

## Einfluß verschiedener Anionen auf die Kinetik der Säurehydrolyse des Tetraaquamono(salicylaldehydato)chrom(III)-Kations

Horst Elias, Peter Erb, Gerald Lang\*, Markus Müller und Claus Stöckle

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

Eingegangen am 30. Juni 1977

Die Kinetik der Säurehydrolyse des Tetraaquamono(salicylaldehydato)chrom(III)-Kations in perchlorsaurer Lösung wurde in Abhängigkeit vom Zusatz verschiedener Anionen bei 70°C und konstanter Ionenstärke untersucht. Die Hydrolyse wird durch die Oxyanionen Sulfat und Nitrat stark beschleunigt, während die Halogenid-Ionen Chlorid und Bromid die Reaktionsgeschwindigkeit nur geringfügig erhöhen. Dieses Ergebnis wird mit dem „cis-Effekt“ der Oxyanionen erklärt. Der Reaktionsablauf wird mit einem assoziativen Interchange-Mechanismus ( $I_a$ ) interpretiert.

### Influence of Various Anions on the Kinetics of the Acid Hydrolysis of the Cation Tetraaquamono(salicylaldehydato)chromium(III)

The kinetics of the acid hydrolysis of the cation tetraaquamono(salicylaldehydato)chromium(III) in perchloric acid were studied at 70°C at constant ionic strength as a function of various anions added to the system. The hydrolysis is strongly accelerated by oxyanions like sulfate and nitrate, while halide anions like chloride and bromide affect the rate only slightly. The findings are explained on the basis of the “cis-effect” of the oxyanions. The reaction is interpreted by an associative interchange mechanism ( $I_a$ ).

Bei der Untersuchung der Säurehydrolyse des Tetraaquamono(salicylaldehydato)chrom(III)-Kations ( $=[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ) in perchlorsaurer Lösung wurde festgestellt, daß die Reaktion – abgesehen von der Säurekatalyse – durch Zusatz von Anionen wie Nitrat und Sulfat stark beschleunigt wird<sup>1)</sup>. Die beschleunigende Wirkung von Oxyanionen wie Nitrat<sup>2-7)</sup>, Nitrit<sup>5,8)</sup>, Carbonat<sup>5)</sup>, Sulfat<sup>3,5)</sup>, Sulfit<sup>4,5,9)</sup> und Carboxylat<sup>5,10)</sup> auf Substitutionsreaktionen von Chrom(III)-Komplexen des Typs  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{X}]^{2+}$  und  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3+}$  (X = Halogen, Pseudohalogen, Nitrat, Ammoniak, Wasser, Carboxylat) wurde bereits mehrfach beobachtet und diskutiert. Die Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde so interpretiert, daß das betreffende Anion intermediär koordiniert wird und dann als potentiell zweizähliger Oxygand eine cis-Position angreift und labilisiert (cis-Effekt)<sup>4,5)</sup>.

<sup>1)</sup> H. Blank, H. Elias, W. Gaß und G. Lang, Chem. Ber. 110, 3026 (1977).

<sup>2)</sup> J. Bjerrum und E. Jørgensen, Acta Chem. Scand. 12, 1047 (1958).

<sup>3)</sup> N. V. Duffy und J. E. Early, J. Am. Chem. Soc. 89, 272 (1967).

<sup>4)</sup> S. N. Choi und D. W. Carlyle, Inorg. Chem. 13, 1818 (1974).

<sup>5)</sup> G. Guastalla und T. W. Swaddle, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973, 61.

<sup>6)</sup> G. Guastalla und T. W. Swaddle, Inorg. Chem. 13, 61 (1974).

<sup>7)</sup> M. L. Mitchell, T. Montag, J. H. Espenson und E. L. King, Inorg. Chem. 14, 2862 (1975).

<sup>8)</sup> T. C. Matts und P. Moore, J. Chem. Soc. A 1971, 1632.

<sup>9)</sup> D. W. Carlyle und E. L. King, Inorg. Chem. 9, 2333 (1970).

<sup>10)</sup> M. V. Olson, Inorg. Chem. 12, 1416 (1973).

Anioneneffekte auf die Säurehydrolyse von Chrom(III)-Chelatkomplexen wurden bisher nur bei der Aquotisierung von  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  untersucht<sup>4)</sup>. Dabei wurde keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt, was mit der geringen Tendenz zur Anation des negativ geladenen Komplex-Ions durch die Oxyanionen begründet wurde.

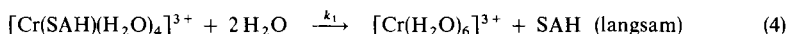
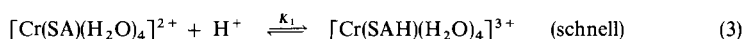
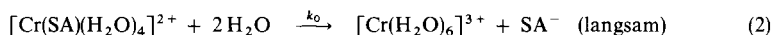
In dieser Mitteilung wird der Einfluß verschiedener Anionen auf die Säurehydrolyse des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations beschrieben. Neben den Oxyanionen Nitrat und Sulfat, die einen *cis*-Effekt ausüben können, wurden die Halogenid-Anionen Chlorid und Bromid verwendet, bei denen keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch *cis*-Labilisierung des Chelatliganden erwartet werden konnte.

## Ergebnisse und Diskussion

Die in einer vorausgehenden Mitteilung<sup>1)</sup> ausführlich beschriebene Säurehydrolyse des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations in perchlorsaure Lösung verläuft nach einer Reaktion pseudoerster Ordnung; für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp.}}$  wurde eine lineare Abhängigkeit von der Protonenkonzentration gefunden<sup>1)</sup> [Gl. (1)].

$$k_{\text{exp.}} = k_0 + k_1 \cdot K_1 \cdot [\text{H}^+] \quad (1)$$

Dieses Ergebnis wird durch zwei parallele Reaktionswege erklärt. In einem säureunabhängigen Schritt reagiert die Ausgangsverbindung direkt zum Endprodukt  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  [Gl. (2)], während beim säureabhängigen Schritt die Reaktion über den protonierten Komplex zum Endprodukt abläuft [Gl. (3)–(4)].



Bei der Säurehydrolyse in Gegenwart verschiedener Anionen treten isobestische Punkte bei  $\lambda = 358 \text{ nm}$  und  $\lambda = 311 \text{ nm}$  auf (vgl. auch Lit.<sup>1)</sup>). Die Abspaltung des Salicylaldehyds führt also in einem einzigen Schritt zum Endprodukt, ohne daß Zwischenverbindungen in meßbarer Konzentration auftreten. Wie Tab. 1 für drei ausgewählte Anionenkonzentrationen bei verschiedenen pH-Werten zeigt, nehmen die Werte für  $k_{\text{exp.}}$  mit der Konzentration der Anionen zu, wobei die Zunahme stark von der Art des zugesetzten Anions abhängt. Daß bei Zusatz des Hydrogensulfats das im Gleichgewicht vorhandene Sulfat-Anion als reaktives Teilchen zu betrachten ist, wird weiter unten erörtert.

Während man bei Zusatz von Bromid praktisch keine und bei Zugabe von Chlorid nur eine geringfügige Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit unter dem Einfluß der Oxyanionen Nitrat und Sulfat deutlich an. Bezieht man die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp.}}$  für die verschiedenen Anionen X bei  $[\text{HClO}_4] = 1$ ,  $[\text{X}] = 1$  und  $I = 3 \text{ mol/l}$  auf die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp.}}$  bei  $[\text{HClO}_4] = 1$ ,  $[\text{X}] = 0$  und  $I = 3 \text{ mol/l}$  ( $\text{NaClO}_4$ ), erhält man folgende Werte, die für die Beschleunigung durch Anionen gegenüber Perchlorat charakteristisch sind: 1.16 für  $\text{Br}^-$ , 2.38 für  $\text{Cl}^-$ , 33.4 für  $\text{NO}_3^-$  und 56.9 für  $\text{SO}_4^{2-}$  (für  $[\text{HSO}_4^-] = 1.5 \text{ mol/l}$ ).

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  pseudo-erster Ordnung für die Säurehydrolyse des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations in perchlorsaurer Lösung in Abhängigkeit vom Zusatz verschiedener Anionen ( $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $I = 3$ )

| $\text{HClO}_4$<br>[mol/l] | Konz. des<br>Anions<br>[mol/l] | Konz. an<br>Sulfat <sup>a)</sup><br>[mol/l] | $k_{\text{exp}} \cdot 10^5$ ( $\text{s}^{-1}$ ) für verschiedene Anionen <sup>c)</sup> |                             |                             |   |
|----------------------------|--------------------------------|---|--|-----------------------------|-----------------------------|---|
|                            |                                |   | $\text{Br}^-$  | $\text{Cl}^-$               | $\text{NO}_3^-$             | $\text{HSO}_4^-$ bzw.<br>$\text{SO}_4^{2-}$ |
| 0.5                        | 0                              | —   | $1.41 \pm 0.03^{\text{b)}}$  | $1.41 \pm 0.03^{\text{b)}}$ | $1.41 \pm 0.03^{\text{b)}}$ | $1.41 \pm 0.03^{\text{b)}}$                 |
|                            | 0.5                            | $2.70 \cdot 10^{-2}$                        | $1.50 \pm 0.03$  | $2.74 \pm 0.04$             | $41.1 \pm 0.1$              | $51.7 \pm 0.2$                              |
|                            | 1.0                            | $5.17 \cdot 10^{-2}$                        | $1.75 \pm 0.05$  | $3.72 \pm 0.02$             | $73.3 \pm 1.0$              | $102 \pm 1$                                 |
|                            | 1.5                            | $7.47 \cdot 10^{-2}$                        | $1.90 \pm 0.02$  | $4.57 \pm 0.04$             | $108 \pm 1$                 | $147 \pm 1$                                 |
| 1.0                        | 0                              | —   | $2.95 \pm 0.09^{\text{b)}}$  | $2.95 \pm 0.09^{\text{b)}}$ | $2.95 \pm 0.09^{\text{b)}}$ | $2.95 \pm 0.09^{\text{b)}}$                 |
|                            | 0.5                            | $1.44 \cdot 10^{-2}$                        | $2.92 \pm 0.07$  | $5.28 \pm 0.07$             | $55.3 \pm 0.2$              | $52.4 \pm 0.4$                              |
|                            | 1.0                            | —   | $3.43 \pm 0.05$  | $7.02 \pm 0.12$             | $98.5 \pm 0.5$              | —   |
|                            | 1.5                            | $4.21 \cdot 10^{-2}$                        | $3.66 \pm 0.06$  | $8.43 \pm 0.13$             | $133 \pm 1$                 | $130 \pm 2$                                 |
| 1.5                        | 0                              | —   | $4.00 \pm 0.07^{\text{b)}}$  | $4.00 \pm 0.07^{\text{b)}}$ | $4.00 \pm 0.07^{\text{b)}}$ | $4.00 \pm 0.07^{\text{b)}}$                 |
|                            | 0.5                            | $0.98 \cdot 10^{-2}$                        | $4.47 \pm 0.07$  | $6.87 \pm 0.05$             | $75.3 \pm 0.4$              | $54.6 \pm 0.6$                              |
|                            | 1.0                            | $1.94 \cdot 10^{-2}$                        | $4.88 \pm 0.02$  | $8.88 \pm 0.20$             | $134 \pm 1$                 | $99.3 \pm 0.8$                              |
|                            | 1.5                            | $2.90 \cdot 10^{-2}$                        | $5.38 \pm 0.08$  | $11.2 \pm 0.1$              | $181 \pm 1$                 | $139 \pm 1$                                 |

<sup>a)</sup> Die Werte für  $[\text{SO}_4^{2-}]$  wurden aus  $[\text{HSO}_4^-]$  über die auf  $I = 3$  bezogene Dissoziationskonstante<sup>11, 12)</sup> des  $\text{HSO}_4^-$ -Anions berechnet ( $K_1(\text{HSO}_4^-) = 3.01 \cdot 10^{-2}$  mol/l).

<sup>b)</sup> Dieser  $k_{\text{exp}}$ -Wert bezieht sich auf  $[\text{ClO}_4^-] = 3.0$  mol/l.

<sup>c)</sup> Neben den verschiedenen Anionen ist jeweils das Anion  $\text{ClO}_4^-$  aus  $\text{HClO}_4$  bzw.  $\text{NaClO}_4$  in den Konzentrationen anwesend, wie sie zur Erreichung von  $I = 3$  notwendig sind.

Abb. 1a zeigt eine Auftragung aller gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  gegen die jeweilige Anionenkonzentration. Man sieht speziell für  $\text{X}^- = \text{NO}_3^-$ , daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht linear mit der Konzentration zunimmt, sondern daß die Zunahme mit steigender Anionenkonzentration geringer wird. Alle Kurven gehen bei konstanter Protonenkonzentration durch einen gemeinsamen Achsenabschnitt  $k_{\text{exp}}^0$ , der die Reaktionsgeschwindigkeit ohne Zusatz fremder Anionen repräsentiert.

Bei der Diskussion des Anionen-Einflusses stellt sich die Frage, ob die Anionen in dem sauren Reaktionsmedium direkt mit der Ausgangsverbindung, dem  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kation, oder mit dem protonierten Kation<sup>1)</sup>  $[\text{Cr}(\text{SAH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{3+}$  reagieren. Deshalb wurde die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Säurekonzentrationen als Funktion der Anionenkonzentration gemessen. Abb. 1b zeigt für das Nitrat-Ion, daß bei Erhöhung der Protonenkonzentration neben der Veränderung des Achsenabschnittes auch eine Zunahme der Neigung der Kurven gefunden wird. Bei Sulfat und Chlorid wurde eine entsprechende Tendenz beobachtet. Dieser Befund spricht dafür, daß das Anion mit dem protonierten Komplexkation reagiert. Im Falle einer Reaktion mit der unprotonierten Ausgangsverbindung wäre lediglich eine Parallelverschiebung der einzelnen Kurven zu erwarten gewesen.

Bei der Säurehydrolyse des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations in Perchlorsäure wurde das  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation als Endprodukt nachgewiesen<sup>1)</sup>. Bei Zusatz von Hydrogensulfat

<sup>11)</sup> L. G. Sillén und A. E. Martell, Stability Constants of Metal-Ion Complexes, S. 134, Chem. Soc., London 1971.

<sup>12)</sup> V. M. Vdovenko, L. N. Lazarew und Y. S. Khvorostin, Zh. Neorg. Khim. **12**, 1152 (1967) [Chem. Abstr. **67**, 57690n (1967)].

bzw. Nitrat wurde jedoch festgestellt, daß sich nach Ablauf der Reaktion das Absorptionsmaximum, das für das  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation bei  $\lambda = 575 \text{ nm}$  erwartet wird, zu längeren Wellen hin verschoben hat. Für Hydrogensulfat wurde bei Reaktionsende ein Maximum bei  $\lambda = 586 \text{ nm}$  gemessen. Dies ist ein Hinweis darauf, daß in der Lösung ein Gleichgewicht (5) zwischen den Kationen  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$  ( $\lambda_{\text{max}} = 587 \text{ nm}^{13}$ ) existiert.

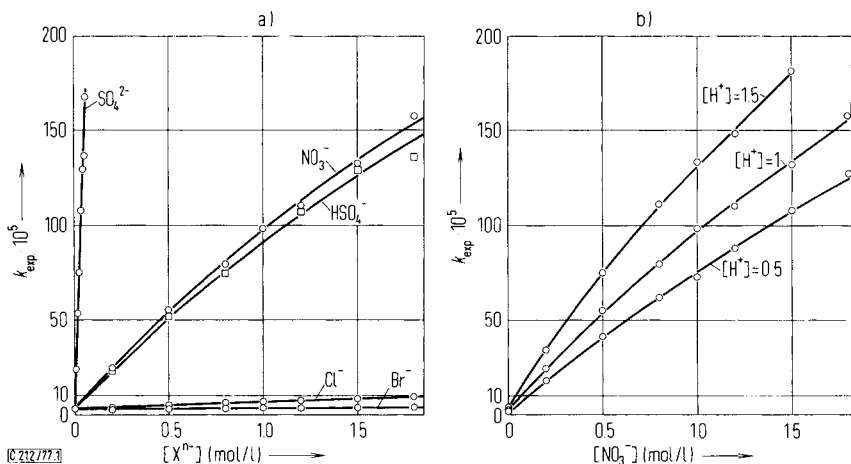
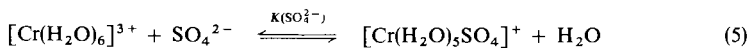


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  von der Konzentration an Anionen  $X^{n-}$  bei  $70^\circ\text{C}$  und  $I = 3 \text{ mol/l}$  (a: für  $X^{n-} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  bei  $[\text{HClO}_4] = 1 \text{ mol/l}$ ; b: für  $X^{n-} = \text{NO}_3^-$  bei verschiedenen Konzentrationen an  $\text{HClO}_4$ )

Wegen der geringen Konzentrationen wurden keine Versuche unternommen, die beiden Kationen durch Ionenaustausch zu trennen. Zur Bestätigung von Gleichgewicht (2) wurde jedoch die Anation des  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kations mit Sulfat unter den Bedingungen der Säurehydrolyse des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations untersucht. Dabei wurde nach Einstellung des Gleichgewichtes ebenfalls ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 586 \text{ nm}$  gefunden und für die Gleichgewichtskonstante  $K(\text{SO}_4^{2-})$  bei  $70^\circ\text{C}$  der Wert  $(60 \pm 8) \text{ l/mol}$  ermittelt (Lit. <sup>14</sup>) für  $71^\circ\text{C}$  und  $I = 1$ :  $K(\text{SO}_4^{2-}) = 671 \text{ l/mol}$ ). Zum Schluß der Reaktion liegen also etwa 70% als  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$  vor. Dieses Ergebnis sowie die Befunde, daß die Werte  $k_{\text{exp}}(\text{HSO}_4^-)$  mit steigender Säurekonzentration hinter denen für  $k_{\text{exp}}(\text{NO}_3^-)$  zurückbleiben (s. Tab. 1) und Auftragungen mit  $k_{\text{exp}}(\text{HSO}_4^-)$  entsprechend Abb. 2 keinen Sinn ergeben, machen deutlich, daß bei Zusatz des Anions  $\text{HSO}_4^-$  das im Gleichgewicht vorliegende Anion  $\text{SO}_4^{2-}$  die reaktive Spezies darstellt.

Das Maximum des  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3]^{2+}$ -Kations liegt bei  $581 \text{ nm}^{15}$ . Bei Zusatz von Nitrat wurde nur eine geringfügige Verschiebung des Absorptionsmaximums von  $575 \text{ nm}$

<sup>13</sup>) J. E. Finholt, R. W. Anderson, J. A. Fyfe und K. G. Coulton, *Inorg. Chem.* **4**, 43 (1965).

<sup>14</sup>) N. Fogel, J. M. J. Tai und J. Yarborough, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1145 (1962).

<sup>15</sup>) M. Ardon und N. Sutin, *Inorg. Chem.* **6**, 2268 (1967).

zu höheren Wellenlängen festgestellt. Dies erklärt sich aus dem kleinen Wert der Gleichgewichtskonstanten für die Anationsreaktion  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}_3]^{2+}$  von  $1.23 \cdot 10^{-2} \text{ l/mol}^{15}$ .

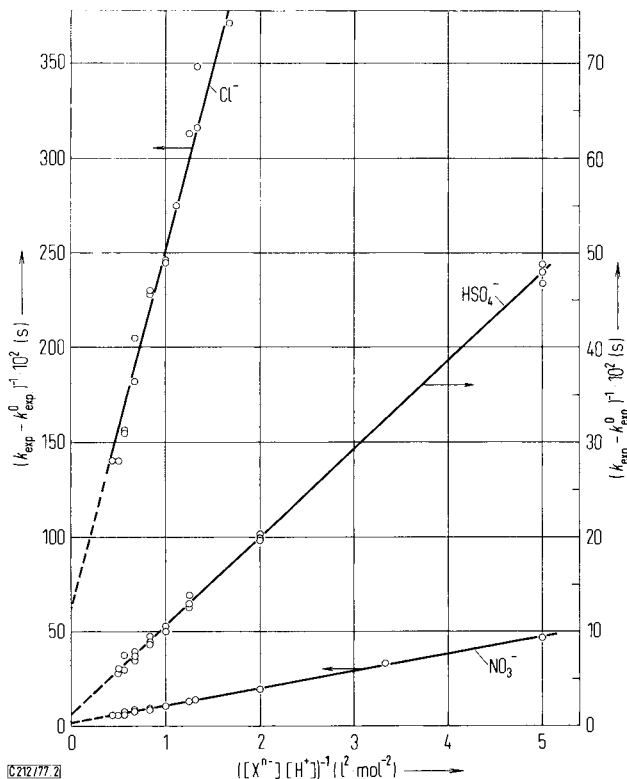
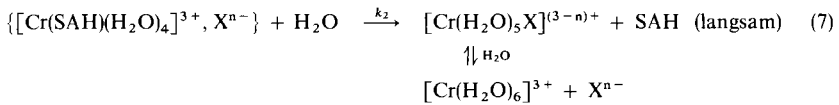
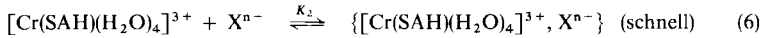


Abb. 2. Die Größe  $(k_{\text{exp}} - k_{\text{exp}}^0)^{-1}$  in Abhängigkeit von der Größe  $([\text{X}^{n-}] \cdot [\text{H}^+])^{-1}$  für  $\text{X}^{n-} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  und von der Größe  $[\text{HSO}_4^-]$  für  $\text{X}^{n-} = \text{HSO}_4^-$  (die rechte Ordinate gilt für  $\text{X}^{n-} = \text{HSO}_4^-$ )

Die unterschiedlichen Einflüsse der verschiedenen Anionen auf die Säurehydrolyse des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations bestätigen den *cis*-Effekt, den die Oxyanionen Nitrat und Sulfat bei der Substitution an Chrom(III)-Komplexen ausüben können. Der große Unterschied zwischen Nitrat und Sulfat (s. Abb. 1) kann dadurch erklärt werden, daß das Sulfat-Anion aufgrund seiner hohen negativen Ladung wesentlich besser in der Lage ist, mit dem protonierten Ausgangskomplex unter Ionenpaarbildung („outer-sphere“-Komplexbildung) zu reagieren als das einfach negativ geladene Nitrat-Anion.

Der säureunabhängige und der säurekatalysierte Reaktionsweg der Aquotisierung des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations wurde bereits in den Gl. (2)–(4) beschrieben. Für den anionenkatalysierten Schritt wird Reaktionsschema (6)–(7) vorgeschlagen.



Dabei wird angenommen, daß das protonierte Kation mit dem Anion  $\text{X}^{n-}$  ein Ionenpaar bildet (6). Das Ionenpaar reagiert in dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (7) zu den Endprodukten.

Aus dem Reaktionsschema (6)–(7) ergibt sich Beziehung (8) für  $k_{\text{exp}}$ .

$$k_{\text{exp.}} = \frac{k_0 + k_1 K_1 [\text{H}^+] + k_2 K_1 K_2 [\text{H}^+] \cdot [\text{X}^{n-}]}{1 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2 [\text{H}^+] \cdot [\text{X}^{n-}]} \quad (8)$$

Für  $[\text{X}^{n-}] = 0$  gilt nach Gleichung (8):

$$k_{\text{exp.}}([\text{X}^{n-}] \rightarrow 0) = \frac{k_0 + k_1 K_1 [\text{H}^+]}{1 + K_1 [\text{H}^+]} = k_{\text{exp.}}^0 \quad (9)$$

Diese Funktion zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Perchlorsäurekonzentration ohne Einfluß von Anionen (vgl. Achsenabschnitte der Abb. 1). Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Protonenkonzentration wurde im Bereich  $[\text{H}^+] = 0.1$  bis  $3$  mol/l mit Gl. (1) eine lineare Beziehung gefunden<sup>1)</sup>. Daraus kann gefolgert werden, daß die Gleichgewichtskonstante  $K_1$  einen sehr kleinen Wert hat und in dem untersuchten Konzentrationsbereich  $K_1 [\text{H}^+] \ll 1$ .

Damit reduziert sich Gleichung (9) auf die experimentell gefundene Gleichung (1).

Gleichung (8) beschreibt eine Funktion, die für sehr große Werte von  $[\text{X}^{n-}]$ , die in der Praxis nicht realisierbar sind, dem Sättigungswert  $k_{\text{exp.}} = k_2$  zustrebt. Die Tendenz dazu wird durch den nichtlinearen Verlauf der Kurven in Abb. 1 angezeigt.

Unter Berücksichtigung von Gleichung (9) und  $K_1 [\text{H}^+] \ll 1$  und unter Vernachlässigung des säureunabhängigen Schrittes  $k_0$ , der nur einen sehr geringen Beitrag zur Gesamtreaktion leistet<sup>1)</sup>, läßt sich Gleichung (8) zu der Geradengleichung (10) umformen.

$$\frac{1}{k_{\text{exp.}} - k_{\text{exp.}}^0} = \frac{1}{k_2 K_1 K_2 [\text{H}^+] [\text{X}^{n-}]} + \frac{1}{k_2} \quad (10)$$

Trägt man  $(k_{\text{exp.}} - k_{\text{exp.}}^0)^{-1}$  gegen  $([\text{H}^+][\text{X}^{n-}])^{-1}$  auf, ergeben sich für  $\text{X}^{n-} = \text{Cl}^-$  und  $\text{NO}_3^-$  Geraden (s. Abb. 2), die alle Meßpunkte unabhängig von der Protonenkonzentration beinhalten. Für  $\text{X}^{n-} = \text{HSO}_4^-$  ergeben sich jedoch für drei verschiedene Protonenkonzentrationen drei verschiedene Geraden. Trägt man dagegen  $(k_{\text{exp.}} - k_{\text{exp.}}^0)^{-1}$  gegen  $[\text{HSO}_4^-]^{-1}$  auf, ergibt sich ebenfalls eine einzige, von der Protonenkonzentration unabhängige Gerade (s. Abb. 2). Berücksichtigt man, daß  $\text{HSO}_4^-$  im Gleichgewicht mit  $\text{SO}_4^{2-}$  steht, ergibt sich unter Verwendung der Dissoziationskonstanten  $K_s$  Beziehung (11).

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{K_s} \quad (11)$$

Die Auftragung von  $(k_{\text{exp.}} - k_{\text{exp.}}^0)^{-1}$  gegen  $[\text{HSO}_4^-]^{-1}$  entspricht also einer Auftragung gegen  $([\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+])^{-1}$  und erfüllt damit die Bedingungen nach Gl. (10). Dies ist ein wesentliches Indiz dafür, daß nicht  $\text{HSO}_4^-$ , sondern  $\text{SO}_4^{2-}$  das reaktive Teilchen ist.

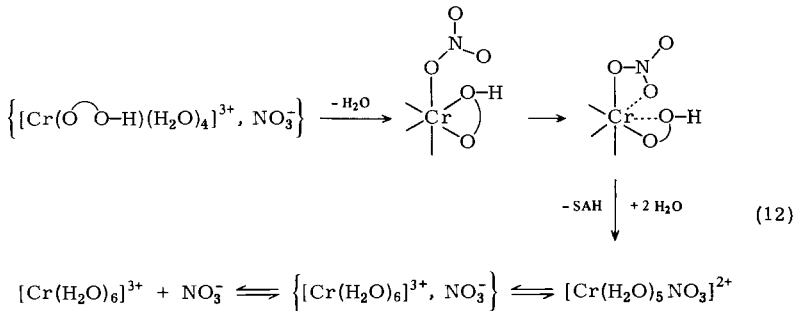
Aus den Achsenabschnitten der Geraden können die  $k_2$ -Werte berechnet werden. Die  $k_2$ -Werte für Sulfat und Nitrat sind deutlich höher als für Chlorid (s. Tab. 2). Dies bestätigt den labilisierenden *cis*-Effekt der Oxyanionen. Die Wirkungsweise kann entsprechend den Vorschlägen von *Choi* und *Carlyle*<sup>4)</sup> bzw. *Swaddle*<sup>5)</sup> so erklärt werden, daß das Anion einen Wasserliganden aus der Koordinationssphäre des Chroms verdrängt. Anschließend wird durch einen assoziativen Angriff der zweiten Koordinationsstelle des Oxyanions die in *cis*-Stellung dazu stehende Bindung des Salicylaldehydato-Liganden labilisiert (assoziativer Interchange-Mechanismus,  $I_a$ ). Damit wird der Austritt des Chelatliganden wesentlich erleichtert.

Tab. 2. Kinetische Parameter des durch Anionen katalysierten Schrittes der Säurehydrolyse des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations bei  $T = 70^\circ\text{C}$  ( $K_1$  = Gleichgewichtskonstante der Protonierung,  $K_2$  = Gleichgewichtskonstante der „outer-sphere“-Komplexbildung)

| Anion              | $k_2 \cdot 10^3 \text{ (s}^{-1}\text{)}$ | $K_1 K_2 \text{ (l}^2 \cdot \text{mol}^{-2}\text{)}$ | $K_{2(\text{rel.})}^{\text{a)}$ |
|--------------------|--|--|---------------------------------|
| $\text{SO}_4^{2-}$ | $7.93 \pm 3.97$                          | $4.65 \pm 2.33$                                      | 1                               |
| $\text{NO}_3^-$    | $6.26 \pm 1.99$                          | $0.18 \pm 0.06$                                      | 0.039                           |
| $\text{Cl}^-$      | $0.16 \pm 0.07$                          | $0.34 \pm 0.14$                                      | 0.073                           |

a) Bezugswert: Sulfat.

Das Reaktionsschema (12) beschreibt schematisch die einzelnen Schritte bei diesem Prozeß für das Nitrat-Anion ( $\text{O}=\text{O}-\text{H} \rightleftharpoons \text{SAH}$ ).



Aus den Steigungen der Geraden in Abb. 2 können Werte für die Produkte der Gleichgewichtskonstanten  $K_1 \cdot K_2$  ermittelt werden. Da die Konstante  $K_1$  für das Protonierungsgleichgewicht (3) als Anionen-unabhängig anzusehen ist, können die Verhältnisse der  $K_2$ -Werte berechnet werden. Tab. 2 ist zu entnehmen, daß der  $K_2$ -Wert für die Ionenpaarbildung mit Sulfat etwa um den Faktor 26 bzw. 14 höher ist als die Werte für Nitrat bzw. Chlorid. Dieses Ergebnis ist auf die stärkere Tendenz des zweifach negativ geladenen Sulfats zur Ionenpaarbildung zurückzuführen.

Daß das zur Einstellung der Ionenstärke  $I = 3$  verwendete Natriumperchlorat keinen meßbaren Anionen-Effekt bewirkt, geht indirekt aus Abb. 1 hervor. Bei der Messung

des Bromid-Effektes mußte die Konzentration an Perchlorat-Anionen bei  $\text{HClO}_4 = 1 \text{ mol/l}$  im Bereich 1.2–2.8 mol/l variiert werden, ohne daß neben der sehr kleinen beschleunigenden Wirkung der  $\text{Br}^-$ -Ionen ein Effekt sichtbar wurde. Bei den sehr schwachen Koordinationseigenschaften des  $\text{ClO}_4^-$ -Anions ist dies nicht unerwartet.

Die geringe Beschleunigung, die die Anionen  $\text{Br}^-$  und etwas stärker  $\text{Cl}^-$  hervorrufen, beruht möglicherweise darauf, daß durch Gleichgewichte vom Typ  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_3\text{X}]^+$  die Protonierung des Komplexes erleichtert wird.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Verband der Chemischen Industrie e. V.* für Unterstützung. Der Salicylaldehyd wurde freundlicherweise von der Fa. Bayer AG zur Verfügung gestellt.

## Experimenteller Teil

*Tetraaquamono(salicylaldehydato)chrom(III)-Kation:* Eine Stammlösung des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  Kations in 2 N  $\text{HClO}_4$  wurde durch das beschriebene<sup>11)</sup> Ionenaustauschverfahren aus den Aquotisationsprodukten von  $[\text{Cr}(\text{SA})_3]^{16)}$  hergestellt. Das Molverhältnis Cr/SA, das nach einer ebenfalls bereits beschriebenen Methode<sup>11)</sup> bestimmt wurde, betrug 1 : (0.97 ± 0.03). Die Stammlösung wurde bei 0°C aufbewahrt, wobei innerhalb von 4 Monaten keine meßbare Zersetzung des Komplexes auftrat.

*Hexaaquachrom(III)-perchlorat:*  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  wurde nach einem in Lit.<sup>17)</sup> beschriebenen Verfahren dargestellt.

*Pentaaquasulfatochrom(III)-Kation:* Das Kation  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$  wurde nach dem von *Finholt et al.*<sup>13)</sup> beschriebenen Verfahren aus einer Lösung von Chrom(VI)-oxid in verdünnter Perchlorsäure unter Einleiten von Schwefeldioxid hergestellt. Aus dem grünen Reaktionsgemisch wurde das Kation  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$  über den stark sauren Ionenaustauscher „Lewatit SP 1080“ (100–200 mesh ASTM) von den übrigen Reaktionsprodukten abgetrennt (Säulenhöhe: 30 cm; Durchmesser: 2 cm; Elutionsmittel: 2 N  $\text{HClO}_4$ ; Elutionsgeschwindigkeit: 4 ml/min). Die so erhaltene Lösung wurde bei 0°C aufbewahrt und zeigte während eines Zeitraumes von 4 Monaten keine meßbare Reaktion des  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$ -Kations zu  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . Das Molverhältnis Cr/ $\text{SO}_4$  betrug 1 : (1.04 ± 0.06).

UV/VIS (0.1 N  $\text{HClO}_4$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 418 (1.265), 587 nm (1.274); Lit.<sup>13)</sup>: 417 (1.274), 587 nm (1.279).

### Kinetische Messungen

Die Säurehydrolyse des  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -Kations wurde bei verschiedenen Säure- und Anionenkonzentrationen durchgeführt. Die Perchlorsäurekonzentration wurde im Bereich zwischen 0.5 N und 1.5 N variiert. Die Anionenkonzentration wurde durch Zugabe von Lösungen des entsprechenden Natriumsalzes auf Konzentrationen zwischen 0.2 M und 2.0 M eingestellt. Die eingesetzten Anionen waren Bromid, Chlorid, Nitrat und Hydrogensulfat. Die Gesamtionenstärke wurde durch Zusatz von Natriumperchlorat konstant gehalten ( $I = 3$ ). Die Komplexkonzentration lag bei allen Versuchen zwischen  $5 \cdot 10^{-5}$  und  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l.

Die Anationsreaktion von  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  zu  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SO}_4]^+$  wurde unter Zusatz von Natriumhydrogensulfat bei konstanter Ionenstärke ( $I = 3$ ) in perchlorsaurem Lösung durchgeführt. Die Konzentration des Ausgangskomplexes lag zwischen  $5.5 \cdot 10^{-3}$  und  $1.16 \cdot 10^{-2}$  mol/l.

Alle Reaktionen wurden spektrophotometrisch mit dem Spektralphotometer DMR-22 der Fa. Zeiss gemessen. Dabei wurde die zeitliche Änderung der Extinktion kontinuierlich in einer auf 70°C thermostatisierten Küvette verfolgt.

<sup>16)</sup> G. Lang, H. Elias und W. Kirchner, Chem. Ber. **109**, 2691 (1976).

<sup>17)</sup> J. P. Hunt und R. A. Plane, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5960 (1970).