Rhodo-Cr(III)-sulfat

Chromgehalt: (%) = 18,76 :  $c_D = 4,032 \cdot 10^{-4} \cdot G$

G	$c_D$	$\Delta T$	$\Delta T/c_D$
46,1	0,0186	0,0564	1,96
66,7	0,0269	0,0514	1,91
75,6	0,0305	0,0625	2,05
72,3	0,0292	0,0500	1,72
83,7	0,0338	0,0656	1,95
88,8	0,0358	0,0690	1,92
115,5	0,0466	0,0888	1,94
156,4	0,0631	0,1072	1,70
	gesättigt	0,1340	

$$(\Delta T/c_D)_0 = 1,94$$

Aquo-Erythro-Cr(III)-sulfat

Chromgehalt: (%) = 18,94 :  $c_D = 4,071 \cdot 10^{-4} \cdot G$

G	$c_D$	$\Delta T$	$\Delta T/c_D$
44,5	0,0185	0,0383	2,07
47,8	0,0195	0,0337	1,73
58,7	0,0237	0,0417	1,75
61,9	0,0252	0,0448	1,78
69,1	0,0281	0,0492	1,75
81,8	0,0333	0,0559	1,68
88,2	0,0359	0,0611	1,70
	gesättigt	0,0740	

$$(\Delta T/c_D)_0 = 1,84$$

Hydroxo-Erythro-Cr(III)-sulfat

Chromgehalt: (%) = 18,65 :  $c_D = 4,01 \cdot 10^{-4} \cdot G$

G	$c_D$	$\Delta T$	$\Delta T/c_D$
54,3	0,0217	0,0372	1,71
91,0	0,0365	0,0641	1,76
128,3	0,0514	0,0894	1,74
136,1	0,0546	0,1028	1,88
162,4	0,0650	0,1280	1,97
200,0	0,0803	0,1400	1,75
200,6	0,0804	0,1385	1,72
274,3	0,1100	0,2072	1,88
360,5	0,1445	0,2680	1,85

$$(\Delta T/c_D)_0 = 1,74$$

Rhodano-Erythro-Cr(III)-sulfat

Chromgehalt: (%) = 18,43 :  $c_D = 3,96 \cdot 10^{-4} \cdot G$

G	$c_D$	$\Delta T$	$\Delta T/c_D$
60,8	0,0241	0,0487	2,02
54,7	0,0217	0,0402	1,86
83,8	0,0332	0,0620	1,87
92,6	0,0369	0,0715	1,94
94,2	0,0373	0,0820	2,19
122,0	0,0483	0,0940	1,94
130,5	0,0517	0,0944	1,83
143,4	0,0568	0,1310	2,31
148,3	0,0588	0,1108	1,92
150,2	0,0595	0,1110	1,79
	gesättigt	0,1150	

$$(\Delta T/c_D)_0 = 1,84$$

Fluoro-Erythro-sulfat

Bei den an diesem Salz ausgeführten Messungen wurde die frühere Methode etwas abgeändert. Da dies in einer späteren Abhandlung beschrieben wird, sollen hier nur die erhaltenen Resultate angegeben werden.

G	41,00	87,56	66,05
$c_D$	0,0175	0,0390	0,0295
$\Delta T/c_D$	1,79	1,77	1,77

$$(\Delta T/c_D)_0 = 1,8$$

In der folgenden Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

Komplexsalz	$(\Delta T/c_D)_0$	n (Chromatome pro Ion)
n-Rhodo-Chrom(III)-sulfat	1,94	2
Aquo-Erythro-Chrom(III)-sulfat	1,84	2
Hydroxo-Erythro-Chrom(III)-sulfat	1,74	2
Rhodano-Erythro-Chrom(III)-sulfat	1,84	2
Fluoro-Erythro-Chrom(III)-sulfat	1,8	2

Da die kryoskopische Konstante  $K_0$  für hochgeladene Ionen zwischen 3,4 und 3,8 liegt, besteht gar kein Zweifel, dass n nach Gleichung (4) die Grösse von 2 Cr pro Komplexion bekommt.

Molare Erniedrigung des Umwandlungspunktes von Natriumsulfatdecahydrat durch binukleare Chromkomplexe

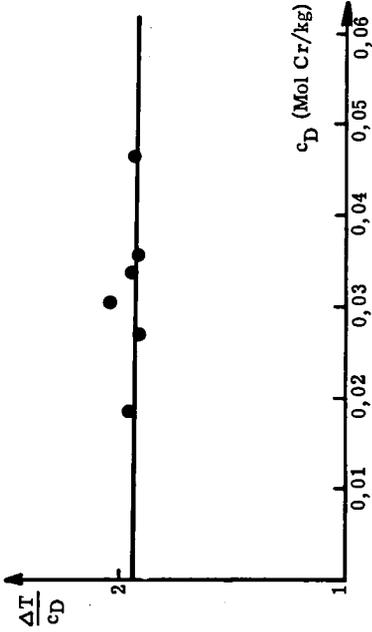


Abb. 14 n-Rhodo-Cr(III)-sulfat

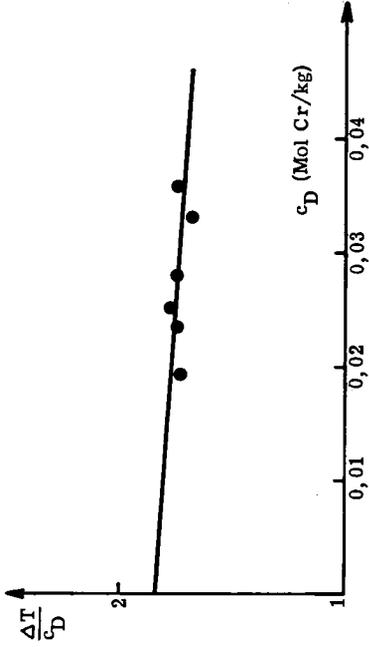


Abb. 15 Aquo-Erythro-Cr(III)-sulfat

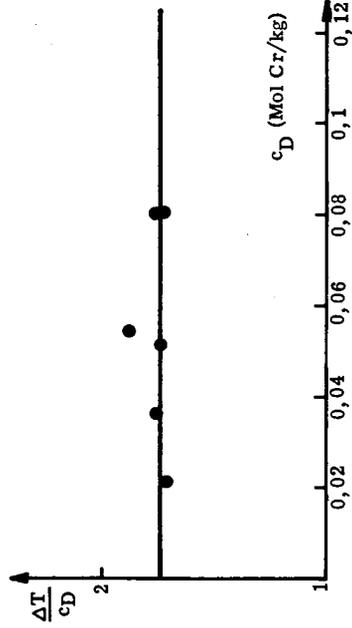


Abb. 16 Hydroxo-Erythro-Cr(III)-sulfat

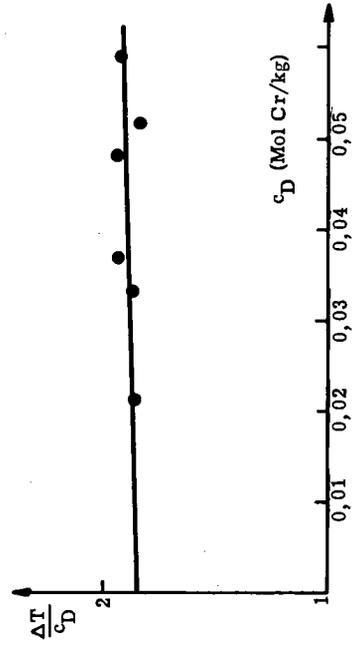
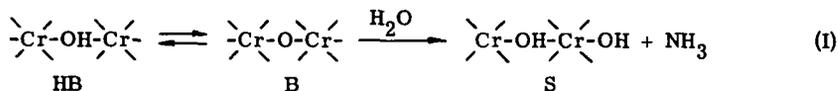


Abb. 17 Rhodano-Erythro-Cr(III)-sulfat

## J. UMWANDLUNGSREAKTION DER $\mu$ -OXOKOMPLEXE

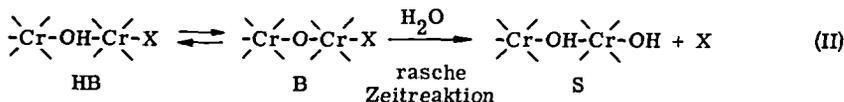
### I. Aufklärung der Natur der Reaktion

Wenn man die normalen Rhodo- oder Erythrosalze in wässriger Lösung mit Alkali versetzt, so tritt unter Blaufärbung Entprotonieren der  $\mu$ -Hydroxo-Brücke ein. Die quantitative Untersuchung dieser Reduktion  $HB \rightarrow B$  ist im Kapitel G beschrieben. Alle derart entstehenden basischen Komplexe B - es sind  $\mu$ -Oxokomplexe - erleiden eine rasche Umwandlung, was am Zurückwechseln der Farbe von Blau nach Rot leicht zu beobachten ist. Wie Wilmarth zeigte, handelt es sich beim Uebergang des blauen, basischen Rhodokomplexes in den roten, basischen Erythrokomples um die Substitution einer Ammoniakmolekel durch  $OH^-$ , wobei zugleich die  $\mu$ -Oxobrücke wieder protoniert wird:

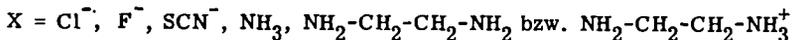


Das Umwandlungsprodukt S, von Jörgensen basisches Erythrosalz und in dieser Arbeit Hydroxo-Erythro-Ion genannt, kann in wässriger Lösung nicht nochmals an der  $\mu$ -Hydroxobrücke deprotoniert werden. Es ist deshalb selbst in alkalischer Lösung ziemlich beständig. Innerhalb einiger Stunden wird dann allerdings weiter  $NH_3$  entwickelt, und es fällt schliesslich Chromhydroxid aus.

Die in dieser Arbeit erstmals beschriebene Entprotonierung der Halogeno- und des Rhodano-Erythro-ions führt zu einer noch rascheren Umwandlung als diejenige des Rhodoions, indem das Blau schon nach einigen Sekunden wieder völlig in Rot übergegangen ist. Wie wir anschliessend zeigen, erfolgt hier ein Ersatz des Heteroliganden X ( $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $SCN^-$ ) durch  $OH^-$ :

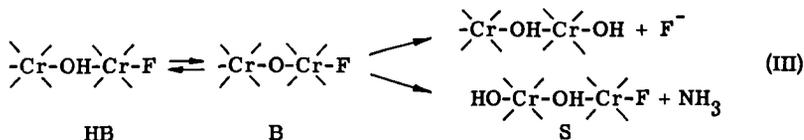


Wenn wir für X auch  $NH_3$  zulassen, so beinhaltet diese Gleichung auch die schon lange bekannte Umwandlung I des Rhodoions. Wir später gezeigt, verläuft auch die Umwandlung des Aethyldiaminkomplexes nach diesem Schema, so dass man setzen kann:



Einzig beim Fluoro-Erythro-Ion spielt sich gleichzeitig mit dem Ersatz von  $F^-$  noch

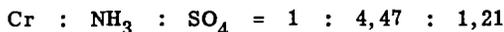
ein solcher von  $\text{NH}_3$  ab. Doch konnte der Fluorohydroxo- bzw. Fluoro-aquo-Erythro-Komplex, der dabei entstehen muss, nicht gefasst werden:



### 1. Umwandlung des Rhodano-Erythroions IV

Dass beim Verschwinden der nur wenige Sekunden haltbaren Blaufärbung der alkalisch gemachten Lösung vom Rhodano-Erythroion das Hydroxo-Erythroion entsteht, kann man dadurch zeigen, dass bei Zugabe von Schwefelsäure das Aquo-Erythro-Sulfat ausfällt. Das zweite Reaktionsprodukt  $\text{SCN}^-$  wurde in der Mutterlauge quantitativ bestimmt (Oxidation mit  $\text{Br}_2$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$  und dessen gravimetrische Bestimmung in Form von  $\text{BaSO}_4$ ), nachdem das Kation durch einen Kationentauscher entfernt worden war.

4,981 g (= 9,762 Millimole) Rhodano-Erythro-chlorid wurden in 200 ml Wasser gelöst und bei  $20^\circ$  mit 11,87 ml 1-M NaOH versetzt. Der pH-Wert des Gemisches war etwa 12. Nach 3 Minuten wurde mit 10 ml 2-M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und das Aquo-Erythro-sulfat mit 150 ml Alkohol ausgefällt, filtriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 3,842 g = 72 %. Das Produkt enthielt kein Rhodan und lieferte folgendes Analysenresultat:



Für die Bestimmung des durch Reaktion II entstandenen, ionogenen Rhodanids wurde eine Kationentauscher-Säule in der Ca-Form hergestellt. Die Verwendung der Ca-Form hat den Vorteil, dass nur sehr wenige  $\text{NH}_4$ -Ionen ausgetauscht werden, die anschliessend mit 0,05-M  $\text{CaCl}_2$  leicht aus dem Tauscher verdrängt werden können, so dass man die Zersetzung vom Erythro-Komplex auf dem Harz verfolgen kann.

15 ml des Breis vom Kationentauscher Dowex 50W/ $X_1$ /-H 50-100, mit einer Nasskapazität von 0,32 Milliäquivalent/ml, wurden in ein Chromatographierohr von 1,4 cm lichter Weite eingefüllt, mit 0,5-M  $\text{CaCl}_2$  in die Ca-Form überführt und mit Wasser ausgewaschen. Etwa 1 Milli-Formelgewicht des Rhodano-Erythro-Chlorides wurden dann in etwa 25 ml Wasser gelöst, NaOH zugegeben und nach 2 - 3 Minuten durch die Tauschersäule gesandt. Das Chrom wird vom Tauscher quantitativ zurück-

gehalten, während das Rhodan sofort im Eluat erscheint, wo es durch Oxydation zu Sulfat und Wägen als  $\text{BaSO}_4$  bestimmt wurde. Leider zersetzt sich der Hydroxo-Erythrokomplex ziemlich rasch während der Tauscher-Operation, denn es erscheint im Eluat auch  $\text{NH}_3$ , das ebenfalls bestimmt wurde. Die Zahlen der folgenden Tabelle zeigen aber, dass die Abgabe von  $\text{NH}_3$  eine Folgereaktion ist, die sich mit dem Hydroxo-Erythro-kation abspielt und nicht etwa anstelle vom  $\text{SCN}^-$  schon zu Beginn  $\text{NH}_3$  gegen  $\text{OH}^-$  eingetauscht wird, denn bei Zugabe von nur einer äquivalenten Menge NaOH zum Rhodano-Erythrokomplex erschien im Eluat 95 % der anwesenden Menge  $\text{SCN}^-$ , aber wenig  $\text{NH}_3$ .

Einwaage Komplex IV als Chlorid in mFG	Menge Lösungsmittel in ml	NaOH zugegeben	$\text{NH}_3$ pro FG	$\text{SCN}$ pro FG
1,052	28,4	bis pH 13	1,33	0,925
0,7488	23,1	bis pH 13	1,01	0,985
0,9479	ges. Lösung	1 Mol/FG	0,13	0,947

## 2. Umwandlung des Chloro-Erythroions V

Folgende Versuche beweisen, dass die Reaktion gemäss II vor sich geht:

- Eine mit überschüssiger NaOH versetzte Probe des Chloro-Erythrochlorids zeigt nach einer Minute das Spektrum des Hydroxo-Erythroions.
- Wenn das Chloro-Erythrochlorid im Eiswasser gelöst wird, so lassen sich nach dem Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  nur 4 ionogene  $\text{Cl}^-$  mit Silbernitrat titrieren. Macht man aber zuerst alkalisch, säuert dann wieder an, so sind alle 5  $\text{Cl}^-$  potentiometrisch titrierbar, was beweist, dass das vorher koordinativ gebundene Chlor aus dem Komplexion austrat.

1. 41,55 mg Chloro-Erythrochlorid wurden in vorgekühltem und mit 2 ml 1-M  $\text{HNO}_3$  versetztem Wasser gelöst und mit einem Silberdraht als Elektrode mit 0,1-M  $\text{AgNO}_3$  titriert. Verbrauch 3,92 Val  $\text{Ag}^+$  pro FG des Komplexes.

2. 40,11 mg Chloro-Erythrochlorid wurden in möglichst wenig Wasser gelöst, mit 10 ml 1-M NaOH versetzt, nach 1 - 2 Minuten wieder mit 12 ml 1-M  $\text{HNO}_3$  angesäuert und wie unter 1. titriert. Verbrauch: 4,89 Val  $\text{Ag}^+$  pro FG Komplex.

## 3. Umwandlung des Fluoro-Erythroions, VI

Eine eingewogene Menge des Komplex-perchlorates wurde in 1-M NaOH gelöst

(ein Ansatz bei 25<sup>0</sup> und zwei Ansätze bei 0<sup>0</sup>) und nach variabler Reaktionszeit mit der äquivalenten Menge 1-M HCl versetzt. Nach Zugabe von 1 ml 1-M Acetatpuffer 1:1 wurde die Lösung durch eine Kationentauscher-Säule (Nalcit in der Na-Form) geschickt und ausgewaschen. Im Eluat wurde das Fluor bestimmt und das Ammoniak titriert.

Einwaage (mg)	160,3	216,1	153,5
gelöst in 1-M NaOH (ml)	10	10	10
bei einer Temperatur von (°C)	25	0	0
Ausgetreten: F/2Cr	0,5	0,33	0,1
NH <sub>3</sub> /2Cr	1,98	1,0	0,655
während ... Minuten (Reaktionszeit)	10	90	60

Wie diese Versuche zeigen, ist die Folgereaktion der Brückenentprotonierung nicht eindeutig. Die Zurückbildung der OH-Brücke kann entweder unter Austritt des Fluorids oder durch Dissoziation eines Ammoniaks stattfinden, wobei beide Reaktionen ungefähr gleich schnell zu sein scheinen. Das ist durch das Reaktionsschema (III) ausgedrückt worden.

Versuche zur Trennung der Reaktionsprodukte waren nicht erfolgreich, da sich beim Fällen mit Alkohol in Gegenwart verschiedener Anionen stets ölige Produkte ausschieden. Mit Schwefelsäure und Alkohol konnte eine kleine Menge von kristallisiertem Aquo-Erythrosulfat erhalten werden.

## II. Kinetik der Umwandlung der $\mu$ -Oxokomplexe

Für das Studium der Geschwindigkeit der Reaktion  $B \rightarrow S$  (Reaktionen I, II, III) wurde die Lösung des Rhodo- bzw. Erythrokompleses HB in der Strömungsapparatur mit NaOH gemischt und nach Unterbruch der Strömung die Extinktion des Gemisches als Funktion der Zeit gemessen. Um genügend hohe Extinktionskoeffizienten zu bekommen, durfte die Lösung des Komplexsalzes nicht zu stark verdünnt werden, so dass die Verdünnungskammern umgangen werden mussten. Das ist mit einer Verkleinerung der Strömungsgeschwindigkeit in der Mischkammer und einer Verlängerung der Zeit verbunden, die zwischen dem Moment des Mischens und der Ausführung der Ableserung für die Extinktionsmessung verstreicht. Diese Zeit betrug aber in jedem Fall weniger als 0,1 Sekunden. Dies bedeutet, dass die Unsicherheit der Feststellung des Zeitpunktes  $t = 0$  für die Folgereaktion höchstens  $\pm 0,1$  Sekunde betrug.

Da die Umwandlung  $B \rightarrow S$  eine Reaktion mit dem Lösungsmittel ist, die eventuell durch  $\text{OH}^-$  oder  $\text{H}^+$  katalysiert werden könnte, muss sie in einer Lösung konstanten pH-Wertes nach dem Gesetz erster Ordnung ablaufen:

$$-\frac{d[B]_t}{dt} = \frac{d[S]}{dt} = k \cdot [B] \quad (1)$$

wobei:

$$[B]_t = [B] + [\text{HB}] = [B] \cdot (1 + h/K) \quad (2)$$

$K$  ist die im Kapitel G mit  $K_{\text{HB}}$  bezeichnete Aciditätskonstante des  $\mu$ -Hydroxo-Komplexes und  $h = [\text{H}]$ . Die Totalkonzentration des Komplexes sei mit  $c$  bezeichnet:

$$c = [\text{HB}] + [B] + [S] = [B]_t + [S] \quad (3)$$

Wenn in (1)  $[B]$  mit Hilfe von (2) substituiert und die Gleichung dann integriert wird, so erhält man:

$$\log [B]_t = \log c - 0,434 \cdot \frac{k}{(1 + h/K)} \cdot t \quad (4)$$

(dabei wurde berücksichtigt, dass  $[B]_t$  am Anfang ( $t = 0$ ) mit  $c$  identisch ist.)

Die Lösung in der Kuvette der Schichtdicke  $d$  weist folgende Extinktion  $E$  auf:

$$E = \epsilon_B \cdot [B] \cdot d + \epsilon_{\text{HB}} \cdot [\text{HB}] \cdot d + \epsilon_S [S] \cdot d \quad (5)$$

in diesem Ausdruck können nun  $[B]$  und  $[\text{HB}]$  mit Hilfe von (2) wiederum substituiert werden und anstelle von  $[S]$  schreiben wir die Differenz ( $c - [B]_t$ ):

$$E = [B]_t \cdot d \cdot \left( \frac{\epsilon_B \cdot K}{h + K} - \frac{\epsilon_{\text{HB}} \cdot K}{h + K} + \epsilon_{\text{HB}} - \epsilon_S \right) + \epsilon_S \cdot d \cdot c \quad (6)$$

oder:

$$\log (E - c \cdot \epsilon_S \cdot d) = \log [B]_t + \log d \left( \frac{\epsilon_B \cdot K}{h + K} - \frac{\epsilon_{\text{HB}} \cdot K}{h + K} + \epsilon_{\text{HB}} - \epsilon_S \right) \quad (7)$$

worin man  $\log [B]_t$  durch den Ausdruck (4) ersetzt:

$$\begin{aligned} \log (E - c \cdot \epsilon_S \cdot d) &= \log c + \log d \left( \frac{\epsilon_B \cdot K}{h + K} - \frac{\epsilon_{\text{HB}} \cdot K}{h + K} + \epsilon_{\text{HB}} - \epsilon_S \right) - \\ &- 0,434 \cdot \frac{k \cdot K}{h + K} \cdot t \end{aligned} \quad (8)$$

Die Grösse  $c \cdot \epsilon_S \cdot d$  im Klammerausdruck links ist gleich der Extinktion, welche die Messzelle zeigt, wenn die ganze Menge des Komplexes in das Hydroxo-Ery-

thro-Ion S übergegangen ist:

$$E_{\infty} = c \cdot \epsilon_S \cdot d \quad (9)$$

Wenn man also  $\log(E - c \cdot \epsilon_S \cdot d)$  oder  $\log(E - E_{\infty})$  gegen die Zeit aufträgt, so müssen Geraden entstehen, die sich bei Variation von  $c$  (oder Wellenlänge, da die molare Extinktion anders wird) parallel verschieben. Eine Änderung von  $\text{pH}$  ändert auch die Neigung, solange wir im Gebiet  $h \gg K$  sind. Aus der Neigung kann man den Ausdruck:  $k/(1 + h/K)$  erhalten:

$$\frac{d \log(E - E_{\infty})}{d t} = -0,434 \cdot k/(1 + h/K) \quad (10)$$

Die Halbwertszeit der Hydrolyse ist durch (11) gegeben:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (11)$$

Für die optische Messung wurde jeweils eine Wellenlänge ausgewählt, bei welcher der  $\mu$ -Oxokomplex ein Maximum in der Extinktion aufweist und S möglichst wenig absorbiert. Da sowohl S als auch HB  $\mu$ -Hydroxokomplexe sind, absorbieren sie sehr ähnlich.

Die Konstanz von  $h$  ist auf alle Fälle während der Reaktion gewährleistet, da der Uebergang  $B \rightarrow S$  eine Hydrolyse ist und dabei OH-Ionen weder entstehen noch verschwinden. Da das Rhodoion einen  $\text{pK}$ -Wert von 7,6 aufweist, liegt der Komplex oberhalb  $\text{pH} = 9$  praktisch völlig in der Form B vor. Die Bedingung  $h \ll K$  wurde auch beim Rhodano- und Chloro-Erythroion eingehalten, indem ein grosser Ueberschuss von Alkali zugefügt wurde. Dann vereinfacht sich der Ausdruck (8) wesentlich:

$$\log(E - c \cdot \epsilon_S \cdot d) = \log(E - E_{\infty}) = \log c \cdot d \cdot (\epsilon_B - \epsilon_S) - 0,434 \cdot k \cdot t \quad (8')$$

Man erkennt, dass man unter diesen Bedingungen aus der Neigung der Geraden direkt  $k$  erhält. Einzig beim Fluoro-Erythro-Komplex, dessen  $\text{pK}$ -Wert 13,4 beträgt, musste mit dem komplizierteren Ausdruck (8) gerechnet werden.

Beim Rhodoion und Fluoro-Erythroion benötigt die Umwandlung mehrere Minuten, um bis zum völligen Verschwinden des ursprünglichen Komplexes abzulaufen, und da in dieser Zeit in der alkalischen Lösung schon ein gewisser Zerfall von S unter Abscheidung von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  eintreten kann, wurde die Endextinktion  $E_{\infty}$  nicht abgewartet, sondern  $\log(E - c \cdot \epsilon_S \cdot d)$  gegen die Zeit aufgetragen. Andererseits ist das Chloro-Erythro- und das Rhodo-Erythro-Ion schon innerhalb einer Minute nach Zugabe von Alkali völlig in Hydroxo-Erythro übergegangen, so dass es hier einfacher

und sicherer war,  $E_{\infty}$  zu verwenden statt dem Produkt  $c \cdot \epsilon_S \cdot d$ .

Es folgen nun die einzelnen Messresultate:

a. Rhodoion  $\rightarrow$  Hydroxo-Erythroion

Es wurde stets vom n-Rhodo-Chrom(III)-chlorid ausgegangen und zu dessen Lösung eine Ueberschuss an NaOH zugeströmt. Die Angaben von  $c$  und  $[OH]$  bedeuten die Totkonzentration des Komplexes und die Konzentration der überschüssig zugegebenen Lauge in der in der Mischkammer entstehenden Lösung. Die Extinktion wurde bei drei Wellenlängen gemessen, bei denen die Form B des Komplexes Maxima aufweist. Die molaren Koeffizienten betragen bei diesen Wellenlängen:

$\lambda =$	595 m $\mu$	391,5 m $\mu$	333,5 m $\mu$
$\epsilon_B =$	156,8	582	698
$\epsilon_S =$	30,5	82,6	20

1. Serie:  $c = 10^{-2}$ ,  $[OH] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ , Küvette:  $d = 0,2$  cm,  $20^{\circ}C$

$\lambda = 333,5$ $c \cdot \epsilon_S \cdot d = 0,041$			$\lambda = 391,5$ $c \cdot d \cdot \epsilon_S = 0,165$		
t (Min)	E	$\log(E - c \cdot \epsilon_S \cdot d)$	t (Min)	E	$\log(E - c \cdot d \cdot \epsilon_S)$
0	1,310	+0,096	0	1,109	-0,025
0,097	1,278	0,085	0,167	1,011	-0,062
0,25	1,152	0,038	0,5	0,779	-0,212
0,33	1,068	0,001	1	0,554	-0,410
1	0,610	-0,260	1,5	0,404	-0,622
1,5	0,415	-0,451	2	0,316	-0,821
2	0,277	-0,666	2,5	0,254	-1,051
2,5	0,197	-0,866	3	0,236	-1,148
3	0,148	-1,061	$\lambda = 595$ $E_{\infty} = 0,070$		
3,5	0,117	-1,252	0	0,300	-0,638
4	0,096	-1,456	0,17	0,278	-0,682
4,5	0,086	-1,602	0,5	0,214	-0,842
5	0,078	-1,770	1	0,160	-1,046
6	0,073	-1,921	2	0,100	-1,523
			2,5	0,086	-1,796
			3	0,079	-2,045

2. Serie:  $c = 5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{OH}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ , Küvette:  $d = 0,2 \text{ cm}$ ,  $20^\circ\text{C}$

t (Min)	$E_{333,5}$	$\log(E - E_\infty)$	$E_{391,5}$	$\log(E - E_\infty)$	$E_{595}$	$\log(E - E_\infty)$
0	0,694	-0,179	0,582	-0,302	0,155	-0,928
0,25	0,548	-0,270	0,459	-0,425	0,136	-1,004
0,5	0,499	-0,378	0,381	-0,526	0,106	-1,162
1	0,277	-0,609	0,264	-0,742	0,077	-1,398
1,5	0,183	-0,818	0,195	-0,951	0,059	-1,658
2	0,122	-1,041	0,151	-1,168	$E_\infty = 0,037$	
2,5	0,084	-1,268	0,124	-1,388		
3	0,061	-1,523	0,109	-1,585		
	$E_\infty = c \cdot d \cdot \epsilon_S = 0,020$		$E_\infty = c \cdot d \cdot \epsilon_S = 0,083$			

3. Serie:  $c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ ,  $[\text{OH}] = 2,5 \cdot 10^{-3}$ , Küvette:  $d = 0,2 \text{ cm}$ ,  $20^\circ\text{C}$

t (Min)	$E_{333,5}$	$\log(E - E_\infty)$	$E_{391,5}$	$\log(E - E_\infty)$
0	0,368	-0,478	0,300	-0,622
0,25	0,299	-0,578	0,257	-0,708
0,5	0,244	-0,680	0,218	-0,804
1	0,163	-0,928	0,157	-1,018
1,5	0,114	-1,102	0,121	-1,222
2	0,082	-1,328	0,097	-1,444
2,5			0,083	-1,658
	$E_\infty = 0,035$		$E_\infty = 0,061$	

4. Serie:  $c = 10^{-2}$ ,  $[\text{OH}] = \text{variabel}$ ,  $\lambda = 333,5$ , Küvette:  $d = 0,2 \text{ cm}$ ,  
Temperatur:  $20^\circ\text{C}$ ,  $E_\infty = c \cdot d \cdot \epsilon_S = 0,041$

t (Min)	$[\text{OH}] = 0,0375$		$[\text{OH}] = 0,4875$		$[\text{OH}] = 0,000$	
	E	$\log(E - E_\infty)$	E	$\log(E - E_\infty)$	E	$\log(E - E_\infty)$
0	1,336	0,112	1,347	0,116	1,287	0,095
0,25	1,090	0,019	1,118	0,032	1,002	-0,016
0,5	0,880	-0,0760	0,896	-0,068	0,748	-0,151
1	0,570	-0,276	0,590	-0,260	0,483	-0,354
1,5	0,382	-0,468	0,404	-0,440	0,314	-0,564
2	0,252	-0,676	0,288	-0,608	0,209	-0,775
2,5	0,187	-0,836	0,217	-0,755	0,152	-0,954
3			0,173	-0,880	0,114	-1,137
3,5					0,092	-1,292
4					0,080	-1,409

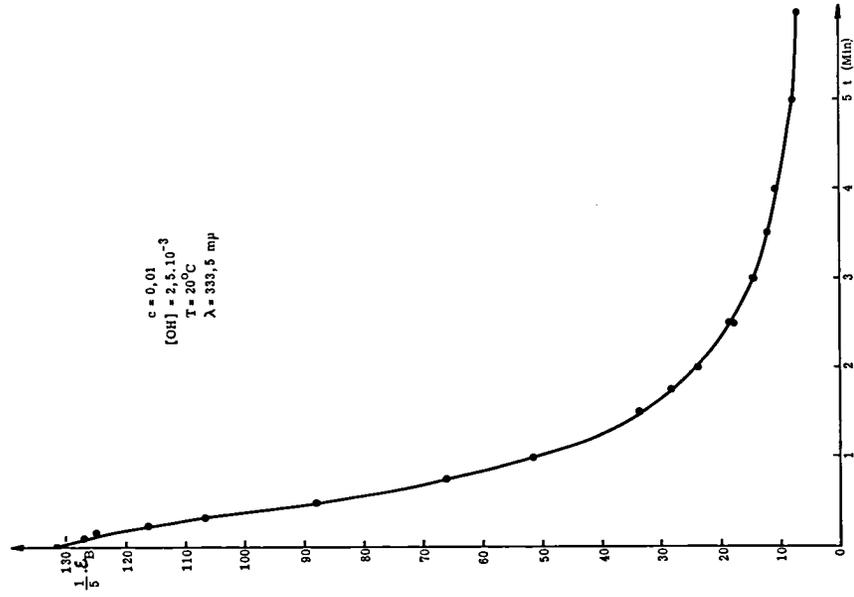


Abb. 18 Zeitliche Aenderung der molaren Extinktion des bas-RHODO-Cr-(III)-IONS

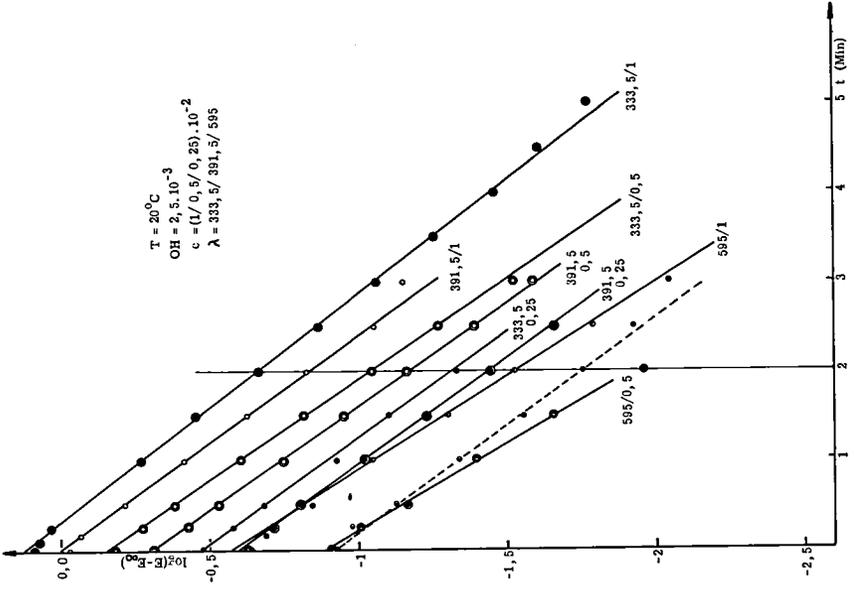


Abb. 19 Umwandlungsgeschwindigkeit des bas-RHODO-Cr-(III)-IONS

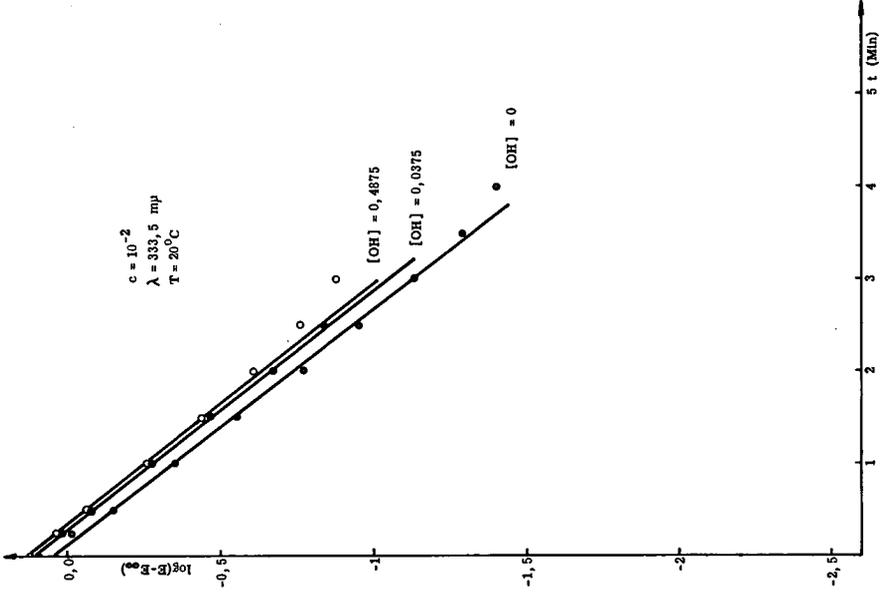


Abb. 20 Umwandlungsgeschwindigkeit des n-RHODO-Cr(III)-IONS

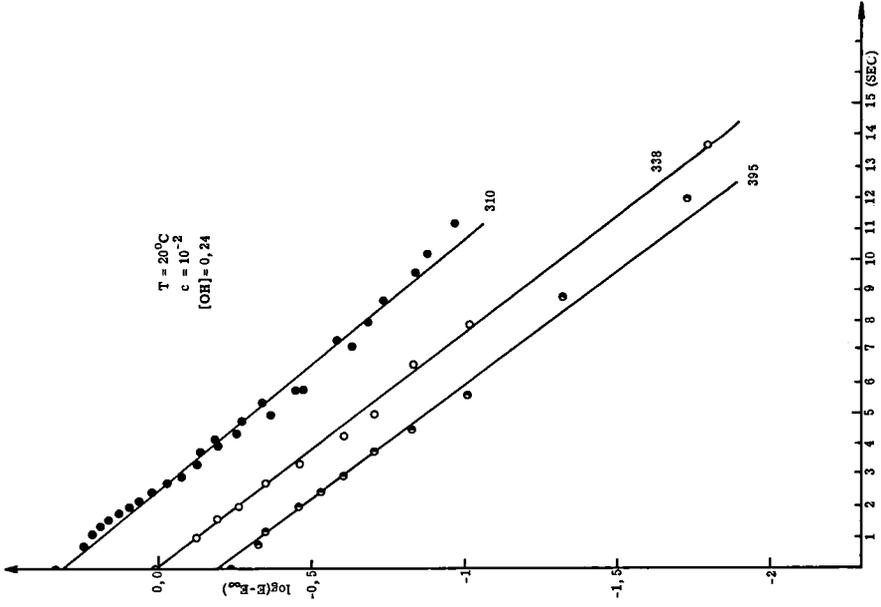


Abb. 21 Umwandlungsgeschwindigkeit des bas-RHODANO-Cr(III)-IONS

b. Rhodano-Erythroion  $\rightarrow$  Hydroxo-Erythroion

Das Rhodano-Erythrochlorid diente als Ausgangsmaterial, dessen Lösung wiederum in der Strömungsapparatur mit NaOH gemischt wurde. Die der Deprotonierung folgende Umwandlung B  $\rightarrow$  S ist viel rascher als beim Rhodoion, so dass es unmöglich war, nach dem Abstoppen des Stromes die Extinktionen normal zu messen. Die folgende Arbeitsweise führte jedoch zum Ziel: Nachdem die Ströme in Gang gesetzt worden waren, wurde die optische Durchlässigkeit der strömenden Lösung gemessen und dann das Instrument auf eine etwas grössere Durchlässigkeit eingestellt, was den Zeiger des Nullinstrumentes zum Ausschlag brachte. Nun wurde der Strom unterbrochen und gleichzeitig die Stoppuhr in Gang gesetzt. Wegen der Abnahme der Extinktion infolge der Umwandlung B  $\rightarrow$  S begann sich der Zeiger des Nullinstrumentes zu bewegen und die Uhr wurde in dem Moment zum Stillstand gebracht, bei dem der Zeiger die Nullstelle passierte, entsprechend der benötigten Zeit, um die Extinktion auf den eingestellten Wert absinken zu lassen.

Stets wurde soviel NaOH beigemischt, dass praktisch alles HB in B überführt wurde. Wiederum bedeutet [OH] den Ueberschuss als Konzentration im fertigen Gemisch.

Eine Variation des pH-Wertes war kaum möglich, da wegen des hohen pK des Rhodano-Erythroions von 10,7 bis auf pH = 13 gegangen werden musste, um die totale Menge des  $\mu$ -Hydroxo- und  $\mu$ -Oxo-Komplex überzuführen.

1. Messungen bei den Maxima R = 338 m $\mu$  und 395 m $\mu$

c = 10<sup>-2</sup>, [OH] = 0,24, Temperatur: 20<sup>o</sup>, Küvetten: d = 0,2 cm

t (sec)	E <sub>338</sub>	log (E - E <sub>∞</sub> )	t (sec)	E <sub>395</sub>	log (E - E <sub>∞</sub> )
0	1,020	0,015	0	0,750	-0,238
1	0,800	-0,128	0,8	0,650	-0,322
1,6	0,700	-0,190	1,2	0,600	-0,349
2	0,600	-0,263	2	0,500	-0,458
2,8	0,500	-0,350	2,4	0,450	-0,526
3,4	0,400	-0,461	3	0,400	-0,606
4,3	0,300	-0,609	3,8	0,350	-0,703
5	0,250	-0,708	4,4	0,300	-0,830
6,6	0,200	-0,836	5,6	0,250	-1,009
10,2	0,125	-1,149	8,8	0,200	-1,319
13,7	0,070	-1,798	12	0,190	-1,722
	E <sub>∞</sub> = 0,054			E <sub>∞</sub> = 0,152	

2. Messungen im Gebiet der "charge-transfer"-Absorption,  
bei  $\lambda = 310 \text{ m}\mu$

Versuchsbedingungen: wie unter 1.

$\log(E - E_{\infty})$	0,332	0,248	0,218	0,190	0,162	0,130	0,097	0,061
t (sec)	0	0,75	1,1	1,4	1,6	1,8	2	2,2
$\log(E - E_{\infty})$	0,021	-0,022	0,071	0,122	0,133	0,182	0,254	0,274
t (sec)	2,5	2,8	3	3,4	3,8	4,2	4	4,8
$\log(E - E_{\infty})$	0,340	0,364	0,488	0,478	0,590	0,738	0,684	0,804
t (sec)	5,4	5	5,8	5,8	7,4	8,7	8	9,6
$\log(E - E_{\infty})$	0,876	0,967						
t (sec)	10,2	11,2						

c. Chloro-Erythroion  $\rightarrow$  Hydroxo-Erythroion

Für diese Versuche verwendete man das Chlorid des Komplexions, dessen Lösung in der Strömungsapparatur mit NaOH gemischt wurde. Wegen der grossen Geschwindigkeit der auf die Deprotonierung folgenden Hydrolyse wurden die Extinktionen genau so gemessen, wie beim Rhodano-Erythroion angegeben. Wiederum wurde ein Ueberschuss an Lauge zugemischt.

$c = 0,007\text{-M}$ ,  $[\text{OH}] = 0,0904\text{-M}$ , Temperatur:  $20^{\circ}\text{C}$ , Küvette:  $d = 0,2 \text{ cm}$

Messungen bei $\lambda = 335,5 \text{ m}\mu$				Messungen bei $\lambda = 389 \text{ m}\mu$		
t (sec)	E	$E_{\infty}$	$\log(E - E_{\infty})$	t (sec)	$E_{\infty}$	$\log(E - E_{\infty})$
0	0,718	0,057	-0,180	0	0,481	-0,417
0,2	0,650	0,057	-0,227	0,5	0,450	-0,454
0,5	0,600	0,057	-0,265	0,8	0,400	-0,520
0,6	0,550	0,058	-0,308	1,0	0,350	-0,598
0,8	0,500	0,059	-0,356	1,3	0,300	-0,695
1,0	0,450	0,062	-0,412	1,6	0,275	-0,752
1,3	0,400	0,062	-0,471	2	0,250	-0,818
1,6	0,350	0,062	-0,541	2,4	0,225	-0,896
2	0,300	0,064	-0,627	3	0,200	-0,992
2,4	0,250	0,067	-0,738	4	0,150	-1,284
3	0,200	0,067	-0,876		Mittel $E_{\infty} = 0,098$	
3,8	0,150	0,068	-1,086			
6	0,100	0,070	-1,523			

d. Hydrolyse des Fluoro-Erythroions

Als Salz wurde das Perchlorat eingesetzt. Die Verhältnisse bei der sich mit NaOH abspielenden Reaktion sind aus zwei Gründen komplizierter als bei den andern Komplexen. Da das Fluoro-Erythroion einen pK-Wert von 13,4 hat, kann man es erstens durch Zugabe auch von viel NaOH nicht völlig entprotonieren, so dass man es mit einem Gemisch von HB und B zu tun hat. Zweitens entstehen bei der Hydrolyse mindestens zwei Produkte (s. Reaktionsgleichung III, Seite 70).

Der erste Umstand hat zur Folge, dass aus der Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit nicht k erhalten wird, sondern  $k(1 + h/K)$  (s. Gleichung 8). Die zweite Komplikation ist schwieriger zu meistern, da die gemessene Extinktion sich aus mehr als drei Gliedern zusammensetzt, so dass wir anstelle von Gleichung (5) bekommen:

$$E = d \cdot (\epsilon_B \cdot [B] + \epsilon_{HB} \cdot [HB] + \epsilon_1 \cdot [S_1] + \epsilon_2 \cdot [S_2] + \epsilon_Z \cdot [Z]) \quad (12)$$

$S_1$  bedeutet den Hydroxo-Erythrokompex,  $S_2$  den möglichen Fluoro-Hydroxo-Erythrokompex und Z eventuelle andere Hydrolyseprodukte, so dass man von den molaren Extinktionskoeffizienten nur  $\epsilon_B$ ,  $\epsilon_{HB}$  und  $\epsilon_1$  kennt. Nun zeigt aber der deprotonierte Komplex B eine stark nach langen Wellen verschobene "charge-transfer"-Bande. Bei  $\lambda = 272 \text{ m}\mu$  erreicht deren Extinktion sehr hohe Werte, während HB und  $S_1$  dort noch wenig absorbieren. Da es sich bei  $S_2$  und Z entweder um  $\mu$ -Hydroxokomplexe oder mononukleare Fluoro-Hydroxo-ammin-komplexe handelt, ist anzunehmen, dass auch ihre  $\epsilon$ -Werte im betreffenden Gebiet klein sind. Damit bekommen wir angenähert:

$$E \approx d \cdot \epsilon_B \cdot [B] \quad (13)$$

Diese Annäherung gilt besonders für den Anfang der Reaktion. Damit erhalten wir folgendes Zeitgesetz (aus Gleichung (8)):

$$\log E = \text{const.} - 0,434 \cdot \frac{k \cdot K}{h + K} \cdot t$$

Bei der Wellenlänge  $\lambda = 272 \text{ m}\mu$  ist Annäherung (13) ziemlich sicher recht gut erfüllt. Es sind folgende Zahlen erhalten worden:

$c = 2 \cdot 10^{-3}$ -M,  $[\text{OH}] = 1$ -M, Temperatur:  $20^\circ\text{C}$ , Küvette:  $d = 0,2 \text{ cm}$

t (Min)	0	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4
E	0,968	0,764	0,618	0,465	0,366	0,310	0,261	0,206
log E	-0,014	0,117	0,209	0,332	0,476	0,509	0,583	0,686

Beim Auftragen von  $\log E$  gegen  $t$  liegen die ersten 5 Punkte wiederum recht gut auf einer Geraden. Aus deren Neigung findet man für:

$$k/(1 + h/K) = 0,5 \text{ Min}^{-1}.$$

Wenn man die Werte für die Aciditätskonstante des Fluoro-Erythro-komplexes ( $K_{HB} = K = 10^{-13,4}$ ) und  $h$  ( $h = [H] = K_w/[OH] = 10^{-13,9}$ ) einsetzt, so ergibt sich für die Hydrolysekonstante von B:  $k = 0,66 \text{ Min}^{-1}$ .

e. Zusammenfassung der kinetischen Daten

Die fünf letzten Figuren (Abb. 19 - 23) zeigen, dass in der Tat Geraden entstehen, wenn  $\log(E-E_{\infty})$  gegen die Zeit aufgetragen wird. Wie erwartet ist die Hydrolyse der  $\mu$ -Oxokomplexe eine Reaktion erster Ordnung. Die Streuung der aus der Neigung der Geraden ermittelten numerischen Daten für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  und die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  ist aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich.  $\lambda$  bedeutet wiederum die Wellenlänge, bei der die Extinktionsmessungen durchgeführt worden sind.

c	[OH]	$\lambda$ $\mu$	k	$t_{1/2}$
		<u>Rhodo-ion</u>		
$10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	333,5	$0,918 \text{ Min}^{-1}$	0,755 Min
"	"	391,5	0,936 "	0,740 "
"	"	595	1,094 "	0,633 "
$5 \cdot 10^{-3}$	"	333,5	1,024 "	0,683 "
"	"	391,5	0,992 "	0,699 "
$2,5 \cdot 10^{-3}$	"	333,5	0,981 "	0,706 "
"	"	391,5	0,981 "	0,706 "
$10^{-2}$	0,000	333,5	0,911 "	0,761 "
"	$2,5 \cdot 10^{-3}$	"	0,918 "	0,755 "
"	$3,75 \cdot 10^{-2}$	"	0,900 "	0,771 "
"	$4,875 \cdot 10^{-1}$	"	0,899 "	0,781 "
<u>Mittel:</u>			0,95 "	0,73 "
		<u>Rhodano-Erythroion</u>		
$10^{-2}$	0,24	310	$0,284 \text{ sec}^{-1}$	2,44 sec
"	"	395	0,305 "	2,28 "
"	"	338	0,316 "	2,20 "
<u>Mittel:</u>			0,31 "	2,24 "
		<u>Chloro-Erythroion</u>		
$7 \cdot 10^{-3}$	$9,04 \cdot 10^{-2}$	335,5	$0,54 \text{ sec}^{-1}$	1,28 sec
"	"	289	0,54 "	1,28 "
		<u>Fluoro-Erythroion</u>		
$2 \cdot 10^{-3}$	1,00	272	$0,66 \text{ Min}^{-1}$	1,1 Min

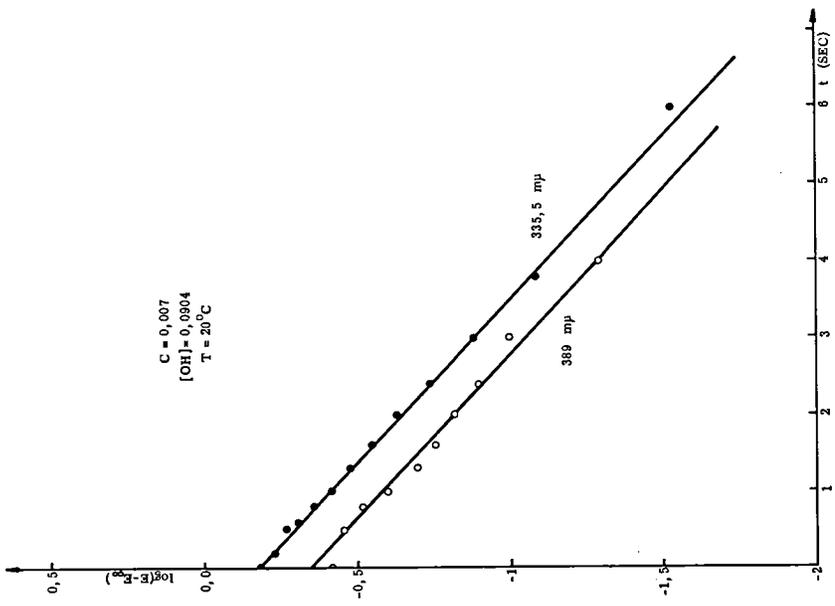


Abb. 22 Umwandlungsgeschwindigkeit des bas-CHLORO-ERYTHRO-Cr(III)-IONS

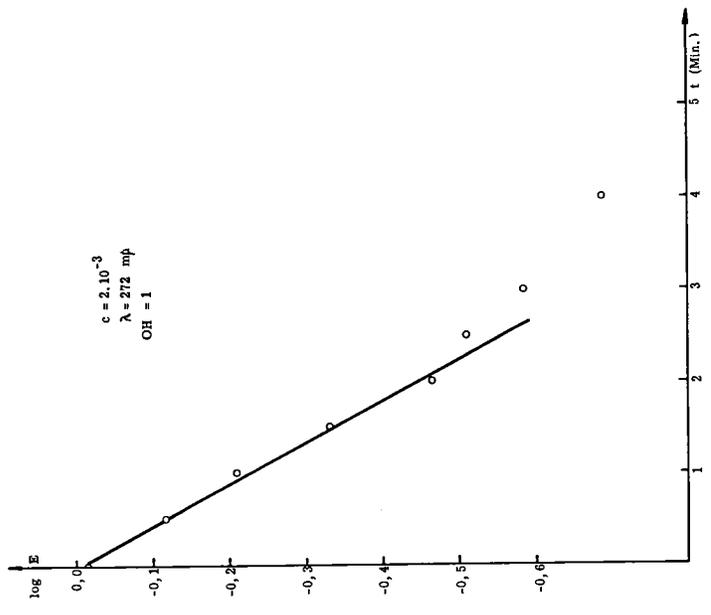
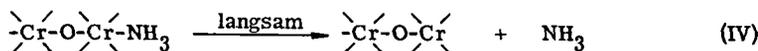


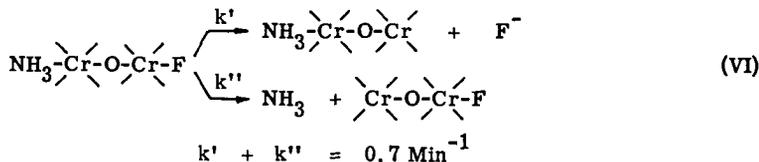
Abb. 23 Umwandlungsgeschwindigkeit des FLUORO-ERYTHRO-Cr(III)-IONS

Sehr bemerkenswert ist der Befund, dass die Geschwindigkeit beim Rhodokomplex nicht von der Hydroxylionenkonzentration abhängt. Diese ist stark variiert worden, ohne Einfluss auf die Neigung der Geraden. Den tiefsten pH-Wert erreichte man durch Zugabe einer zum Rhodokomplex äquivalenten Menge NaOH (in der Tabelle vermerkt als  $[\text{OH}] = 0$ ), wobei durch Hydrolyse von B zu HB etwa  $\text{pH} \approx 10$  entsteht, während der höchste angewandte pH-Wert etwa 13,7 ist, was einer Erhöhung von  $[\text{OH}]$  um das 5000-fache entspricht.

Dieses Resultat zeigt, dass die Umwandlung von B nicht nur erster Ordnung, sondern auch monomolekular ist und der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Ablösung einer Ammoniakmolekel ist:  $\text{S}_{\text{N}1}$ -Reaktion. (Das ist in Uebereinstimmung mit den Resultaten von Mori und Mitarbeitern (21).)



Man darf annehmen, dass auch die Umwandlungen der  $\mu$ -Oxo-Formen der Halogeno-Komplexe und des Rhodanokomplexes  $\text{S}_{\text{N}1}$ -Reaktionen sind. Dann hat die beim Fluoro-Erythrokomplex gefundene Konstante  $k$  die Bedeutung der Summe der beiden folgenden Geschwindigkeitskonstanten:



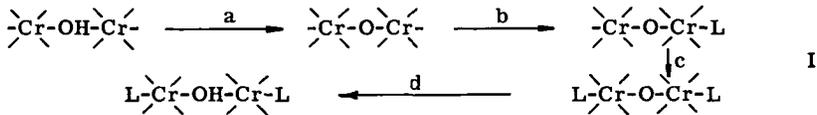
Die Liganden stellen sich in Bezug auf die Leichtigkeit, mit der sie abdissoziieren, in folgende Reihe:



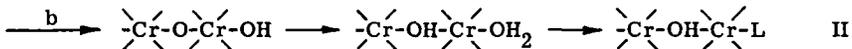
Wenn das Fluorion nicht abdissoziieren und der Fluoro-Erythro-Komplex nur  $\text{NH}_3$  verlieren würde, so sollte sein  $k$ -Wert die Hälfte von demjenigen des Rhodo-Komplexes sein, da der letztere zwei  $\text{NH}_3$  in trans-Stellung besitzt (Transeffekt). Der Befund, dass  $k$  grösser ist als  $0,5 \text{ Min}^{-1}$  ( $1/2$  von  $0,95$ ), lässt vermuten, dass die Hydrolyse von  $\text{NH}_3$  und  $\text{F}$  etwa gleich schnell nach VI eintritt. In der Tat ist ja auch das gleichzeitige Auftreten von freiem  $\text{F}^-$  und  $\text{NH}_3$  in der Lösung nachgewiesen worden und zwar in einem Verhältnis von weniger als 1, so dass  $k'' > k'$ .

### K. DISUBSTITUIERTE $\mu$ -HYDROXOKOMPLEXE

Im Rhodoion kann man wie ausgeführt eine Ammoniakmolekel leicht durch  $H_2O$  und diese dann durch andere Liganden ersetzen. Noch nie sind aber disubstituierte Produkte gefasst worden. Da anzunehmen ist, dass der spontane Austausch in alkalischer Lösung durch einen Transeffekt der entprotonierten Sauerstoffbrücke bewirkt wird, sollte nicht nur an einem, sondern an beiden Chromatomen des binkearen Komplexes je ein Ligand mobil werden, und es sollte deshalb leicht sein, eine zweite Substitution vorzunehmen:



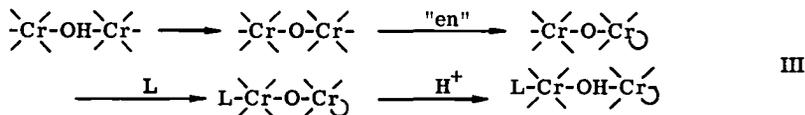
Die folgende Ueberlegung macht es aber begreiflich, warum man bisher noch nie eine Disubstitution beobachtet hat: Nach der in wässriger Lösung durchgeführten Entprotonierung a, welche eine Ablösung von  $NH_3$  zur Folge hat, wird die dabei entstehende Koordinationslücke durch die am stärksten nukleophile Partikel der Lösung ausgefüllt, die notwendigerweise das  $OH$ -Ion sein wird. Im Schritt b entsteht also das entprotonierte Hydroxo-Erythro-ion, welches wegen dem hohen pK-Wert (grösser als 14) des letzteren eine sehr starke Base ist und sofort ein Proton anlagern wird. Mit dem Verschwinden der  $\mu$ -Oxo-Brücke hört der Transeffekt auf und Schritt c wird deshalb nicht stattfinden. Andere Substitutionsprodukte des Rhodokomplexes kann man nur dadurch erhalten, dass man den in wässriger Lösung stets zuerst entstehenden Hydroxo-Erythrokomplex durch Ansäuern in den Aquo-Erythrokomplex überführt und in diesem dann das  $H_2O$  ersetzt:



Wie die im Kapitel J beschriebenen Versuche zeigen, gelangt man durch Deprotonieren dieser Monosubstitutionsprodukte ( $L = Cl, SCN, F$ ) immer wieder zum Hydroxo-Erythroion ( $L = OH$ ) zurück, und eine zweite Ammoniakmolekel lässt sich nicht ersetzen.

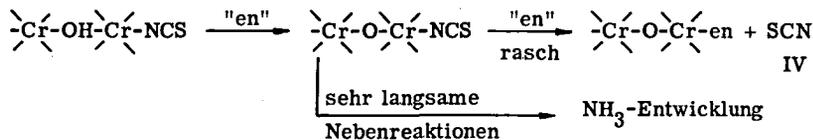
Nach diesen Ueberlegungen müsste man, um weitere Substitutionen vornehmen zu können, die Bildung des Hydroxo-Erythroions verhindern. Das kann man nur durch Vermeiden von Wasser tun, indem man die Deprotonierung in einem andern Medium vornimmt. In organischen Lösungsmitteln sind diese Chromkomplex-Salze aber völlig unlöslich. Am meisten Aussicht bot die Möglichkeit, den einzuführenden Liganden di-

rekt als Lösungsmittel zu verwenden, nämlich Aethylendiamin. Ammoniak oder der Heteroligand in den Erythrokplexen sollte dabei durch diese zweizählige Base ersetzt werden in der Hoffnung, dass sich dabei ein Chelatring bilden würde. Der neue Ligand würde durch die Chelierung eine grössere Haftfestigkeit gegenüber  $\text{NH}_3$  aufweisen, so dass man am zweiten Chromatom des binuklearen Komplexes dann erneut eine Substitution von  $\text{NH}_3$  vornehmen könnte, gemäss dem Schema:

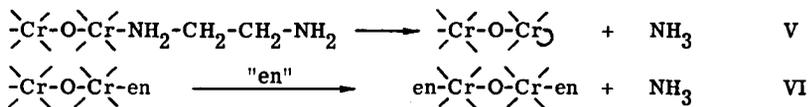


### 1. Reaktionen mit wasserfreiem Aethylendiamin

Es ist eine allgemeine Eigenschaft der Amminkomplexe verschiedener Metalle, dass die Ammoniakliganden beim Behandeln mit Aethylendiamin durch dieses substituiert werden. Bei den mononuklearen Chromamminen verläuft jedoch diese Umwandlung ziemlich langsam. Ebenfalls erwartet man eine langsame Substitution im Fall von binuklearen  $\mu$ -Hydroxo-Komplexen. Dagegen sollte bei den entsprechenden  $\mu$ -Oxo-Komplexen in den zwei Transstellungen zu der Oxobrücke ein rascher Austausch stattfinden, der jedoch mit Substitutionen in andern Stellungen begleitet werden könnte. Durch Aufspaltung der Brücke könnte sogar eine Reihe von verschiedenen, hochsubstituierten Produkten, einschliesslich des Tris-Aethylendiamin-Komplexes, entstehen. Man erwartet daher, dass Reaktion III dann ein einheitliches Produkt liefert, wenn sie schnell ist. Wie wir im Kapitel J, II berichteten, geben das Chloro- und das Rhodano-Erythro-Ion die schnellsten Umwandlungsreaktionen. Aus diesem Grund haben wir für die Ausführung von Reaktion III entwässertes Rhodano-Erythro-chlorid eingesetzt. So dürfte man folgenden Reaktionsverlauf erwarten:



Weitere denkbare Folgereaktionen:



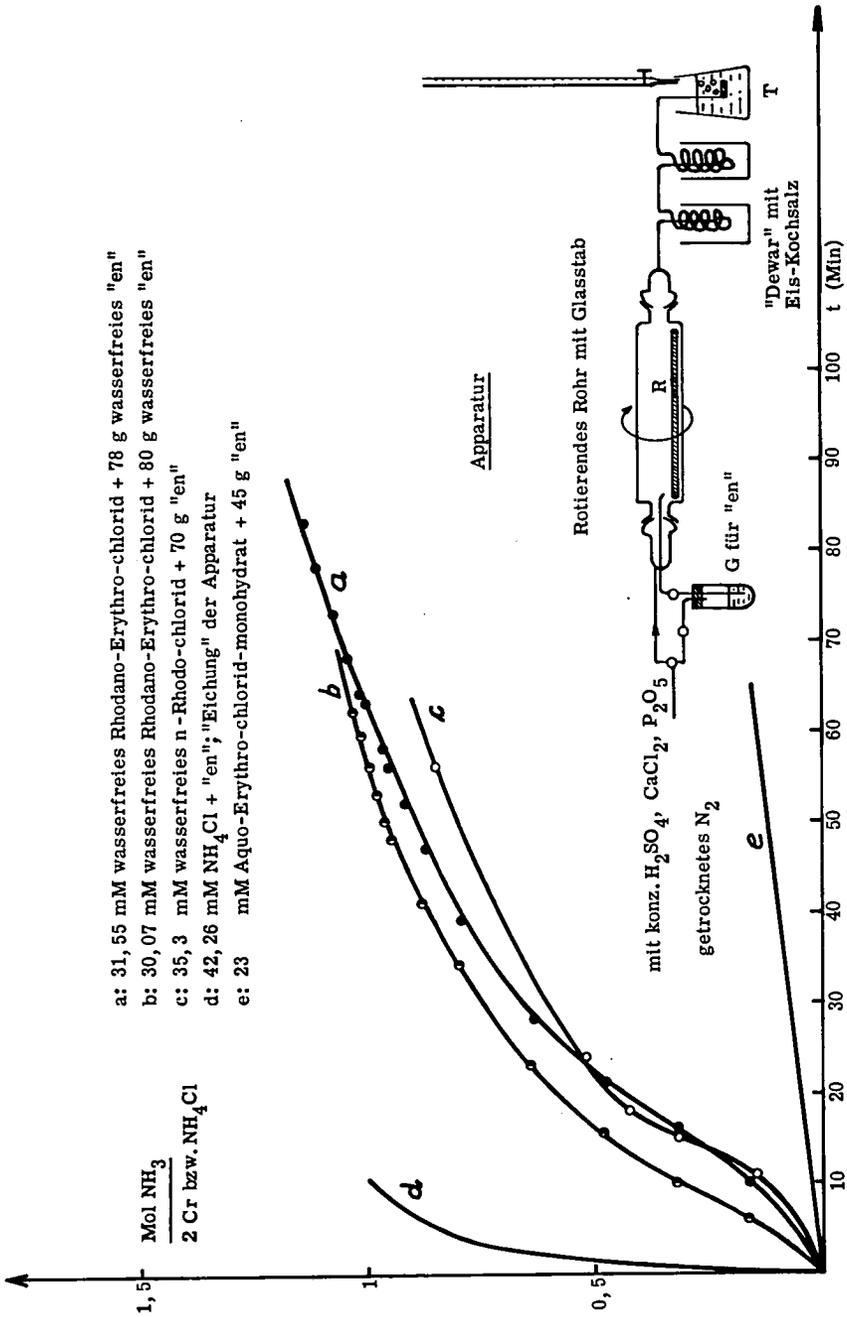
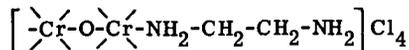


Abb. 24 Austauschreaktion mit Aethylendiamin ("en")

Wie erwartet, verlief die Substitution des Rhodanids sehr schnell, und nach 5 Minuten ist sie praktisch beendet. Aus dem Reaktionsgemisch von wasserfreiem Rhodano-Erythro-chlorid und Aethylendiamin konnte nach 5 Minuten Reaktionszeit das blaue Zwischenprodukt



isoliert werden (s. Praeparatives, Kapitel C). Aus der Mutterlauge des Zwischenproduktes konnte das ausgetretene Rhodanid isoliert und anschliessend quantitativ bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurde das Filtrat, das in alkoholischer Lösung noch viel überschüssiges Aethylendiamin enthielt, mit etwas NaOH und Wasser versetzt und dann bis zur Trockene eingedampft. In einem Teil der wässrigen Lösung des Rückstandes wurde das Rhodan zu Sulfat oxidiert (mit Br<sub>2</sub>) und als solches in Form von BaSO<sub>4</sub> gefällt und gewogen. Resultat: 0,93 FG SCN/2Cr.

Die Reaktion ist aber mit Freiwerden von Ammoniak begleitet. Um einen Einblick in die Natur der möglichen Neben- und Folgereaktionen, die die Ammoniakentwicklung verursachen, gewinnen zu können, wurde der zeitliche Verlauf der Ammoniakentwicklung verfolgt. Die Reaktion wurde zu diesem Zweck in einem rotierenden Rohr (s. Abb. 24) ausgeführt.

Das betreffende Komplexsalz wurde zuerst in das Rohr R eingefüllt. Nachdem das System mit Stickstoff, der mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet, gut ausgespült worden war, drückte man das wasserfreie Aethylendiamin aus dem Vorratsgefäss G durch einen Teflonschlauch in R (man brauchte nur eine Druckerhöhung in G zu erzeugen). Das frei werdende Ammoniak wurde nun vom Stickstoffstrom in das Titrationgefäss T geliefert, wo es dann mit Hilfe einer acidimetrischen Titration mit 1-N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> laufend bestimmt wurde. Etwas Aethylendiamin wurde vom Stickstoffstrom mitgerissen, welches sich aber in den Kühlschlangen ("Dewar" mit Eis-Kochsalz-Kältemischung) vollständig ausfrieren liess.

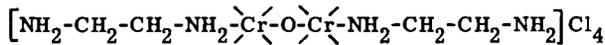
Diese einfache Apparatur konnte uns anzeigen, ob eine in R ausgeführte Reaktion mit Freiwerden von Ammoniak verknüpft ist oder nicht. Es war sogar bei langsamen Reaktionen möglich, ein grobes Mass für die Geschwindigkeit der Ammoniakentwicklung zu erhalten. Dies zeigt Kurve d in Abb. 24, wo die erhaltenen Resultate graphisch dargestellt worden sind. Aus dieser Kurve geht hervor, dass die Apparatur den Reaktionsverlauf mit einer "Verspätung" von höchstens 10 Minuten richtig anzeigt.

Bei der Behandlung von wasserfreiem Rhodano-Erythro-chlorid mit wasserfreiem Aethylendiamin (Kurve a und b in Abb. 24) entsteht also während einer Stunde ca. 1 Mol NH<sub>3</sub> per 2Cr. Die Freisetzung des Ammoniaks bleibt jedoch da nicht stehen,

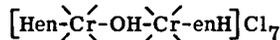
sondern wird, wenn auch viel langsamer, weiter fortgesetzt. Diese spätere Ammoniakentwicklung geschieht mit einer Geschwindigkeit, die man im Falle der Behandlung von Aquo-Erythro-Chlorid-monohydrat mit wasserfreiem Aethylendiamin wiederfindet (Kurve e). Da die  $\mu$ -OH-Brücke in diesem Komplex nicht deprotoniert werden kann, ist hier kein Transeffekt wirksam, so dass man eine langsamere Substitution des Ammoniaks gut verstehen kann. Die viel schnellere Freisetzung von 1 Mol Ammoniak aus dem primär gebildeten Komplexion  $\text{>Cr-O-Cr}<$ -en kann man also nur mit einer der beiden möglichen Folgereaktionen V und VI erklären.

Handelte es sich hier um einen Ringschluss, so sollte sich dieser vermutlich mit einer grossen Geschwindigkeit abspielen. Gegen einen Ringschluss spricht auch die Tatsache, dass nie ein en-Rhodo-salz mit Chelatring gefasst werden konnte.

Das primär gebildete Komplexion verliert wahrscheinlich in Transstellung zu der  $\mu$ -Oxo-Brücke am andern Chromatom ein Ammoniak viel schneller als in den andern Stellungen (Transeffekt). Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass auch der n-Rhodo-Komplex ein sehr ähnliches Verhalten bei der Behandlung mit Aethylendiamin aufweist (Kurve c). Bei längerer Behandlung des Rhodano-Erythro-chlorides mit Aethylendiamin bildet sich also ziemlich sicher ein disubstituiertes Produkt, welches vermutlich folgende Konstitution aufweist:



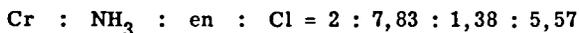
Dieses sollte dann mit Salzsäure das viel stabilere Komplexsalz



liefern. Es gelang uns leider nicht, diesen Komplex präparativ herzustellen. Reaktion VI verläuft nämlich im Gegensatz zu IV langsam, so dass zugleich der Komplex weitgehend zerstört wird, und es resultiert ein Gemisch von verschiedenen Komplexen, die sich nicht trennen lassen.

Ein Reaktionsgemisch von wasserfreiem Rhodano-Erythro-chlorid und wasserfreiem Aethylendiamin wurde für längere Zeit stehengelassen. Nach 55 Stunden wurde das blaue Produkt abfiltriert, mit Alkohol und Aether gewaschen und anschliessend in abs. Alkohol suspendiert. Bei der Zugabe von konz. Salzsäure wechselte nun die Farbe des Produktes sofort auf Rot. Eine gesättigte Lösung dieses roten Produktes in 0,01-M HCl lieferte bei der Zugabe von konz. HCl und Alkohol einen roten Kristallbrei, der die folgenden Analysenresultate ergab:

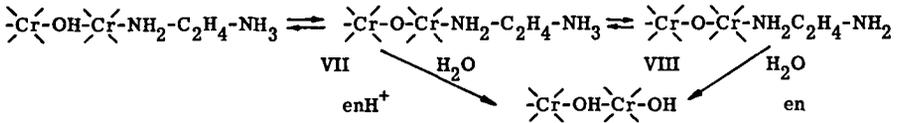
Chromgehalt: (%) = 17,15



Wie die Analyse zeigt, handelt es sich hier offenbar um ein Gemisch von verschiedenen Komplexen. Durch mehrmaliges Umfällen mit HCl konnte nur das früher beschriebene Komplexkation VIII in Form des Chlorides aus dem Gemisch isoliert werden. Das Isolieren von andern Bestandteilen des obigen Gemisches gelang uns leider nicht, da diese Komplexe in Wasser enorm leicht löslich sind und bei der Fällung mit Alkohol in Gegenwart von verschiedenen Anionen zu öligem Ausscheidung neigen.

## 2. Substitutionen mit Aethylendiamin-Rhodo-Cr(III)-ion, VIII

Die Folgereaktion der Deprotonierung der  $\mu$ -OH-Brücke besteht hier, wie bei den Erythro-Komplexen, im Austausch des Hetero-Liganden durch OH



Reaktion VII und VIII wurde präparativ untersucht.

a. 10 g (16 mFG) Aethylendiamin-Rhodo-Cr(III)-chlorid wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit 2,5 ml 25-proz. Ammoniak versetzt. 25 Minuten, nachdem die anfänglich tief blaue Farbe auf Dunkelrot gewechselt hatte, konnte durch tropfenweise Zugabe eines Gemisches von 30 ml konz. HCl und 70 ml Alkohol unter Eiskühlung ein rotes Produkt ausgefällt werden, welches aus gesättigter, wässriger Lösung mit dem HCl-Alkohol-Gemisch umgefällt wurde. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether ergab dieses Produkt die folgenden Analysenresultate:

Chromgehalt: (%) = 19,50



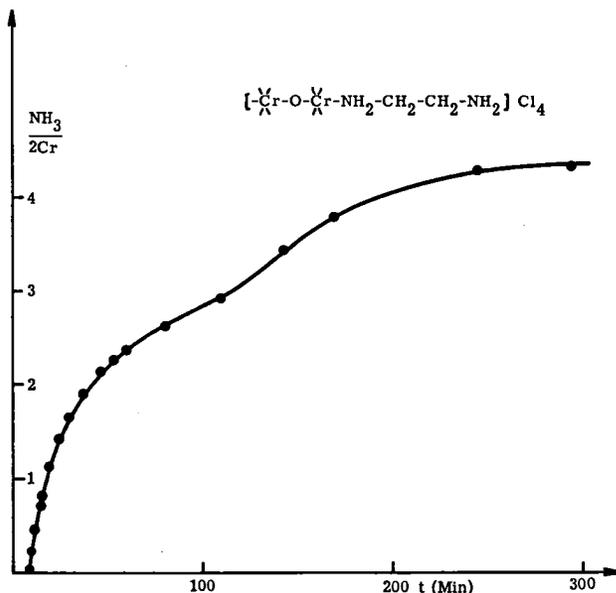
Diese Analyse, Kristallform und saure Reaktion des Produktes im Wasser deuteten darauf hin, dass das Produkt weitgehend aus dem Aquo-Erythro-chlorid bestand.

b. Eine andere Probe wurde mit 1 Äquivalent NaOH per 2 Cr versetzt. (Damit wird nur die OH-Brücke deprotoniert.) Nach 20 Minuten Reaktionszeit wurde das Reaktionsgemisch in gleicher Weise wie a aufgearbeitet. Man erhielt ein rotes, kristallines Produkt von folgender Zusammensetzung:

Chromgehalt: (%) = 20,49

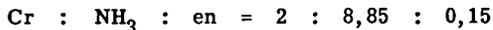


Abb. 25 Trockenes Erhitzen von



c. Eine weitere Probe wurde mit so vielem NaOH versetzt, dass die Lösung an freiem  $(\text{NaOH} = [\text{NaOH}]_t - 2 \cdot c = 0,01)$  war. Nach 20 Minuten wurde versucht, ein festes Produkt aus der Lösung wie unter a auszufällen. Etwas rotes Oel schied sich jedoch nur aus. Dieses wurde im Wasser gelöst und mit festem Kaliumjodid versetzt. Hierauf entstand sofort ein roter Niederschlag. Dieses Produkt wurde aus gesättigter, wässriger Lösung mit KJ nochmals umgefällt.

Analyse: Chromgehalt: ( $\%$ ) = 14,63

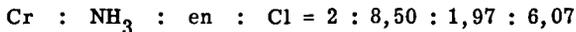


Bemerkung: Diese Versuche zeigen eindeutig, dass in dem Oxo-Komplex das Ammoniak stärker gehalten wird als  $\text{enH}^+$  (Versuch b) und sogar stärker als "en" (Versuch c). Die Geschwindigkeit der Austauschreaktion zeigt eine pH-Abhängigkeit. Versetzt man das Aethylendiamin-Rhodo-Cr(III)-chlorid mit einer äquivalenten Menge Natronlauge, so wird nur die Brücke entprotoniert. Anschliessende Substitution von  $\text{enH}^+$  erfolgt deutlich schneller als diejenige des "en", d.h. wenn das Komplexion mit mindestens zwei Val Natronlauge versetzt wird.  $t_{1/2}$  schätzen wir auf ca. 1 Minute im Fall des "en" und auf ca. 0,5 - 0,7 im Fall des " $\text{enH}^+$ ".

### 3. Versuch des Ringschlusses im Aethylendiamin-Rhodo-ion, VII

Reaktion V spielt sich bei Zimmertemperatur - wie wir oben berichteten - nicht ab. Nun wurde in einem Versuch geprüft, ob der Ringschluss bei erhöhter Temperatur stattfinden würde.

Ein blaues Zwischenprodukt mit dem Komplexkation VII der Einwirkung von "en" auf das Rhodano-Erythro-chlorid wurde in einem Rundkolben bei 100°C für längere Zeit belassen. (Vor der Filtration des blauen Zwischenproduktes wurde eine dem Komplexsalz etwa doppelte Menge von Celite beigemischt, um die Filtration schneller gestalten zu können.) Durch den Rundkolben wurde ständig getrocknetes N<sub>2</sub> durchgeblasen. Das freiwerdende Ammoniak wurde nun vom Stickstoff mitgeführt, in einem Titrationsgefäß absorbiert und seine Menge durch Titration mit 1-N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> laufend bestimmt (s. Abb. 25). Nach Freiwerden von ca. 4 Mol NH<sub>3</sub>/2Cr (etwa 300 Minuten) war die Ammoniakentwicklung sehr langsam geworden. Während dieser Operation änderte sich die ursprünglich blaue Farbe des Zwischenproduktes auf Rot-violett. Diese Masse wurde dann mit verdünnter HCl behandelt, wobei die entstandenen Komplexsalze in Lösung gingen, während das beigemischte Celite abfiltriert werden konnte. Die Versuche, aus dieser Lösung ein festes Produkt auszufällen, blieben erfolglos. Die Fällung mit Alkohol in Gegenwart von verschiedenen Anionen, wie Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, J<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> und ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ergab stets eine ölige Ausscheidung der Komplexe. Beim Eintropfen der leicht salzsauren Lösung in Alkohol schied sich ein flockiger, violetter Niederschlag aus, der dann folgende Analyse ergab:  
Chromgehalt: (%) = 19,34



Die Analyse zeigt deutlich, dass es sich hier um ein Gemisch von verschiedenen Komplexen handelt. Die Brücke wurde vermutlich aufgespalten. Darauf deuten die Farbänderung nach Rotviolett beim Erhitzen sowie das Verhältnis Chrom zu Chlor hin. Es konnte leider keine Trennung des Gemisches durchgeführt werden.

### 4. Alkalische Hydrolyse des Hydroxo-Erythro-ions

Wie wir schon früher erwähnt haben, sind die schnellen Austauschreaktionen der  $\mu$ -Oxo-Komplexe mit der Annahme eines starken Transeffektes leicht erklärbar. Wäre dieser Effekt in den  $\mu$ -OH-Komplexen auch noch wirksam, so sollte das Hydroxo-Erythro-ion bei der alkalischen Hydrolyse in der Transstellung zur OH-Brücke am andern Chromatom ein Ammoniak schneller verlieren als in den andern Stellun-

gen. Es sollte dann möglich sein, ein disubstituiertes Komplexion auf diesem Wege zu erhalten. Um diese Frage beantworten zu können, wurde die alkalische Hydrolyse des Hydroxo-Erythro-ions zeitlich verfolgt:

Eine gewogene Menge des Aquo-Erythro-chlorides wurde im Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt. Nach variabler Reaktionszeit wurde die Lösung mit wenig überschüssiger Salzsäure sauer gemacht (Abbrechen der alkalischen Hydrolyse) und durch eine Kationentauschersäule (Nalcit in Ca-Form) geschickt. Die Säule wurde dann mit 0,05-M Calciumchloridlösung gewaschen, bis kein Ammoniak mehr im Eluat nachgewiesen werden konnte. Aus dem Aluat wurde nun das Ammoniak abdestilliert und bestimmt.

NH <sub>3</sub> -Abgabe bei pH = 13,      Temperatur = 20°C      und   c = 2 · 10 <sup>-2</sup> -M					
Einwirkung von NaOH (Min)	1	2	3	5	10
NH <sub>3</sub> /2Cr	0,50	1,07	1,52	1,75	Trübung Cr(OH) <sub>3</sub>

Aus der Reaktionslösung konnte mit Schwefelsäure und Alkohol stets nur Aquo-Erythro-sulfat isoliert werden. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil des Komplexes bereits weitgehend Ammoniak abgibt, sogar Zersetzung zu Cr(OH)<sub>3</sub> erleidet, bevor der grösste Teil des Komplexes mit NaOH reagiert. Die alkalische Hydrolyse erfolgt also nicht stufenweise, was der Fall wäre, wenn im Komplexion ein Transeffekt wirkte.

LITERATURVERZEICHNIS

- (1) P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. 58, 275 (1908).
- (2) P. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. 58, 272 (1908).
- (3) A. Werner, A. 406, 329 (1914).
- (4) K. G. Poulsen und C. S. Garner, J. Am. Chem. Soc. 81, 2615 (1959).
- (5) M. Ardon und R. Plane, J. Am. Chem. Soc. 81, 3197 (1959).
- (6) R. Hofstetter, Dissertation, Universität Zürich (1957).
- (7) S. M. Jörgensen, J. prakt. Chem. (Erdmann) 25, 321 (1882); /2/25, 398 (1882).
- (8) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 5. Aufl. (P. Pfeiffer, 1923, S. 273/4).
- (9) K. Jensen, Z. anorg. allg. Chem. 232, 257 (1937).
- (10) H. Remy, Lehrbuch der anorg. Chem. II 150 (1937).  
A. A. Ginberg, Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen (Berlin, 1955, VEB-Verlag Technik).
- (11) W. K. Wilmarth, H. Graff und S. T. Gustin, J. Am. Chem. Soc. 78, 2683 (1956).
- (12) M. Linhard und M. Weigel, Z. anorg. Chem. 299, 15 (1959).
- (13) Schäffer, J. Inorg. Nuclear Chem. 1958, 8, 149.
- (14) Earnshaw und Lewis, J. chem. Soc. 1961, 396.
- (15) Handbuch der analyt. Chemie (Springer, Berlin 1958).
- (16) H. L. Schläfer, O. Kling, Z. anorg. allg. Chem. 302, 1 (1959).
- (17) W. Prodinger, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse. (Die chemische Analyse Band 37 v. Enke) (1957).
- (18) J. Meier, G. Schwarzenbach, Helv. 40, 907 (1957).
- (19) J. Bjerrum, G. Schwarzenbach und L. G. Sillen, Stability Constants Special Publication No. 6, The Chemical Society (London).
- (20) G. Schwarzenbach und G. Parissakis, Helv. 41, 2425 (1958).
- (21) Mori, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 88 (1959).

## Lebenslauf

Ich wurde am 24. September 1934 in Rabacsécsény (Ungarn) geboren, wo ich die Elementarschule besuchte. Die Mittelschulbildung erhielt ich in Győr (Révai Miklos Real-Gymnasium) und bestand die Maturitätsprüfung im Jahre 1953. Im gleichen Jahr konnte ich mein Studium an der Chemischen Technischen Hochschule (Veszprémi Vegyipari Egyetem) in Veszprém (Ungarn) beginnen, wo ich 6 Semester absolvierte. Ich fand Aufnahme als Fachhörer im Laufe des Winter-Semesters 1956/57 und als Studierender zu Beginn des Wintersemesters 1957/58 an der Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich. Im Herbst 1958 erhielt ich das Diplom als Ingenieur-Chemiker. Anschliessend übernahm ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach die vorliegende Arbeit, welche ich Ende 1961 abschloss. Seit April 1959 betätige ich mich als Unterrichtsassistent im Laboratorium für anorganische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schwarzenbach.

Zürich, Februar 1962

Balázs Magyar