

Ernst-Günter Conze, Helmut Stieger und Hartwig Kelm

Die Druck- und Temperaturabhängigkeit der *trans/cis*-Isomerisierungsreaktion des Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions in binären wäßrigen Lösungen

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 14. Dezember 1971)

Die Reaktionsgeschwindigkeit der *trans/cis*-Isomerisierung des Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions wurde in binären wäßrigen Lösungen im Druckbereich von 1 bis 2500 at bei 25° und im Temperaturbereich von 15 bis 40° bei 1 at gemessen. Hiernach beträgt das Aktivierungsvolumen der unkatalysierten Reaktion in Wasser und wäßrigem Methanol oder wäßrigem Dioxan -16 ± 1 cc/Mol und für den durch $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ bzw. HClO_4 katalysierten Reaktionsweg in Wasser -9.8 ± 1 cc/Mol bzw. -5.4 ± 1 cc/Mol. Die Aktivierungsenthalpien bzw. -entropien betragen in Wasser 18.1 ± 0.5 kcal/Mol bzw. -14.8 ± 1.0 cal/(Mol·Grad) und für die wäßrigen Gemische mit 50% organischer Komponente 20.6 ± 0.5 kcal/Mol bzw. -9.7 ± 1.0 cal/(Mol·Grad). Die Aktivierungsgrößen werden im Rahmen eines Ringöffnungsmechanismus diskutiert und machen die Beteiligung von Wassermolekülen wahrscheinlich.

The Pressure and Temperature Dependence of the *trans/cis* Isomerization Reaction of the Diaquo-dioxalato-chromium(III) Anion in Binary Aqueous Solutions

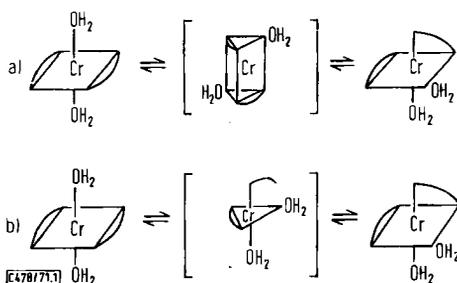
The rate of *trans/cis*-isomerization of the diaquo-dioxalato-chromium(III) anion in binary aqueous solutions has been investigated over a pressure range from 1 to 2500 at at 25° and a temperature range from 15 to 40° at 1 at. The resulting volumes of activation for the uncatalysed reaction in water and in aqueous methanol and dioxane amounted to -16 ± 1 cc/mole. For the catalysed path in $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - and HClO_4 -solutions values of -9.8 ± 1 cc/mole and -5.4 ± 1 cc/mole were obtained. The enthalpies and entropies of activation were found to be 18.1 ± 0.5 kcal/mole and -14.8 e.u. respectively for the reaction in water and 20.6 ± 0.5 kcal/mole and -9.7 e.u. respectively for the reactions in mixtures containing 50% organic component. The activation parameters are discussed in connection with a ring opening mechanism. The values obtained make probable a participation of water molecules in the process.

Zahlreiche Untersuchungen am Aquo-oxalato-chrom(III)-System befassen sich mit Reaktionsmechanismen¹⁾. Dabei wurden die Isomerisierungs- und Racemisierungsreaktionen besonders intensiv studiert, da die Substitutions- und Hydrolysereaktionen vermutlich komplexer sind und möglicherweise mehrere Reaktionsschritte enthalten, die bei den Isomerisierungen und Racemisierungen zum Teil getrennt beobachtet werden können.

Für die Umlagerung des *trans*-Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions in die *cis*-Form, die in Wasser und wäßrigen Lösungen bis zu einem Gleichgewicht von etwa 95% der *cis*-Form erfolgt, sind zunächst vier Mechanismen vorstellbar. Hierzu sind

¹⁾ H. Kelm, H. Stieger und G. M. Harris, Z. physik. Chem., N. F. 67, 98 (1969), und Zitate¹⁻⁶⁾ hierin.

vor allem die beiden Mechanismen zu zählen, die auch als einleitende Schritte für die Substitutionsprozesse diskutiert werden, nämlich die geschwindigkeitsbestimmende, reversible Dissoziation eines Aquoliganden über ein fünfkoodiniertes reaktives Zwischenprodukt und der geschwindigkeitsbestimmende, bimolekulare Eintritt eines Wassermoleküls in die innere Ligandensphäre und gleichzeitige Verdrängung eines Aquoliganden über einen siebenkoodinierten Übergangszustand. Beide genannten Mechanismen stellen gleichzeitig einen Austauschprozeß zwischen Aquoliganden des Komplexions und Wassermolekülen des Lösungsmittels dar, der durch kinetische Messungen mit (Sauerstoff-)markiertem Wasser untersucht wurde²⁾. Aufgrund eines Vergleichs der Geschwindigkeitskonstanten des Austausch- und Umlagerungsprozesses wurden diese beiden Mechanismen für die Isomerisierung ausgeschlossen. Die beiden noch verbleibenden Mechanismen sind in Abbild. 1 schematisch dargestellt.



Abbild. 1. Schematische Darstellung der diskutierten Mechanismen für die *trans/cis*-Umlagerung des Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions

Bei der intramolekularen Verdrillung (a), die vermutlich über ein trigonales Prisma als Übergangszustand verläuft, werden zwar mehrere Bindungen gleichzeitig gestreckt, jedoch nicht vollkommen gelöst. Dagegen besteht beim Ringöffnungsmechanismus (b) ein Gleichgewicht zwischen den beiden geometrischen Isomeren des Komplexions mit geschlossenen Oxalato-Ringen und einem fünfkoodinierten Zwischenprodukt, bei dem ein Oxalato-Chelatring geöffnet ist.

Obgleich die beiden zuletzt genannten Mechanismen keine direkte Beteiligung von Wassermolekülen während der Umlagerung vorsehen, ist anzunehmen, daß die Lösungsmittelmoleküle im Rahmen der Solvatation des Komplexions, seiner Zwischenstufen und Übergangszustände eine wesentliche Rolle spielen. Die Beteiligung von Lösungsmittelmolekülen an einer Reaktion, bei der diese nicht permanent gebunden werden, sondern in der Solvathülle verbleiben, läßt sich in günstigen Fällen aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante entnehmen: denn man kann die experimentellen Aktivierungsparameter unter Zugrundelegung eines angenommenen Reaktionsmechanismus relativ leicht anschaulich interpretieren.

Besonders die Beiträge zum experimentell bestimmbareren Aktivierungsvolumen, $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$, z. B. der durch Bindungsknüpfung bzw. Bindungslösung bedingte Reaktan-

²⁾ H. Steger, G. M. Harris und H. Kelm, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 74, 262 (1970).

tenanteil und der aufgrund einer Solvationsänderung auftretende Mediumsanteil, sind zumindest in ihrer Größenordnung leicht abzuschätzen. Für den hier zur Diskussion stehenden Mechanismus einer intramolekularen Verdrillung erwartet man einen positiven Wert des Aktivierungsvolumens, während der Ringöffnungsmechanismus zu einem negativen Wert führen sollte.

Ergebnisse

Die *trans/cis*-Isomerisierungsreaktion wurde bei 6 verschiedenen Temperaturen zwischen 15° und 40° in Wasser/Methanol und Wasser/Dioxan mit verschiedenen Verhältnissen von organischer Komponente zu Wasser gemessen (Tab. 1).

Tab. 1. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $10^3 \cdot k_{\text{exp.}} \pm 6\%$ (in min^{-1}) der Isomerisierungsreaktion des *trans*-Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions in Wasser/Methanol und Wasser/Dioxan

Reaktionsmedium		Temperatur (°C)					
		15	20	25	30	35	40
Gew.-% Methanol	0	9.50	16.0	26.5	46.1	79.8	123.8
	5	7.80	13.5	22.6	37.8	66.4	104.0
	10	6.36	11.5	19.1	33.3	52.2	85.8
	15	5.50	9.60	16.0	28.4	46.2	73.5
	20	4.55	8.00	13.7	22.6	39.4	63.5
	25	3.95	6.75	11.4	19.4	33.7	55.3
	30	3.25	5.60	10.0	17.3	29.4	48.6
	40	2.35	4.10	7.55	14.0	24.0	38.1
	50	1.79	3.25	4.84	10.8	19.8	33.1
	Gew.-% Dioxan	5	7.26	13.2	21.7	36.2	59.2
10		5.85	10.6	17.5	29.9	52.4	87.6
15		4.84	8.87	15.1	25.2	44.2	72.4
20		3.98	7.43	12.6	21.2	36.9	61.5
25		3.20	6.00	10.1	17.8	30.3	52.7
30		2.60	4.79	8.35	14.5	26.0	45.0
40		1.72	3.20	5.18	10.3	17.9	32.0
50		1.16	2.15	3.70	7.00	12.9	22.9

Tab. 2 enthält die nach einer Ausgleichsrechnung unter Verwendung der *Eyring-Polanyischen* Beziehung errechneten Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger und -entropien ΔS^\ddagger sowie die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger .

Die aus der Druckvariation erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 3 aufgeführt. Aus diesen Daten läßt sich über die Beziehung³⁾

$$\Delta V_{\text{exp.}}^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial (\ln k)}{\partial p} \right)_T$$

das experimentelle Aktivierungsvolumen $\Delta V_{\text{exp.}}^\ddagger$ der Reaktion ermitteln.

In Abbild. 2 wurde eine entsprechende Darstellung der Daten in der auf Normaldruck reduzierten Form vorgenommen. Die Meßpunkte für Wasser und alle Lösungsmittelgemische bis zu 50% Methanol bzw. 30% Dioxan sind innerhalb der Fehler-

³⁾ S. D. Hamann, *Physico-Chemical Effects of Pressure*, S. 160 ff., Butterworths Scientific Publications, London 1957.

Tab. 2. Aktivierungsparameter für die Isomerisierungsreaktion in Methanol/Wasser und Dioxan/Wasser

Reaktionsmedium		$\Delta H^\ddagger \pm 0.5$ (kcal/Mol)	$\Delta S^\ddagger \pm 1.0$ (kcal/Mol·Grad)	$\Delta G^\ddagger \pm 0.5$ (kcal/Mol)
Gew.-% Methanol	0	18.1	-14.8	22.6
	5	18.2	-14.5	22.6
	10	18.2	-14.7	22.7
	15	18.3	-15.1	22.9
	20	18.3	-15.4	23.0
	25	18.4	-15.4	23.1
	30	19.0	-14.0	23.2
	40	19.8	-11.4	23.3
	50	20.5	-9.7	23.4
Gew.-% Dioxan	5	18.0	-15.7	22.8
	10	18.6	-13.8	22.8
	15	18.7	-14.0	22.9
	20	18.9	-13.8	23.1
	25	19.3	-12.8	23.1
	30	19.8	-11.6	23.3
	40	20.3	-10.7	23.5
	50	20.8	-9.7	23.7

Tab. 3. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante $10^3 \cdot k_{\text{exp.}} \pm 6\%$ (in min^{-1}) der Isomerisierungsreaktion des trans-Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions in Wasser/Methanol, Wasser/Dioxan und in wäßriger HClO_4 - bzw. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung bei 25°

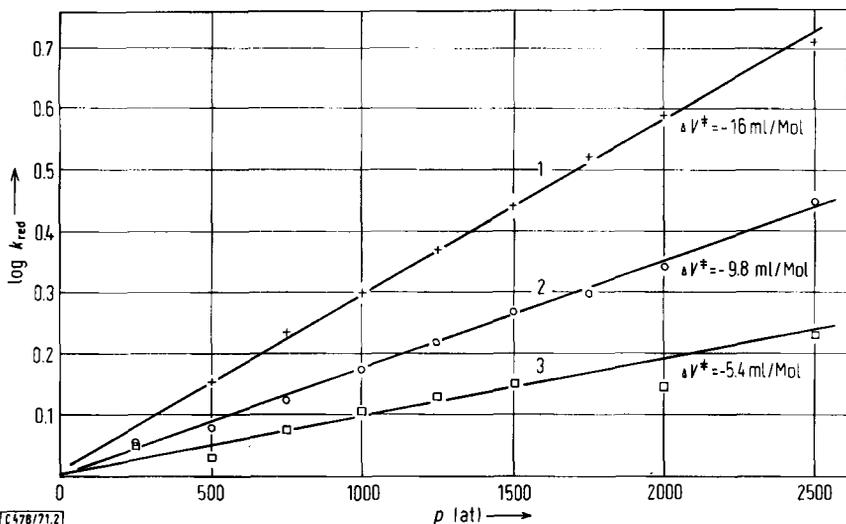
Reaktionsmedium		Druck (at)								
		1	250	500	750	1000	1250	1500	2000	2500
Gew.-% Methanol	0	26.5	30.5	37.5	45.5	52.2	61.4	72.4	102	136
	14.3	16.4	20.2	23.2	28.4	33.2	39.0	44.9	60.5	74.8
	25	11.4	13.0	16.5	19.5	22.3	25.8	29.8	41.9	54.3
	50	4.84	5.40	6.42	7.81	9.43	10.7	12.8	16.8	21.1
Gew.-% Dioxan	10	17.5	22.0	25.2	29.4	36.1	40.5	48.2	66.3	90.1
	25	10.5	12.8	13.8	16.1	19.5	22.4	26.1	33.5	45.4
	40	5.18	6.30	7.80	9.60	10.3	12.0	14.1		
	50	3.70	4.32	5.42	6.00	6.65	7.30	7.73		
HClO_4	0.1 m	43.8	50.7	59.9	66.7	75.5	86.6	99.0	121	170
	0.2 m	55.8	63.1	75.1	87.2	96.4	112	124	154	192
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	0.1 m	76.3	87.9	98.9	114	131	150	173	225	297
	0.2 m	104	117	132	151	171	194	220	283	359

grenzen durch eine Gerade beschreibbar. Der Übersicht halber sind in Abbild. 2 nur die Werte für Wasser eingetragen. Lediglich bei Gemischen mit mehr als 30% Dioxan treten oberhalb 1000 at deutliche Abweichungen von der Linearität auf, d.h. das Aktivierungsvolumen wird hier mit zunehmendem Druck merklich kleiner.

In wäßrigen Salz- oder Säurelösungen tritt neben dem Reaktionsweg, der durch die Geschwindigkeitskonstante k_1 in reinem Wasser beschrieben wird, noch ein weiterer, kationen- oder protonen-katalysierter Reaktionsweg auf, so daß die experimentell gemessene Geschwindigkeitskonstante durch die Beziehung^{1,4)}

$$k_{\text{exp.}} = k_1 + k_2 \cdot c$$

wiedergegeben wird. In dieser Gleichung bedeutet c die Säure- bzw. Salzkonzentration. Durch Einsetzen der bekannten Werte für k_1 und c bei den jeweiligen Druckbedin-



Abbild. 2. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten in reduzierter Form. Dabei bedeutet k_{red} für die Reaktion in Wasser bzw. in Wasser/Dioxan- und Wasser/Methanol-Gemischen (Kurve 1)

$$k_{\text{red}} = \frac{k(p)}{k(p=1)}$$

Für die Reaktion in wässriger 0.1 *m* $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (Kurve 2) bzw. in wässriger 0.1 *m* HClO_4 -Lösung (Kurve 3) hat k_{red} die Bedeutung

$$k_{\text{red}} = \frac{k_2(p)}{k_2(p=1)} = \frac{(k_{\text{exp}} - k_1)p}{(k_{\text{exp}} - k_1)p-1} \cdot \frac{C_p}{C_{p=1}}$$

wobei *C* die Salz- bzw. Säurekonzentration darstellt.

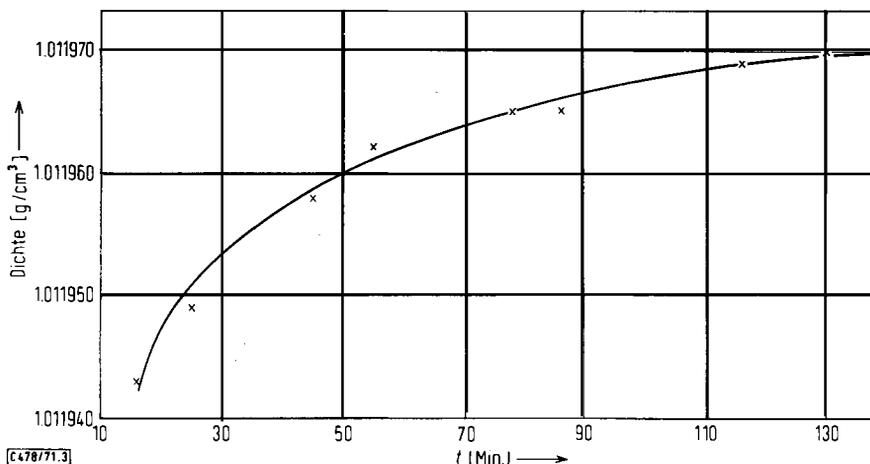
gungen kann k_2 ermittelt werden. Bei den Konzentrationen wurde eine Korrektur angebracht, die die Kompressibilität des Lösungsmittels berücksichtigt. Die Druckabhängigkeitskurven für den katalysierten Reaktionsweg der Umlagerung in einer 0.1 *m* Calciumnitratlösung und einer 0.1 *m* Perchlorsäurelösung sowie die errechneten Aktivierungsvolumina sind in Abbild. 2 eingezeichnet.

Um neben dem Aktivierungsvolumen der Isomerisierungsreaktion in reinem Wasser, d.h. der Änderung des partiellen Molvolumens des Komplexions bei der Ausbildung des Übergangszustandes, auch eine Abschätzung des Betrags des Molvolumens zu erhalten, wurden Dichtemessungen durchgeführt. Das Molvolumen des festen Komplexsalzes *trans*- $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beträgt hiernach 160 ± 2 ccm/Mol. Zur Ermittlung der partiellen Molvolumina der Komplexsalzlösungen wurden zunächst Lösungen des umgelagerten Komplexsalzes, also im wesentlichen Lösungen der *cis*-Konfiguration, hinsichtlich ihrer scheinbaren Molvolumina bei verschiedenen Konzentrationen und in verschiedenen Lösungsmitteln gemessen. Die daraus errechneten partiellen Molvolumina des Komplexsalzes $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ergaben für Wasser als Lösungsmittel 113 ± 2 ccm/Mol und für 50proz. Methanol bzw. 50proz. Dioxan übereinstimmend 102 ± 2 ccm/Mol.

4) H. Kelm, H. Stieger und G. M. Harris, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 939 (1969).

Nimmt man als Mittelwert der verschiedenen Literaturdaten⁵⁾ für das partielle Molvolumen des Lithiumions -10 ccm/Mol an, so beträgt das partielle Molvolumen des Komplexions $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ in Wasser 123 ± 2 ccm/Mol und in den 50%-Lösungsmittelgemischen 112 ± 2 ccm/Mol.

Sollen diese Volumenwerte mit den aus der Druckabhängigkeit der Umlagerung ermittelten Aktivierungsvolumina kombiniert werden, um das Molvolumen des Übergangszustands in den betreffenden Medien zu errechnen, so ist folgendes zu berücksichtigen: Bei den kinetischen Untersuchungen wurde von der *trans*-Verbindung ausgegangen, während die Dichtemessungen an zeitunabhängigen Gleichgewichtslösungen vorgenommen wurden, die in erster Näherung als Lösungen der *cis*-Verbindung anzusehen sind. Um einen möglichen Unterschied zwischen den partiellen Molvolumina der *trans*- und *cis*-Verbindung des Komplexsalzes zu ermitteln, wurde eine Lösung des *trans*-Komplexsalzes in Wasser mit Hilfe von Präzisionsdichtemessungen zeitlich verfolgt (Abbild. 3). Die Dichte der Lösung nimmt während der Umlagerungsreaktion um $4 \cdot 10^{-5}$ g/ccm zu, d.h. das partielle Molvolumen der *cis*-Verbindung ist in Wasser um ca. 0.4 ccm/Mol geringer als das der *trans*-Verbindung. Dieser geringe Unterschied kann in Anbetracht der Fehlergrenzen für die partiellen Molvolumina und die Aktivierungsvolumina vernachlässigt werden.



Abbild. 3. Dichteänderung der wäßrigen Lösung von *trans*-Li[Cr(C₂O₄)₂(H₂O)₂] während der Isomerisierung

Diskussion

In einer früheren Arbeit⁶⁾ wurde die hier zur Diskussion stehende Umlagerungsreaktion in sechs binären wäßrigen Lösungsmittelsystemen hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit bei konstanter Temperatur untersucht. Dabei konnte kein spezifischer Einfluß der organischen Lösungsmittelkomponente auf die Geschwindigkeit der Reaktion festgestellt werden. Andererseits ließen sich die Lösungsmittelleffekte auch nicht mit makroskopischen Kenngrößen der Lösungsmittelgemische korrelieren.

⁵⁾ J. Bockris und B. E. Conway, Modern Aspects of Electrochemistry V, S. 11, Plenum Press, New York 1969.

⁶⁾ H. Kelm, H. Steiger und G. M. Harris, Chem. Ber. 104, 2743 (1971).

Nehmen jedoch, wie bereits früher vermutet⁴⁾, Wassermoleküle, d.h. Moleküle der Überschußkomponente des Mediums, in irgendeiner Weise an der Reaktion teil, so wäre ein indirekter Einfluß der organischen Komponente über die Struktur des Wassers auf die Beweglichkeit der beteiligten Wassermoleküle denkbar.

Ausführliche Arbeiten von Arnett⁷⁾ und Mitarbeitern haben gezeigt, daß kalorische Daten, wie zum Beispiel die integralen Lösungswärmen von Substanzen oder auch die Aktivierungsenthalpien und -entropien von Reaktionen in binären wäßrigen Lösungsmittelsystemen, auf der wasserreichen Seite der Skala Extremwerte aufzeigen, die von den Autoren auf den zunächst strukturfördernden Einfluß der Unterschlußkomponente auf das Wasser zurückgeführt werden. Je nach Art der organischen Lösungsmittelkomponente und der gelösten bzw. reagierenden Substanz treten diese Extremwerte bei verschiedener Zusammensetzung des Lösungsmittelgemischs und in verschiedenem Ausmaß auf. Extrapoliert man aus den bisherigen Befunden, so sind für die hier vorliegende Reaktion in den beiden gegebenen Lösungsmittelgemischen bestenfalls schwach ausgeprägte Maxima bzw. Minima für die Aktivierungsentropie bzw. -enthalpie und zwar bei Mischungen von etwa 25 Gew.-% Methanol und bei etwa 35 Gew.-% Dioxan zu erwarten. Die freien Aktivierungsenthalpien sollten wegen des Kompensationseffekts einen stetigen Verlauf zeigen. Betrachtet man unter diesen Gesichtspunkten die Aktivierungsgrößen der Tab. 2, so ist bezüglich der Lösungsmittelzusammensetzung kein Extremwertverhalten der Enthalpien bzw. der Entropien zu erkennen. Lediglich die gegenüber einem stetigen Anstieg im Bereich von 15 bis 25 Gew.-% Methanol zurückbleibenden Aktivierungsenthalpien könnten einen gewissen Hinweis geben. In Anbetracht der vorhandenen Fehlergrenzen kann diesem Effekt jedoch keine größere Bedeutung zugemessen werden. Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse kann man daher annehmen, daß das sich umlagernde große Komplexion, das ja als voluminöses Anion für Wasser als strukturbrechend angesehen wird, den strukturfördernden Effekt der organischen Lösungsmittelkomponente in seiner unmittelbaren Umgebung wieder aufhebt oder daß eine bevorzugte Solvatation des Komplexions durch Wassermoleküle den stetigen Verlauf der Aktivierungsparameter bedingt.

Einen nicht nur stetigen, sondern für fast alle Lösungsmittelsysteme konstanten Wert zeigt das Aktivierungsvolumen $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$ mit -16 ± 1 ccm/Mol. Auch dieses Ergebnis ist mit der Vorstellung einer bevorzugten Solvatation durch Wasser vereinbar. Zur Erklärung des überraschend hohen Absolutbetrages des Aktivierungsvolumens ist jedoch eine nähere Betrachtung notwendig.

Üblicherweise nimmt man an, daß das Aktivierungsvolumen aus zwei oder mehreren Anteilen additiv zusammengesetzt ist. Der erste Anteil, ΔV_1^{\ddagger} , beschreibt dabei die Volumenänderung der nichtsolvatisierten Reaktanten bei der Ausbildung des Übergangszustandes und kann oft anhand entsprechender Modelle abgeschätzt werden. Der zweite Anteil, ΔV_2^{\ddagger} , entspricht der Differenz zwischen der Solvatation des Übergangszustands und der Solvatation der Reaktanten im Ausgangszustand. Im Fall von

⁷⁾ E. M. Arnett, *Physico-Chemical Processes in Mixed Aqueous Solvents*, edit. F. Franks, S. 105, Heinemann Educational Books, London 1967.

Ionenreaktionen oder Reaktionen mit stark polaren Teilnehmern wird er als Elektrostriktions-Anteil bezeichnet und kann mit Hilfe der Kontinuumstheorie von *Born* bzw. *Kirkwood*⁸⁾ abgeschätzt werden. Ein dritter Anteil, ΔV_3^{\ddagger} , soll spezifische Wechselwirkungen berücksichtigen.

Im Rahmen des bisher mit den experimentellen Befunden am besten zu vereinbarenden Mechanismus, nämlich der Isomerisierung des Komplexions aufgrund einer vorübergehenden Öffnung eines Oxalato-Chelatrings in Lösung gemäß Abbild. 1b, läßt sich der ΔV_1^{\ddagger} -Anteil zu -0.5 ± 1 ccm/Mol abschätzen. Dabei wird angenommen, daß die Vergrößerung des Volumens bei der Öffnung des Oxalato-Rings durch die Umorientierung des Molekülrests zu einer trigonalen Bipyramide mit etwas geringeren Bindungslängen als im Oktaeder kompensiert wird. In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß das Aktivierungsvolumen für die Racemisierung des festen $K_3[Co(C_2O_4)_3]$ -Komplexsalzes, für die ein prinzipiell gleicher Mechanismus angenommen wird, -1.4 ccm/Mol beträgt⁹⁾. Der Elektrostriktions-Anteil ΔV_2^{\ddagger} , der durch eine Lokalisierung der negativen Ladung am freien Oxalato-Ende verursacht wird, läßt sich nach *Kirkwood* anhand der bekannten Druckabhängigkeiten der Dielektrizitätskonstanten zu -0.4 bis -1 ccm/Mol in den verschiedenen Lösungsmitteln abschätzen. Somit wird auch hiernach verständlich, daß die gemessenen Aktivierungsvolumina innerhalb der Meßgenauigkeit für die Reaktionen in den verschiedenen Lösungsmitteln nicht abgestuft sind.

Vergleicht man die beiden Anteile des Aktivierungsvolumens mit dem experimentellen $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$, so zeigt sich, daß der sonst nur als Korrekturwert verwendete Beitrag ΔV_3^{\ddagger} mit etwa -15 ccm/Mol hier den Hauptanteil darstellt. Dieser Wert von ΔV_3^{\ddagger} wird plausibel, wenn man annimmt, daß die Ringöffnung unter Beteiligung von Wassermolekülen stattfindet, die etwa über Wasserstoffbrückenbindungen einen Zug auf den zu öffnenden Oxalato-Ring ausüben. Die scheinbare Ordnung n bezüglich Wasser wurde mit $n = (3 \text{ bis } 4)$ ermittelt⁴⁾, so daß pro beteiligtem Wassermolekül ein Beitrag von etwa -4 bis -5 ccm/Mol zum Gesamtaktivierungsvolumen beigesteuert wird. Eine solche Größenordnung entspricht aber der Volumenänderung bei der Bildung einer Wasserstoffbrücke, die von *Shiskin*¹⁰⁾ mit $(-4 \text{ bis } -6)$ ccm/Mol angegeben wird. Im Rahmen des Konzepts einer bevorzugten Solvation des Komplexions durch Wassermoleküle ist die Beteiligung einer gleichen Anzahl von Wassermolekülen in allen Lösungsmittelgemischen und damit ein konstanter $\Delta V_{\text{exp}}^{\ddagger}$ -Wert plausibel. Geht man anhand der Kurven 2 und 3 in Abbild. 2 zu dem durch Calciumionen oder Protonen katalysierten Reaktionsweg über, so ist es denkbar, daß diese Kationen die Aufgabe eines oder mehrerer Wassermoleküle während des Umlagerungsvorgangs übernehmen. Da in diesem Fall aber wegen der Annäherung der Kationen an den Oxalato-Ring und der damit verbundenen Ladungsneutralisierung die Solvat-

8) A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 126–238, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964.

9) J. Brady, F. Dacheille und C. D. Schmulbach, Inorg. Chem. 2, 803 (1969).

10) N. I. Shiskin und I. I. Nivak, Chemical Reactions at High Pressures, edit. K. E. Weale, S. 117, Spon's Chemical Engineering Series, London 1967.

hülle der Kationen ganz oder teilweise entlassen wird, tritt ein positiver Volumenbeitrag in ΔV_3^+ auf, so daß kleinere negative, experimentelle Aktivierungsvolumina ΔV_{exp}^+ resultieren.

Der in früheren Arbeiten noch diskutierte und in Abbild. 1b dargestellte intramolekulare Verdrillungs-Mechanismus, nach dem die Isomerisierung unter gleichzeitiger Dehnung mehrerer Bindungen und einem eventuellen Durchlaufen eines trigonalen Prismas erfolgt, erfährt durch den hier ermittelten Wert des Aktivierungsvolumens keine Stütze. Nimmt man den aus Dichtemessungen bestimmten Wert des partiellen Molvolumens der Ausgangsform, d. h. der *trans*-Form des Komplexions, zu $+123 \pm 2$ ccm/Mol und kombiniert ihn mit dem Aktivierungsvolumen der Reaktion in Wasser, so erhält man das partielle Molvolumen des Übergangszustands zu $+107 \pm 2$ ccm/Mol. Dies bedeutet eine Volumenverringerng von etwa 13%. Eine so erhebliche Volumenverringerng ist jedoch bei der Bildung eines trigonalen Prismas aus einem Oktaeder wegen der zusätzlichen Abstoßungskräfte nicht zu erwarten.

Aufgrund der ermittelten Aktivierungsparameter für die Isomerisierung des *trans*-Diaquo-dioxalato-chrom(III)-Anions in verschiedenen binären, wäßrigen Lösungsmittelgemischen konnte zwar der Lösungsmittelleffekt auf die Reaktion nicht eindeutig erklärt werden; der bisher als plausibel erscheinende Ringöffnungsmechanismus für die Umlagerung erscheint jedoch weiterhin als der wahrscheinlichste Reaktionsweg.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Science Committee der North Atlantic Treaty Organization wird für die großzügige Unterstützung der Arbeit gedankt.

Beschreibung der Versuche

Das Komplexsalz $\text{Li}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde in seiner *trans*-Form nach Werner¹¹⁾ hergestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Die übrigen Salze, Säuren und Lösungsmittel waren käufliche Produkte von p. a.-Qualität. Für die Herstellung der Lösungsmittelgemische wurden entsprechende Mengen der gereinigten und getrockneten organischen Komponente und destilliertes Wasser eingewogen und vermischt.

Die wäßr. Lösungen des *trans*-Komplexsalzes verändern aufgrund der Umlagerung in das *cis*-Produkt ihre Lichtabsorption im Laufe der Zeit, so daß der Verlauf der Reaktion spektrophotometrisch bei λ_{max} 417 nm verfolgt werden kann. Für die kinetischen Messungen bei Normaldruck und verschiedenen Temperaturen wurde der Spektralapparat Cary 15 der Firma Varian mit einem thermostatisierbaren Küvettenhalter benutzt. Dabei wurde eine Temperaturkonstanz von $\pm 0.1^\circ$ erreicht.

Für die Messungen bei 25° und bei Drücken bis zu 3000 at wurde das Spektralphotometer PMQ II der Firma Carl Zeiss in Verbindung mit einer Hochdruckkuvette benutzt. Diese war aus Edelstahl gefertigt, enthielt zwei Saphirfenster und war Teil einer Hochdruckapparatur, die ihrerseits in ihren Hauptbestandteilen aus einem Druckgenerator, Manometern und einem Trenngefäß bestand. Das Trenngefäß, das zur Trennung des Hydrauliköls auf der Generator-

¹¹⁾ A. Werner, Liebigs Ann. Chem. 406, 299 (1914).

und Manometerseite von der Meßflüssigkeit auf der Küvettenseite diente, enthielt zur Druckübertragung einen elastischen Teflonbalg. Einzelheiten über die Hochdruckanlage und deren technische Fertigung wurden an anderer Stelle¹²⁾ ausführlich beschrieben.

Die *Auswertung der Zeit/Extinktionsdaten* nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ergab die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungsreaktion.

Die *Dichtemessungen* der festen Substanz wurden mit Hilfe von Pyknometern, diejenigen der Lösungen mit einer digitalen Präzisionsmeßapparatur DMA 02 der Firma Parr durchgeführt. Eine zweifache Thermostatisierung ermöglichte hierbei eine Temperatureinstellung von $25.000 \pm 0.005^\circ$.

¹²⁾ E.-G. Conze, Dissertation, Univ. Frankfurt/M. 1971.

[478/71]