

Trennung der Zwischenprodukte der Säurehydrolyse von Tris(salicylaldehydato)chrom(III) und Kinetik der Säurehydrolyse des Tetraaquamono(salicylaldehydato)chrom(III)-Kations

*Helmut Blank, Horst Elias, Werner Gaß und Gerald Lang**

Anorganische Chemie III, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 25. November 1976

Als Zwischenprodukte der Säurehydrolyse von Tris(salicylaldehydato)chrom(III) wurden durch Ionenaustausch und Elektrophorese die Kationen Diaquabis(salicylaldehydato)chrom(III) und Tetraaquamono(salicylaldehydato)chrom(III) ($= [\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) identifiziert. Die Hydrolyse des $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations mit Perchlorsäure führt in einer Reaktion pseudo-erster Ordnung zum $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation. Für konstante Ionenstärke ($I = 3$) und $[\text{HClO}_4] = 0.1 - 3 \text{ N}$ gilt: $k_{\text{exp}} = k' + k''[\text{H}^+]$. Der Mechanismus wird anhand der ermittelten ΔH^* - und ΔS^* -Werte diskutiert.

Separation of the Intermediates of the Acid Hydrolysis of Tris(salicylaldehydato)chromium(III) and Kinetics of the Acid Hydrolysis of the Cation Tetraaquamono(salicylaldehydato)chromium(III)

The intermediates of the acid hydrolysis of tris(salicylaldehydato)chromium(III) were separated and identified by ion exchange and electrophoresis to be the cations diaquabis(salicylaldehydato)chromium(III) and tetraaquamono(salicylaldehydato)chromium(III) ($= [\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$). The hydrolysis of the cation $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ with perchloric acid is of pseudo-first order and leads to the cation $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. For constant ionic strength ($I = 3$) and $[\text{HClO}_4] = 0.1 - 3 \text{ N}$ $k_{\text{exp}} = k' + k''[\text{H}^+]$ is deduced. The mechanism is discussed on the basis of the ΔH^* - and ΔS^* values obtained.

In einer vorausgehenden Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß die Säurehydrolyse des Tris(salicylaldehydato)chroms(III) ($= [\text{Cr}(\text{SA})_3]$) in drei aufeinanderfolgenden Schritten zum $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation als Endprodukt führt. Als mögliche Zwischenprodukte wurden das Diaquabis(salicylaldehydato)chrom(III)-Kation ($= [\text{Cr}(\text{SA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$) und das Tetraaquamono(salicylaldehydato)chrom(III)-Kation ($= [\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) postuliert.

In dieser Mitteilung wird zunächst über die Abtrennung der postulierten Zwischenprodukte durch Ionenaustausch und anschließend über Ergebnisse berichtet, die bei der kinetischen Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Säurehydrolyse des $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations erhalten wurden. Im Unterschied zu $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ ist dieses komplexe Kation sehr gut wasserlöslich, so daß die Kinetik in wäßriger Lösung ohne Zusatz von organischen Lösungsmitteln studiert werden kann.

¹⁾ G. Lang, H. Elias und W. Kirchner, Chem. Ber. 109, 2691 (1976).

Ergebnisse und Diskussion

Abtrennung der Zwischenprodukte

Aus der spektrophotometrischen Verfolgung¹⁾ der Säurehydrolyse des $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ in 1 N H_2SO_4 /Ethanol (1:1) konnten für die beobachtete Reaktionsfolge $[\text{Cr}(\text{SA})_3] \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{III} \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ die Reaktionszeiten ermittelt werden, die zu optimal hohen Anteilen an II bzw. III im Reaktionsgemisch führen. Nach diesen Zeiten wurde das Gemisch stationär mit einem Kationenaustauscher behandelt, um zunächst alle kationischen Produkte von dem neutralen Komplex $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ und von freigesetztem Salicylaldehyd zu trennen. Die Abtrennung der Spezies II von III einerseits und III von dem $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation andererseits geschah durch Elution des Kationenaustauschers mit Perchlorsäure steigender Konzentration. Die in den verschiedenen Fraktionen durchgeführten Chrom- und Salicylaldehydbestimmungen bestätigen zusammen mit elektrophoretischen Untersuchungen, daß es sich bei II (Cr:SA = 1:(2.04 ± 0.09)) bzw. III (Cr:SA = 1:(0.97 ± 0.04)) um die Kationen $[\text{Cr}(\text{SA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ bzw. $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ handelt, die damit der separaten kinetischen Untersuchung in wäßriger Lösung zugänglich sind.

In der vorausgehenden Mitteilung¹⁾ waren die Extinktionskoeffizienten ϵ für die nicht isolierten Zwischenprodukte II und III im Wellenlängenbereich 390–430 nm punktweise aus der Zeitabhängigkeit der Hydrolyse berechnet worden. Die ϵ -Werte, die bei der spektrophotometrischen Vermessung der nunmehr isolierten Spezies II und III erhalten wurden, stimmen mit den berechneten Werten bis auf etwa 10% überein. Die Übereinstimmung in der Lage der Absorptionsmaxima ist wesentlich besser.

$$\begin{aligned} \text{Berechnet } ^{1)}: \quad \epsilon_{\text{II}} &= 5870 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ bei } \lambda_{\text{max}} = 410 \text{ nm}; \\ \epsilon_{\text{III}} &= 2870 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ bei } \lambda_{\text{max}} = 407 \text{ nm}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Gemessen:} \quad \epsilon_{\text{II}} &= (5235 \pm 100) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ bei } \lambda_{\text{max}} = 408 \text{ nm}; \\ \epsilon_{\text{III}} &= (2700 \pm 60) \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ bei } \lambda_{\text{max}} = 405 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Da die berechneten bzw. gemessenen Werte sich auf die Säurehydrolyse mit Schwefelsäure bzw. Perchlorsäure beziehen, bestätigt diese Übereinstimmung, daß die Kationen II und III offenbar keine Sulfat- oder Perchlorat-Anionen enthalten. Das Verhältnis $\epsilon_{\text{I}}:\epsilon_{\text{II}}:\epsilon_{\text{III}} = 3:1.96:1.01$ stützt die Interpretation¹⁾, daß die Absorption bei 413–405 nm dem koordinierten Salicylaldehydato-Anion zuzuordnen ist.

Die Sättigungskonzentration von $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ in 1 N H_2SO_4 /Ethanol (1:1) beträgt bei 40°C etwa 10^{-4} mol/l. Die oben beschriebene Abtrennung von II bzw. III durch Kationenaustausch führt also zu Konzentrationen $< 10^{-4}$ mol/l, was für die geplanten kinetischen Versuche zu niedrig war. Um höhere Konzentrationen zu erzielen, wurde die gesättigte Ausgangslösung von $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ im Ethanol/Säure-Gemisch mit festem $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ versetzt. Mehrstündiges Erwärmen des heterogenen Systems auf 40°C brachte zusätzliches $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ in Lösung und erhöhte die Gesamtkonzentration in der gewünschten Weise. Allerdings war bei dieser Technik keine gezielte Anreicherung der Lösung an dem vergleichsweise kurzlebigen Zwischenprodukt II möglich, sondern nur an dem Zwischenprodukt III. Dieses reagiert speziell in Ethanol/Perchlorsäure-Gemischen sehr langsam¹⁾ zum $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation, so daß mehrstündiges Erwärmen auf 40°C seine Konzentration nur wenig ändert. Auf diese Weise wurden nach der Abtrennung durch Kationen-

austausch perchlorsaure $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Stammlösungen mit Konzentrationen bis zu 10^{-2} mol/l erhalten.

Kinetik der Säurehydrolyse des $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations

Ein typisches Beispiel für die zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums bei der Säurehydrolyse des $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations in 3 N HClO_4 ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Extinktion bei $\lambda = 406$ nm sinkt nach langen Reaktionszeiten praktisch auf den Wert Null ab, da die Absorption des entstehenden $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kations bei den gegebenen Konzentrationen vernachlässigbar klein ist. Bei $\lambda = 358$ nm und $\lambda = 311$ nm treten bis zum Ende der Reaktion zwei scharfe isosbestische Punkte auf. Trägt man den Logarithmus der Extinktion E linear gegen die Zeit t auf, so erhält man eine Gerade mit sehr geringer Streuung. Die Hydrolyse führt also als Reaktion pseudo-erster Ordnung vom $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kation zum $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation.

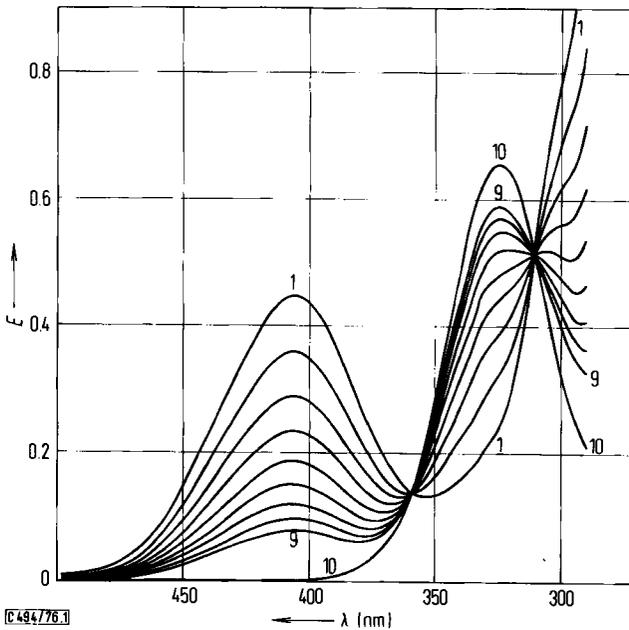


Abb. 1. Zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums bei der Säurehydrolyse von $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ($c_0 = 1.67 \cdot 10^{-4}$ mol/l) in 3 N HClO_4 bei 80°C ; Kurve 1: $t = 0$ min; Kurve 9: $t = 160$ min; Kurve 10: $t = 3360$ min

In der Literatur wird beschrieben, daß bei der Säurehydrolyse von Chrom(III)-Chelatkomplexen stabile Zwischenverbindungen auftreten können, bei denen der Chelatligand partiell protoniert und nur einfach koordiniert ist. So konnten beispielsweise bei der Säurehydrolyse von $[\text{Cr}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ die Verbindung $[\text{Cr}(\text{enH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{4+}$ (en = Ethylendiamin) und bei der Säurehydrolyse von $[\text{Cr}(\text{mal})(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ die Verbindung $[\text{Cr}(\text{malH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (mal = Malonat) isoliert werden^{2,3)}. Beide Zwischenprodukte unterscheiden sich im Absorptionsverhalten sehr deutlich

²⁾ R. F. Childers, K. G. Van der Zyl, D. A. House, R. G. Hughes und C. S. Garner, Inorg. Chem. 7, 749 (1968).

³⁾ M. V. Olson und C. E. Behnke, Inorg. Chem. 13, 1329 (1974).

von der jeweiligen Ausgangsverbindung und vom Endprodukt $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Unter den gegebenen Bedingungen konnte bei der Säurehydrolyse des $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations kein entsprechendes Zwischenprodukt mit einzähnig gebundenem Salicylaldehyd in meßbarer Konzentration festgestellt werden.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} pseudo-erster Ordnung können aus den Steigungen der Geraden $\lg E = f(t)$ ermittelt werden; sie sind in der Tabelle für verschiedene Versuchsbedingungen zusammengestellt.

Tab.: Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Säurehydrolyse des $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations in perchlorsaurer Lösung bei konstanter Ionenstärke ($I = 3$; NaClO_4)

Temp. (°C)	$[\text{HClO}_4]$ (mol · l ⁻¹)	$k_{\text{exp}} \cdot 10^5$ ^{a)} (s ⁻¹)	$k_1 \cdot K \cdot 10^5$ ^{b)} (l · mol ⁻¹ · s ⁻¹)	$k_0 \cdot 10^7$ (s ⁻¹)
70	1.0	2.75 ± 0.03	2.74 ± 0.12	[-2.33 ± 17.95]
70	1.5	4.02 ± 0.07		
70	2.0	5.49 ± 0.14		
75	1.0	4.29 ± 0.03	4.24 ± 0.06	3.33 ± 8.97
75	1.5	6.36 ± 0.04		
75	2.0	8.53 ± 0.13		
80	0.1	1.03 ± 0.03	6.15 ± 0.06	49.4 ± 19.3
80	0.25	2.11 ± 0.04		
80	0.5	3.49 ± 0.03		
80	1.0	6.72 ± 0.06		
80	1.5	9.78 ± 0.04		
80	2.0	13.11 ± 0.09		
80	2.5	15.22 ± 0.08		
80	3.0	19.24 ± 0.16		
85	1.0	10.14 ± 0.08	8.87 ± 0.09	129.5 ± 13.6
85	1.5	14.65 ± 0.14		
85	2.0	19.01 ± 0.30		

^{a)} Aus der Temperaturabhängigkeit von k_{exp} erhält man für $[\text{HClO}_4] = 1.5$ mol/l: $\Delta H^\ddagger = (20.4 \pm 0.2)$ kcal · mol⁻¹; $\Delta S^\ddagger = -(19.6 \pm 0.7)$ cal · mol⁻¹ · grad⁻¹.

^{b)} Aus der Temperaturabhängigkeit von $k_1 \cdot K$ erhält man: $\Delta H^\ddagger = (18.3 \pm 1.2)$ kcal · mol⁻¹; $\Delta S^\ddagger = -(26.2 \pm 1.2)$ cal · mol⁻¹ · grad⁻¹.

Trägt man die Werte für k_{exp} gegen die Perchlorsäurekonzentration auf, erhält man Geraden (s. Abb. 2). Bei einer Extrapolation auf $[\text{HClO}_4] = 0$ durch Ausgleichsrechnung zeigt sich, daß diese Geraden nicht durch den Nullpunkt verlaufen, sondern einen Achsenabschnitt besitzen. Man kann die Säureabhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} durch Beziehung (1) beschreiben.

$$k_{\text{exp}} = k' + k''[\text{H}^+] \quad (1)$$

Demnach existieren zwei verschiedene Reaktionswege.

Beim säureunabhängigen Weg, der nur bei sehr kleinen Säurekonzentrationen wesentlich beiträgt, reagiert das komplexe Kation offenbar direkt mit Wasser zu $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und dem Salicylaldehydato-Anion. Der säureabhängige Term $k''[\text{H}^+]$ könnte dadurch

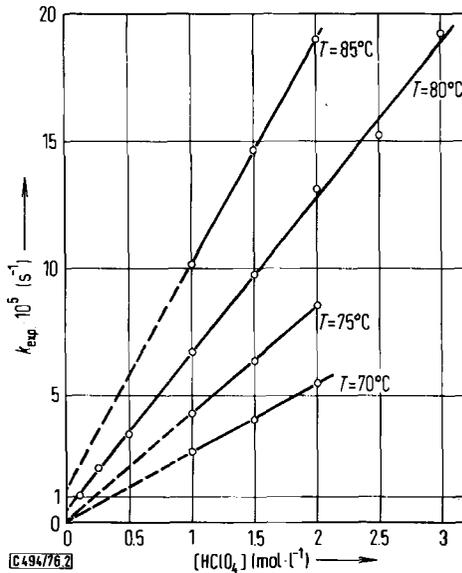
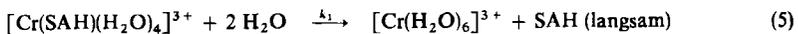
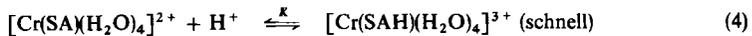
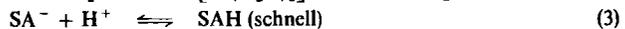
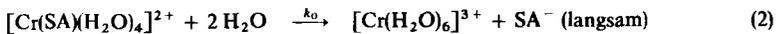


Abb. 2. Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} der Säurehydrolyse als Funktion der Perchlorsäurekonzentration

zustande kommen, daß das Kation $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ direkt mit einem Proton unter Spaltung einer Cr–O-Bindung reagiert, wobei in einer schnellen Folgereaktion die völlige Abspaltung des Salicylaldehyds erfolgt. Die Tatsache, daß die O-Atome des als Chelatligand gebundenen Salicylaldehydato-Anions noch freie Elektronenpaare, d. h. basischen Charakter besitzen, eröffnet für den säureabhängigen Weg noch eine andere Möglichkeit. Sie besteht aus einem schnellen, vorgelagerten Protonierungsgleichgewicht mit anschließender geschwindigkeitsbestimmender Reaktion des protonierten Komplexes mit Wasser zu den Endprodukten. In dem Reaktionsschema (2)–(5) ist dies mit den Gleichungen (4) und (5) angedeutet.



Bei Anwendung des Quasistationaritäts-Prinzips auf die Spezies $[\text{Cr}(\text{SAH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ gilt Beziehung (6).

$$k_{\text{exp}} = k_0 + k_1 \cdot K[\text{H}^+] \quad (6)$$

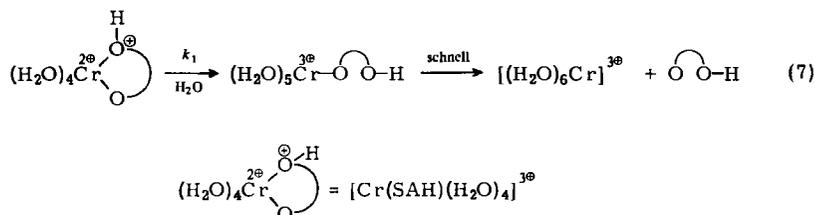
Die Werte für k_0 ($= k'$) bzw. $k_1 \cdot K$ ($= k''$) können aus dem Achsenabschnitt bzw. der Steigung der Geraden in Abb. 2 bestimmt werden (s. Tab.).

Man sieht, daß die über einen großen Konzentrationsbereich auf $[\text{HClO}_4] = 0$ extrapolierten k_0 -Werte erwartungsgemäß mit einem sehr großen Fehler behaftet sind. Dies

führt dazu, daß z. B. für 70°C ein schwach negativer k_0 -Wert erhalten wird. Während also die relative Ungenauigkeit der k_0 -Werte eine weitere Auswertung dieses Parameters wenig sinnvoll erscheinen läßt, gelten diese Argumente nicht für die Größe $k_1 \cdot K$. Der Fehler für die $k_1 \cdot K$ -Werte liegt maximal nur bei etwa 5%. Geht man davon aus, daß die Gleichgewichtskonstante K sich im Temperaturbereich 70–85°C nur wenig ändert, so liefert die Temperaturabhängigkeit der $k_1 \cdot K$ -Werte die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger für den säureabhängigen Reaktionsschritt mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 . Sie sind zusammen mit den aus der Temperaturabhängigkeit von k_{exp} für $[\text{HClO}_4] = 1.5 \text{ mol/l}$ ermittelten Werten in der Tabelle angegeben. Die nur geringen Unterschiede zwischen diesen ΔS^\ddagger - bzw. ΔH^\ddagger -Werten bestätigen den schon aus der Größe von k_0 und $k_1 \cdot K$ ableitbaren Befund, daß die Säurehydrolyse des $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations im wesentlichen über den säureabhängigen Reaktionsweg erfolgt.

Bei der Säurehydrolyse von Oxalato-^{4, 5)} und Malonato-^{5–9)} sowie Methylmalonato-Komplexen¹⁰⁾ des Chroms(III) wurden ähnliche Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration beobachtet. Die Frage, wo das Proton bei der Spezies $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ addiert wird [s. Gl. (4)], ist nicht einfach zu beantworten; denn der phenolische Sauerstoff und der Carbonylsauerstoff sind von unterschiedlicher Basizität, die außerdem durch Komplexbildung stark verändert werden kann.

Nimmt man an, daß im Komplex $[\text{Cr}(\text{SAH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$ der protonierte Salicylaldehydato-Ligand noch zweifach gebunden ist, bleibt zunächst offen, worin beim Übergang $[\text{Cr}(\text{SAH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+} \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt besteht. Der stark negative ΔS^\ddagger -Wert könnte ein Hinweis darauf sein, daß die Öffnung des Chelatringes unter Beteiligung von Wasser geschwindigkeitsbestimmend ist [s. Schema (7)].



Die negative Aktivierungsentropie wäre eine Folge der Zunahme des Solvationsgrades und der assoziativen Beteiligung des Wassers^{11–14)} bei der Ringöffnung. Die Annahme eines assoziativen Mechanismus wird dadurch gestützt, daß die Reaktion durch Zusatz von Anionen wie Nitrat und Sulfat stark beschleunigt wird¹⁵⁾. Dieser Effekt wurde auch

⁴⁾ D. Banerjee und M. S. Mohan, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 613 (1964); **27**, 1643 (1965).

⁵⁾ D. Banerjee und S. D. Chaudhuri, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 2985 (1970).

⁶⁾ D. Banerjee und C. Chatterjee, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 2387 (1967); **30**, 3353 (1968).

⁷⁾ J. C. Chang, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 945 (1968); **32**, 1402 (1970).

⁸⁾ E. Mantovani und C. Furlani, Z. Anorg. Allg. Chem. **364**, 322 (1969).

⁹⁾ M. J. Frank und D. H. Huchital, Inorg. Chem. **11**, 776 (1972).

¹⁰⁾ J. C. Chang, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 221 (1972); **35**, 2417 (1973).

¹¹⁾ L. R. Carey, W. E. Jones und T. W. Swaddle, Inorg. Chem. **10**, 1566 (1971).

¹²⁾ D. R. Stranks und T. W. Swaddle, J. Am. Chem. Soc. **93**, 2783 (1971).

¹³⁾ T. W. Swaddle und D. R. Stranks, J. Am. Chem. Soc. **94**, 8357 (1972).

¹⁴⁾ E. G. Conze, H. Steiger und H. Kelm, Chem. Ber. **105**, 2334 (1972).

¹⁵⁾ H. Elias, C. Stöckle und G. Lang, Publikation in Vorbereitung.

bei anderen Chrom(III)-Komplexen beobachtet und so interpretiert, daß die Beschleunigung durch intermediäre Assoziation dieser Oxyanionen zustande kommt¹⁶⁾.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie e. V.* für finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Analytische Methoden

Für die in wäßriger Lösung vorliegenden komplexen Kationen wurde eine Bestimmung des Molverhältnisses von Chrom zu Salicylaldehyd (= SA) durchgeführt. Etwa 20 mg des Komplexes (in fester Form oder perchlorsaurer Lösung) wurden zunächst durch 5stdg. Kochen mit 2 N NaOH unter Rückfluß zersetzt. Anschließend wurde das Chrom(III) durch 20min Kochen mit einem Überschuß an 30proz. Wasserstoffperoxid in Chromat (CrO_4^{2-}) übergeführt. Die Chromatkonzentration wurde spektrophotometrisch mit dem Spektralphotometer DMR 22 von Zeiss bei $\lambda = 373 \text{ nm}$ für $\epsilon = 4805 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (Lit.¹⁷⁾: $\epsilon = 4815 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) bestimmt. Der Salicylaldehyd wird bei dieser Methode zu Brenzcatechin oxidiert (*Dakin-Reaktion*) und stört die Chromatbestimmung nicht.

Die Bestimmung des Salicylaldehyds erfolgte ebenfalls spektrophotometrisch in alkalischer Lösung. Das in diesem Medium vorliegende Salicylaldehydato-Anion weist ein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 378 \text{ nm}$ auf ($\epsilon = 6820 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Tris(salicylaldehydato)chrom(III): Der Komplex wurde nach einem bereits beschriebenen Verfahren^{1, 18)} hergestellt. Für Cr/SA wurde ein Molverhältnis von 1:(2.99 ± 0.11) gefunden.

Diaquabis(salicylaldehydato)chrom(III): Eine gesättigte Lösung von $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ ($c \approx 10^{-4} \text{ mol/l}$) in 100 ml eines Gemisches von Ethanol/1 N HClO_4 (1:1) wurde 125 min bei 40°C in einem geschlossenen Gefäß behandelt. Durch schnelles Abkühlen auf 0°C in einem Eisbad wurde die Reaktion gestoppt. Die gelb gefärbte Lösung wurde ca. 15 min bei 0°C mit 15 g stark saurem Kationenaustauscher in der H-Form (Lewatit SP 1080; 70 – 150 mesh ASTM; Fa. Merck) gerührt. Der beladene Austauscher wurde mit Wasser gewaschen und auf den Kopf einer mit unbeladenem Austauscher (H-Form) gefüllten, auf 0°C thermostatisierten Säule gegeben (Füllhöhe: 25 cm; Ø: 2 cm). Anschließend wurde mit Perchlorsäure verschiedener Konzentration (0.5 bis 1.5 N) eluiert (Durchflußgeschwindigkeit: 6 ml/min). Mit ca. 200 ml einer 1.5 N HClO_4 wurde eine gelb gefärbte Fraktion abgetrennt. Das Molverhältnis Cr/SA in dieser Fraktion betrug 1:(2.04 ± 0.09) und entspricht damit dem des $[\text{Cr}(\text{SA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kations. Die Konzentration des eluierten Komplexes war etwa $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Tetraaquamono(salicylaldehydato)chrom(III): Eine gesättigte Lösung von $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ in 100 ml eines Gemisches von Ethanol/1 N HClO_4 (1:1) wurde 875 min bei 40°C in einem abgeschlossenen Gefäß gerührt. Die weitere Behandlung wurde bereits im vorausgehenden Abschnitt beschrieben. Mit 1.5 N HClO_4 wurde kein $[\text{Cr}(\text{SA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kation eluiert, da diese Verbindung bereits vollständig weiterreagiert hatte. Mit ca. 200 ml einer 2 N HClO_4 wurde eine gelb gefärbte Fraktion eluiert, die ein Molverhältnis Cr:SA = 1:(0.97 ± 0.04) aufwies. Dies entspricht dem Cr/SA-Verhältnis im $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kation. Die Konzentration an Komplex betrug ca. 10^{-4} mol/l . Das bei der Säurehydrolyse von $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ ebenfalls gebildete $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation konnte erst mit 3 N HClO_4 eluiert werden.

¹⁶⁾ G. Guastalla und T. W. Swaddle, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 61.

¹⁷⁾ G. W. Haupt, J. Res. Nat. Bur. Stand. 48, 414 (1952).

¹⁸⁾ M. J. O'Connor und B. O. West, Aust. J. Chem. 21, 369 (1968).

Die Herstellung der $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Stammlösungen höherer Konzentration für die kinetischen Messungen geschah analog, nur wurde der gesättigten $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ -Ausgangslösung zusätzlich festes $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ hinzugefügt.

Elektrophorese

Die durch Ionenaustausch isolierten Komplexe wurden einer Dünnschichtelektrophorese (Dünnschichtplatten: Kieselgel 60 F₂₅₄, Schichtdicke 0.25 mm; Fa. Merck) unterworfen (Gerät: Camag-Dünnschichtelektrophoresekammer nach Pakusta, Fa. Camag, Berlin). Als Fließmittel wurde eine Lösung mit 0.0165 N HClO₄ und 0.25 N NH₄NO₃ verwendet. Die angelegte Spannung lag zwischen 400 und 500 V und wurde so gewählt, daß die Leistungsaufnahme des Gerätes 60 W nicht überstieg. Unter identischen Bedingungen wurden eine $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$ -Lösung (Verbindung I) und je eine Lösung mit dem Cr/SA-Verhältnis von 1:2.04 (II) und von 1:0.97 (III) untersucht. Dabei wurde beobachtet, daß sich die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Verbindungen im elektrischen Feld zur Kathode hin folgendermaßen verhielten: $v_I:v_{II}:v_{III} = 0:1:2$. Dieses Ergebnis ist ein Indiz dafür, daß Verbindung I neutral, Verbindung II einfach positiv und Verbindung III zweifach positiv geladen sind.

Kinetik

Die Säurehydrolyse des $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations wurde bei verschiedenen Säurekonzentrationen (0.1 bis 3 N HClO₄) durchgeführt. Die Ionenstärke wurde durch Zusatz von Natriumperchlorat konstant gehalten ($I = 3$). Die Temperatur wurde im Bereich von 70–85°C variiert. Mit 200 ml einer Stammlösung der Konzentration 10^{-2} mol/l konnten ungefähr 100 Versuche durchgeführt werden. Die Komplexkonzentration lag bei allen Versuchen zwischen 10^{-4} und $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Die Kinetik der Reaktion wurde sowohl diskontinuierlich (Probennahme zu bestimmten Zeitpunkten) als auch kontinuierlich in thermostatisierbaren Küvetten spektrophotometrisch verfolgt. Die Meßtechnik wurde bereits beschrieben¹⁾.

[494/76]