

100° C). Für jede Messung wurden zwischen 1 mg und 9 mg der Aminosäure bzw. des Peptides auf einer BUNGE-Mikrowaage eingewogen.

*Lösungen.* Die Konzentration der Lösungen wurde immer so gewählt, dass die Extinktion in den optimalen Bereich von 0,4–1,8<sup>26</sup>) zu liegen kam. – Zur Herstellung der Gemische von DMF und 0,2N HCl (1:1) wurden aus Vollpipetten nacheinander gleiche Mengen beider Lösungsmittel zur Substanz gegeben. Als Gesamtvolumen wurde immer der doppelte Pipetteninhalt angenommen. – Das reine (Vergleichs-)Lösungsmittelgemisch und die Lösungen wurden immer gleichzeitig hergestellt. In keinem Falle waren die Lösungen im Zeitpunkt der Messung älter als 2 Std. Aminosäuren wurden erst in HCl gelöst und dann mit DMF verdünnt. Peptidderivate wurden in umgekehrter Reihenfolge gelöst. Alle beschriebenen Substanzen lösten sich ausgezeichnet auf diese Art.

Der CIBA AG. in Basel verdanke ich Beihilfe bei der Beschaffung von Materialien und die Möglichkeit, am CARY-Instrument orientierende Messungen ausführen zu lassen (Dr. H. HÜRZELER).

#### SUMMARY

A spectrochemical method for the assay of  $\omega$ -nitroarginine in synthetic peptides is described. It is based on the strong difference in absorption of the nitroarginyl residue in the two solvents dimethylformamide (DMF)/0,2N HCl (1:1;  $v/v$ ) and anhydrous trifluoroacetic acid (TFA). The difference is greatest for nitroarginine and smallest for tryptophan and tyrosine, and most easily measured between the points 271.6  $m\mu$  (DMF/0,2N HCl) and 267.6  $m\mu$  (TFA).

Organisch-Chemisches Institut  
der Universität Zürich

### 168. Rhodo- und Erythro-Salze des Chroms(III) Ionengewichte, Acidität und Basizität, Lichtabsorption und die Kinetik der Umwandlung von G. Schwarzenbach und B. Magyar

(19. V. 62)

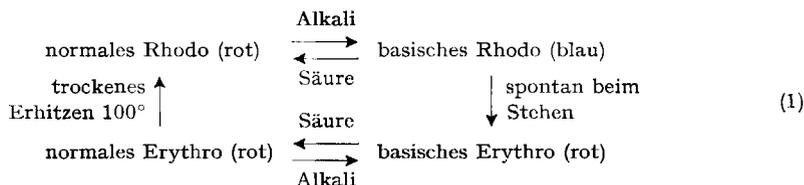
Chrom(III)-Komplexe stellt man häufig durch Zugabe des betreffenden Liganden zu einer Lösung von Chrom(II)-Salz und nachherige Oxydation her. Die Komplexbildung des Ions  $\text{Cr}^{2+}$  findet dabei momentan statt und die Oxydation verwandelt dann den labilen Cr II- in den inerten Cr III-Komplex, bei dem der Ersatz eines Liganden durch einen andern nur noch unter Aufwendung einer gewissen Aktivierungsenergie möglich ist. So kann man auch das gelbe Kation  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  erzeugen, indem man die mit  $\text{NH}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzte Lösung von Chrom(II)-chlorid stehen lässt, wobei sich das Metall unter Wasserstoffentwicklung oxydiert. Andere Komplexe entstehen aber, wenn mit Luft oxydiert wird, nämlich die 1882 von JÖRGENSEN<sup>1)</sup> beschriebenen, leuchtend roten Rhodo- und Erythro-Salze.

Zur Herstellung des normalen Rhodochlorides:  $\{[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O}\}$  fügt man eine mit metallischem Zink reduzierte, saure Lösung von  $\{\text{CrCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}\}$  zu konzentriertem Ammoniak, das vorher mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  gesättigt worden ist, und leitet Luft

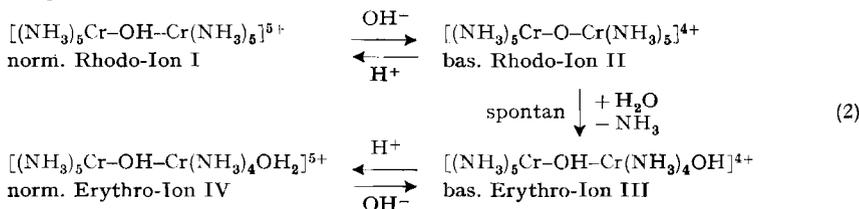
<sup>1)</sup> S. M. JÖRGENSEN, J. prakt. Chem. [2] 25, 321, 398 (1882).

ein, wobei aus der blauen Lösung langsam rote Kristalle auszufallen beginnen. Das Salz enthält auf zwei Chrom 5 ionogene  $\text{Cl}^-$ , die schon JÖRGENSEN durch  $5\text{Br}^-$ ,  $5\text{J}^-$ ,  $5\text{NO}_3^-$ ,  $5/2\text{SO}_4^{2-}$ ,  $5/2\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$  und  $5/2\text{PtCl}_6^{2-}$  ersetzen konnte. Pro Chromatom sind also  $2^{1/2}$  einwertige Gegenionen vorhanden, was zu der Formulierung als binucleares Teilchen führte. Es war aber schwierig, den chemischen Eigenschaften des Komplexes formelmässige Rechnung zu tragen:

Macht man nämlich die roten Lösungen des normalen Rhodosalzes alkalisch, so schlägt die Farbe in ein tiefes Blau um, und durch Zusatz von Alkohol kann man nun ein blaues Salz ausfällen, das als basisches Rhodosalz bezeichnet wird. Es handelt sich um eine sehr instabile Verbindung, denn deren blaue Lösungen werden bei kurzem Stehen wieder rot, und wenn man jetzt wieder ansäuert, so erhält man ein neues rotes Salz, welches von JÖRGENSEN den Namen normales Erythrosalz erhielt und von dem er glaubte, es sei mit dem normalen Rhodosalz isomer. Auch das *n*-Erythro-Ion kann man mit Alkali neutralisieren, wobei aber diesmal kein Farbenumschlag auftritt. Nach JÖRGENSEN soll man es durch trockenes Erhitzen auf  $100^\circ$  wieder in das normale Rhodosalz zurückverwandeln können:



Auch WERNER<sup>2)</sup> formulierte die Rhodo- und Erythro-Salze binuclear mit dem Sauerstoff der OH-Gruppe zwischen den beiden Chromatomen, doch sind seine zur Deutung der Erscheinungen (1) vorgeschlagenen Strukturen nach den heutigen Valenzvorstellungen nicht mehr annehmbar. Deshalb nahm JENSEN<sup>3)</sup> an, dass nur die beiden Rhodo-Verbindungen  $\mu$ -Hydroxo- bzw.  $\mu$ -Oxo-Komplexe seien, während er für die beiden Erythrosalze eine  $\text{NH}_2$ -Brücke zwischen den beiden Chromatomen ( $\mu$ -Aminokomplexe) postulierte. Vor wenigen Jahren wurde dann aber von WILMARTH<sup>4)</sup> und Mitarbeitern entdeckt, dass Rhodo- und Erythro-Salze gar nicht dieselbe Zusammensetzung besitzen. Nur die ersteren enthalten  $5\text{NH}_3$  pro Cr, die Erythrosalze aber nur deren  $4^{1/2}$ , so dass es unmöglich ist, diese beim trockenen Erhitzen wieder in die Rhodosalze zurückzuverwandeln. Mit diesen neuen Befunden konnten nun alle Erscheinungen gedeutet werden. Für die Vorgänge (1) erhält man folgende Formulierung:



<sup>2)</sup> A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie, 5. Aufl., S. 273/74.

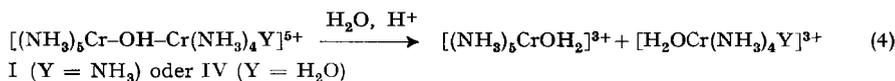
<sup>3)</sup> K. JENSEN, Z. anorg. allg. Chem. 232, 257 (1937).

<sup>4)</sup> W. K. WILMARTH, H. GRAF, S. T. GUSTIN, J. Amer. chem. Soc. 78, 2683 (1956).

Die von WILMARTH gefundene neue Zusammensetzung der Erythrosalze ist kürzlich von LINHARD & WEIGEL<sup>5)</sup> durch zahlreiche Analysendaten bestätigt worden. Diese Autoren zeigten ferner, dass die Wassermolekel am einen der beiden Chromatome des *n*-Erythro-Ions leicht durch gewisse Anionen ( $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, SCN^-, NO_2^-$ ) ersetzt werden kann:



Das ist insofern eine Stütze für die Struktur IV, als ganz allgemein bei Aquoamminokomplexen des Chroms(III) unter analogen Bedingungen  $H_2O$  durch die erwähnten anderen Liganden  $X^-$  ersetzbar ist. Eine weitere Stütze für die in (2) gegebenen Strukturen für die Ionen der *n*-Rhodo- und *n*-Erythro-Salze fanden LINHARD & WEIGEL in deren nahezu quantitativen Hydrolyse in stark saurer Lösung, die zu zwei Molen  $[Cr(NH_3)_5OH_2]^{3+}$ , bzw. einem äquimolaren Gemisch von  $[Cr(NH_3)_5OH_2]^{3+}$  und  $[Cr(NH_3)_4(OH_2)_2]^{3+}$  führt, wie es die Formeln I und IV verlangen:



Die von ihm neu aufgefundenen Komplexe V, VI und VII nennt LINHARD Acido-Erythrokompexe (Fluoro-, Chloro-, Bromo-, Rhodano-Erythro-Ionen). Diese Nomenklatur, wonach die Rhodosalze 10 und die Erythrosalze nur 9 Ammoniakmolekeln pro Komplex-Ion enthalten, soll übernommen werden.

Die Arbeiten, über die wir hier berichten, wurden im Hinblick auf folgende Fragen in Angriff genommen:

1. Die Strukturen I bis VII sind insofern eigenartig, als zwei Metallatome durch eine einzige HO-Brücke zusammengehalten werden. Damit nehmen die Rhodo- und Erythro-Komplexe eine Sonderstellung unter den Polynuclearen ein, und wir erachteten es deshalb als wünschenswert, mit kryoskopischen Messungen endgültig zu beweisen, dass es sich wirklich um binucleare Kationen handelt.

2. Nach dem ersten Schritt der Reaktionen (2) kann die  $\mu$ -Hydroxobrücke des Rhodo-Ions I deprotoniert werden. Es ist von Interesse, etwas über die Acidität solcher Hydroxylgruppen in Brückenstellung zu erfahren. LINHARD erwähnt die pH-Werte der 0,1M Lösungen der Komplexsalze, und nach diesen Angaben sollten die Halogeno-Erythro-Ionen viel stärkere Säuren sein als das Rhodo-Ion. Andererseits haben wir beobachtet, dass das Rot der Lösungen der Halogeno-Erythrosalze erst mit Alkalihydroxid nach Blau umschlägt, während Lösungen des Rhodo-Ions schon mit Ammoniak blau werden. Überhaupt scheint dieser Farbumschlag bei den Halogeno-Erythro-Ionen noch nicht beobachtet worden sein. Das entstehende Blau ist viel instabiler als beim Rhodo-Ion, indem es schon nach wenigen Sekunden wieder in Rot zurückwechselt. Wegen der Unbeständigkeit der deprotonierten Komplexe erfordert die Bestimmung ihrer Aciditätskonstanten eine besondere Technik und bedeutete eine ideale Aufgabe für unsere Strömungsapparatur.

<sup>5)</sup> M. LINHARD & M. WEIGEL, Z. anorg. allg. Chem. 299, 15 (1959).

3. Man weiss, dass das deprotonierte Rhodo-Ion eine ganz eigenartige Lichtabsorption besitzt<sup>6)</sup>, doch war es wegen seiner Unbeständigkeit bisher nicht möglich gewesen, ein einwandfreies Absorptionsspektrum aufzunehmen. Auch zur Lösung dieser Frage hat die Strömungsapparatur gute Dienste geleistet. Sie ermöglichte es, auch die Spektren der noch viel unbeständigeren deprotonierten Halogeno-Erythro-Ionen zu erhalten.

4. Nach (2) verliert das basische Rhodo-Ion spontan einen  $\text{NH}_3$ -Liganden. Da, wie oben erwähnt, auch die Halogeno-Erythro-Ionen mit Alkali ein Proton verlieren und die dabei entstehende blaue Farbe dann ebenfalls spontan nach Rot zurückwechselt, erfolgt bei ihnen eine analoge Reaktion. Wie wir hier zeigen werden, handelt es sich dabei um den Ersatz von Halogen durch  $\text{OH}^-$ , so dass als Reaktionsprodukt wie beim Rhodo-Ion das Hydroxo-Erythro-Ion entsteht. Mit Hilfe der Strömungsapparatur gelang es auch, die Geschwindigkeit all dieser Reaktionen zu messen und diese kinetischen Daten führten zu Aussagen über deren Mechanismus.

#### A. Kryoskopische Messungen

Auf die binucleare 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 wässriger Lösungen zum Ziel führen kann, da die komplexen Kationen sehr hoch geladen sind, so dass der Hauptteil der Schmelzpunktsdepression  $\Delta T$  von den Gegenionen herrührt und einigermassen ideales Verhalten der Lösungen der Salze erst bei Konzentrationen unterhalb  $10^{-4}\text{M}$  zu erwarten ist. Die Salzkryoskopie liefert aber eine Möglichkeit zur Bestimmung der Gewichte der Komplex-Ionen<sup>7)</sup>. Wenn schmelzendes GLAUBER-Salz als Lösungsmittel verwendet wird, so sind bei Verwendung der Sulfate der Rhodo- und Erythro-Komplexe nur die Komplex-Ionen kryoskopisch wirksam, und zudem ändert sich die relative Depression  $\Delta T/c$  gemäss Gleichung (5) nur wenig und linear mit deren molarer Konzentration  $c$ , so dass man ohne Mühe auf unendliche Verdünnung ( $c = 0$ ) extrapolieren kann:

$$\Delta T/c = K_0 + a \cdot c. \quad (5)$$

In (5) bedeutet  $\Delta T$  die Erniedrigung der Temperatur des Umwandlungspunktes: Schmelzsuspension  $\rightleftharpoons$  GLAUBER-Salz, gegenüber reinem  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  und  $c$  die Summe der molaren Konzentrationen aller Teilchen in der Schmelze, die nicht  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  sind.

In der Tabelle 1 sind die mit dem Hydroxo-Erythro-Sulfat  $[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_9](\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  erhaltenen Depressionen  $\Delta T$  registriert.  $G$  bedeutet die jeweilige Einwaage in mg Komplexsalz. Diese Menge wurde mit 5 ml Wasser versetzt, dann wurden 4,3 g fein pulverisiertes Anhydrid  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zugegeben und das Gemenge bei  $33^\circ$  equilibriert. Es soll dabei das Komplexsalz völlig in Lösung gehen, vom Anhydrid aber ein Teil ungelöst zurückbleiben. In der zweiten Kolonne von

<sup>6)</sup> C. E. SCHÄFFER, J. inorg. nuclear Chemistry 8, 149 (1958).

Tabelle 1 ist die Chromkonzentration der dabei entstehenden GLAUBER-Salzschnmelze in Gramm-  
atomen pro kg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O angegeben. Diese Grösse berechnet sich nach (6):

$$m = 0,559 \cdot \frac{G \cdot (\%)}{100 \cdot 5 \cdot A} \text{ Grammatome/kg.} \quad (6)$$

Das Zeichen (%) bedeutet den am Kopf der Tabelle vermerkten Chromgehalt des eingewogenen Salzes in Prozenten und *A* das Atomgewicht des Chroms (= 52,01), so dass man für die Chromkonzentration der mit den 5 ml Wasser zunächst erhaltenen rein wässrigen Lösung den Ausdruck  $G \cdot (\%)/100 \cdot 5 \cdot A$  bekommt. Beim Sättigen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entstehen aus 180 g Wasser 322 g Decahydratschnmelze. Deshalb muss die Konzentration in Wasser mit dem Verhältnis dieser beiden Zahlen, 0,559 multipliziert werden, um die Molalität pro kg GLAUBER-Salz zu erhalten. Wie von uns  $\Delta T$  ermittelt wird, ist früher eingehend beschrieben worden<sup>7)</sup>.

Tabelle 1. *Salzkryoskopie von Hydroxo-Erythro-Sulfat. Chromgehalt = 18,65%*

G(mg)	<i>m</i>	$\Delta T$	$\Delta T/m$
54,6	0,022	0,037°	1,69°
91,0	0,036	0,064°	1,76°
128,3	0,051	0,089°	1,74°
136,1	0,055	0,103°	1,86°
162,4	0,065	0,128°	1,96°
200,0	0,080	0,140°	1,74°
200,6	0,080	0,139°	1,73°
274,3	0,110	0,207°	1,88°
360,5	0,145	0,268°	1,85°
			$(\Delta T/m)_0 = 1,70^\circ$

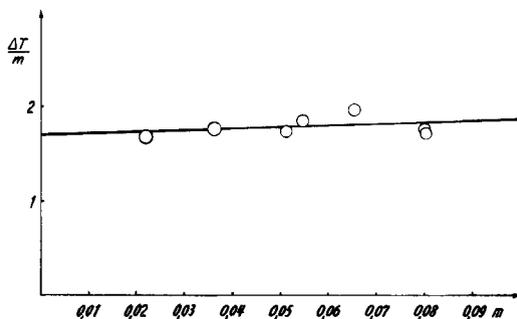


Fig. 1. *Depression  $\Delta T$  des Umwandelungspunktes von GLAUBER-Salz durch Hydroxo-Erythrochrom(III)-sulfat*  
*m = Grammatome/kg*

Fig. 1 zeigt die Messwerte in graphischer Darstellung, mit der man durch Extrapolieren auf  $m = 0$  findet:  $(\Delta T/m)_0 = 1,70^\circ$ . Dieser Endwert muss nach (5) mit *Ko* identisch sein, wenn die Chromkonzentration mit der Konzentration der Komplexe-  
Ionen identisch ist ( $m = c$ ), wenn also der Komplex mononuclear ist. Bei einem binu-  
clearen Komplex bekommen wir  $1/2 Ko$  und allgemein:

$$(\Delta T/m)_0 = (1/n) \cdot Ko, \quad (7)$$

wobei *n* die Zahl der Chromatome pro Komplex-Ion bedeutet.

<sup>7)</sup> G. SCHWARZENBACH & G. PARISSAKIS, *Helv. 41*, 2042, 2042, 2426 (1958); hier weitere Literatur.

Es herrscht immer noch eine kleine Unsicherheit in bezug auf den Zahlenwert für die molare Depression  $K_o$  bei der GLAUBER-Salzkryoskopie. Aus der Enthalpieänderung der Phasenumwandlung berechnet sich  $K_o = 3,16^\circ$ . Fast alle experimentellen Messungen haben aber etwas grössere Depressionen geliefert<sup>8)</sup>, entsprechend  $K_o$ -Werten zwischen  $3,2$  und  $3,6^\circ$ . Nur bei höheren Kondensationsgraden überträgt sich diese Unsicherheit jedoch auf das mit (7) zu berechnende  $n$ , da  $n$  natürlich eine ganze Zahl sein muss. Der beim Hydroxo-Erythro-Sulfat experimentell gefundene Wert für  $(\Delta T/m)_0 = 1,70$  zeigt, dass  $n = 2$  ist, da bei  $n = 1$  die relative Depression mindestens  $3,2^\circ$  sein müsste und sie bei  $n = 3$  nicht grösser als  $1,2$  sein könnte. Ebenso zeigen die kryoskopischen Messungen am Rhodo-Sulfat und drei weiteren Erythro-Sulfaten, deren Daten in Tabelle 2 zusammengestellt sind<sup>9)</sup>, dass alle diese Komplexe mit Sicherheit binuclear sind.

Tabelle 2. *Kryoskopie in GLAUBER-Salz*

Komplexsalz	Zusammensetzung	$(\Delta T/m)_0$
<i>n</i> -Rhodo-Sulfat	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_{10}]_2(\text{SO}_4)_5, 2\text{H}_2\text{O}$	1,94
Aquo-Erythro-Sulfat	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{OH}_2]_2(\text{SO}_4)_5, 2\text{H}_2\text{O}$	1,84
Hydroxo-Erythro-Sulfat	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{OH}](\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$	1,70
Rhodano-Erythro-Sulfat	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{SCN}](\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	1,84
Fluoro-Erythro-Sulfat	$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9](\text{FSO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	1,8

Der beim Aquo-Erythro-Sulfat erhaltene erhöhte Zahlenwert für  $\Delta T/m$  wird wenigstens teilweise durch die hohe Acidität dieses Komplexes erzeugt, indem merkliche Mengen von Wasserstoff-Ionen abgespalten werden, was die Konzentration der Fremdteilchen in der Schmelze erhöht.

Beim *n*-Rhodo- und Rhodano-Erythro-Sulfat rühren die etwas zu hohen Depressionen sicherlich teilweise von Verunreinigungen her. Beide Salze müssen aus recht starker Schwefelsäure ausgefällt werden, die beim Auswaschen nicht völlig zu entfernen ist. Auch lässt sich ein kleiner Gehalt an Aquo-Erythro-Ion, dem gemeinsamen Hydrolyseprodukt der Rhodo- und Halogeno-Erythrosalze, kaum vermeiden, und dieses liefert, wie erwähnt, als starker Protonendonator Wasserstoff-Ionen. Die mit diesen Sulfaten gefundenen etwas hohen Depressionen sind also nicht verwunderlich.

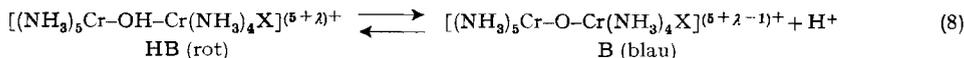
### B. Strömungsapparaturen

Wie in der Einleitung erwähnt, werden die Lösungen des *n*-Rhodo-Ions und diejenigen der Halogeno-Erythro-Ionen beim Zugeben von Alkalihydroxid an der  $\mu$ -Hydroxobrücke deprotoniert, was mit einem Farbwechsel von Rot nach Blau verbunden ist. Das Hydroxo-Erythro-Ion und das Aquo-Erythro-Ion (das ja einfach die protonierte Form des Hydroxo-Erythro-Ions ist) zeigen diesen Farbwechsel nicht, so

<sup>8)</sup> Für eine thermodynamische Diskussion dieser Frage s. R. S. TOBIAS, J. inorg. nuclear Chemistry 19, 348 (1961).

<sup>9)</sup> Die numerischen Werte für  $\Delta T/m$  der zahlreichen Einzelmessungen sind in der Dissertation B. MAGYAR tabellarisiert.

dass der Ligand X in der Reaktion (8)  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{F}^-$  bedeuten kann, mit der Ladung  $\lambda = 0$  oder  $\lambda = -1$ :



Im Folgenden sollen die Teilchen dieses Säure-Basen-Paares mit protonierter oder deprotonierter Sauerstoffbrücke als HB und B bezeichnet werden. Wegen der Unbeständigkeit von B kann das Gleichgewicht (8) und das Absorptionsspektrum von B nur mit besonderen Hilfsmitteln untersucht werden. Das Verschwinden von B, als dessen Hydrolyseprodukt stets  $[(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]^{4+}$  entsteht, kann man leicht am Zurückwechseln der Farbe der alkalisch gemachten Lösungen von Blau nach Rot beobachten. Wie im Abschnitt F gezeigt wird, handelt es sich um eine Reaktion erster Ordnung, die beim Rhodo-Ion und Fluoro-Erythro-Ion eine Halbwertszeit von etwa einer Minute, beim Rhodano-Erythro-Ion und Chloro-Erythro-Ion aber nur eine solche von 1–2 Sekunden aufweist.

Für die Untersuchung des Gleichgewichtes (8) sind deshalb Strömungsapparaturen verwendet worden, die es erlaubten, die Lösungen von HB und NaOH sehr rasch zu mischen und den pH-Wert oder die optische Dichte der Mischung zu messen, nachdem diese erst ein Alter von einem Bruchteil einer Sekunde erreicht hatte. Die mit einer Glaselektrode ausgerüstete Apparatur ist früher eingehend beschrieben

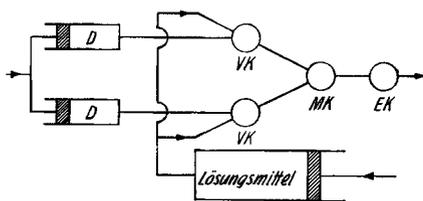


Fig. 2. Schema der Strömungsapparatur mit Glaselektrode

D: Druckgefässe; VK: Verdünnungskammern; MK: Mischkammer; EK: Elektrodenkammer

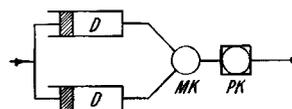


Fig. 3. Schema der Strömungsapparatur mit Photometerküvette PK

worden<sup>10)</sup> und ist in Fig. 2 nochmals schematisch dargestellt: D sind Druckgefässe von 100 ml Inhalt, aus denen die Lösungen von HB und NaOH durch gleichzeitiges Einschieben der angedeuteten Kolben mit einer Geschwindigkeit von etwa 25 ml/min ausgepresst werden. In den Verdünnungskammern VK werden diese Lösungen auf etwa das 20fache Volumen gebracht, so dass der Mischkammer MK zwei Lösungsströme von je etwa 500 ml/min zufließen, die dort rasch gemischt werden und dann in die Elektrodenkammer EK gelangen. Zwischen dem Moment des Mischens und der pH-Messung verstreichen dabei etwa 0,01 s.

Für die optischen Messungen wurde die Elektrodenkammer durch die Photometerküvette PK eines Spektralphotometers ersetzt. Da die Chromkomplexe recht kleine Extinktionskoeffizienten besitzen und die Rhodo- und Erythro-Salze nur mässig löslich sind, durften die Lösungen nicht zu stark verdünnt werden, um in der Küvette

<sup>10)</sup> J. MEIER & G. SCHWARZENBACH, *Helv.* 40, 907 (1957).

PK noch eine für die exakte Messung genügende optische Dichte zu erhalten. Deshalb wurden die Verdünnungskammern entsprechend dem Schema der Fig. 3 umgangen. Das hatte eine starke Verminderung der Strömungsgeschwindigkeit in der Mischkammer MK zur Folge und deshalb verfloßen zwischen dem Moment des Mischens und demjenigen, bei dem die Flüssigkeit den Lichtstrahl in der Küvette passierte, etwa 0,1 s. Immerhin ist das nur etwa 1/10 der Halbwertszeit der Hydrolysereaktion des deprotonierten Chloro-Erythro-Ions, also desjenigen der untersuchten Komplexe, der die schnellste Umwandlung erleidet. Im Zeitpunkt der optischen Messung war also der deprotonierte Komplex höchstens zu wenigen Prozenten zerfallen, was sich kaum störend auswirkte.

Zylinder, Kolben und Druckgefäße waren bei der für optische Messungen ausgerüsteten Apparatur dieselben, welche schon in der Arbeit des Zitates<sup>10)</sup> beschrieben wurden. Mischkammer und Photometerküvette sind in Fig. 4 abgebildet. Erstere besteht aus einer Bohrung von 2 mm Durchmesser in einem Perspexblock, der die Lösungen aus den Druckgefäßen D durch vier tangential angeordnete Bohrungen von 0,8 mm Durchmesser zugeführt wurden. Die Länge des Mischrohres beträgt 3 mm. An seinem obern Ende ist die Quarzküvette mit rechteckigem Querschnitt  $2 \times 2,5$  mm aufgesetzt. Sie sitzt in einem Perspexrahmen, in welchem auch eine leicht herausnehmbare Vergleichsküvette gleichen Querschnitts untergebracht und der auf dem Block der Mischkammer aufgeschraubt ist. Die Dichtung der Küvette mit der strömenden Lösung erfolgt durch Gummiplättchen. Zu- und Abführung der strömenden Lösung erfolgt durch flexible

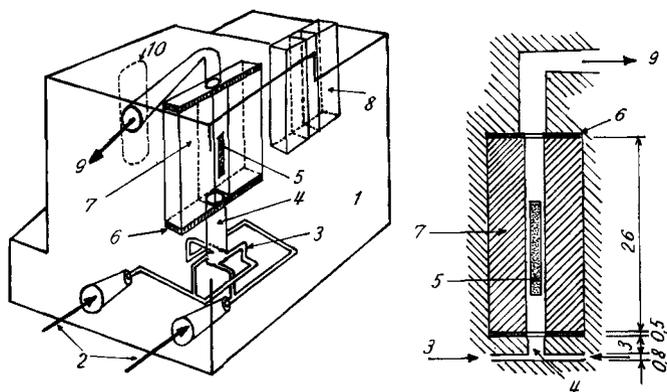


Fig. 4. Mischkammer und Photometerküvette; rechts Querschnitt senkrecht zum Strahlengang

1: Perspexblock; 2 und 9: Normalschliffe für Zu- und Abführung der Lösungen; 3: Tangentiale Zuführungen zum Mischrohr 4 ( $\varnothing = 2$  mm); 5: Spaltförmiges Lichtbündel; 6: Gummidichtung; 7: Messküvette aus Quarz; 8: Vergleichsküvette; 10: Hintere Fensteröffnung für Strahlengang

Schläuche, über Glasstücke, welche mit Normalschliffen in den Perspexblöcken sitzen. Der Mischblock mit dem Halter der beiden Küvetten (für die strömende Messlösung und die ruhende Vergleichslösung) wurde auf dem Schlitten des Küvettengehäuses vom Spektralphotometer UNICAM SP 500 derart montiert, dass die eine oder andere der beiden Küvetten durch eine einfache Handbewegung in den Strahlengang gerückt werden konnte. Das Licht passiert dabei die Schmalseite der Küvette, entsprechend einer Schichtdicke von  $d = 0,2$  cm. Dabei wurde das «SP 580 Microcell Attachment, UNICAM» verwendet, bei dem der Brennpunkt des Lichtstrahles in das Innere der Küvette zu liegen kommt. Die Verwendung von Küvetten möglichst kleinen Querschnittes war natürlich erwünscht, um möglichst grosse Strömungsgeschwindigkeiten zu bekommen. Auch ist es günstig, wenn im Innern der Küvette Turbulenz herrscht, damit kleinere Strömungsgeschwindigkeiten entlang der Wände und in den Ecken vermieden werden, was Flüssigkeitsanteilen mit längerer Verweilzeit und damit höheren Alters entsprechen würde.

### C. Die Acidität der Rhodo- und Erythro-Ionen

Logarithmieren der Massenwirkungsgleichung der Reaktion (8) liefert Gleichung (9), die besagt, dass man sowohl den Protonierungsgrad  $p$  der Partikel B als auch den pH-Wert der betreffenden Gleichgewichtslösung kennen muss, um  $pK$  berechnen zu können:

$$pK = pH + \log \frac{[HB]}{[B]} = pH + \log \frac{p}{1-p} \quad (9)$$

Führt man die Bestimmung potentiometrisch aus, so neutralisiert man die Säure HB (Konzentration  $c = [B]_0$ ) teilweise mit Alkalihydroxid, misst den pH-Wert und berechnet  $p$  aus dem Neutralisationsgrad ( $a$  Mole Hydroxid pro Mol Säure):

$$p = 1 - a + \frac{[OH] - [H]}{c} \quad (10)$$

Diese potentiometrische Methode führte bei den Komplex-Ionen I, IV und VII ohne Schwierigkeiten zum Ziel. Das Fluoro- und Chloro-Erythro-Ion V und VI sind aber so schwache Säuren, dass  $p$  nach (10) nicht mit genügender Genauigkeit erhältlich ist. Bei diesen beiden Komplexen wurde  $p$  deshalb optisch bestimmt, was man deshalb machen kann, weil HB und B ganz verschiedene Absorptionsspektren besitzen.

1. *Aquo-Erythro-Ion*. Das eine der Druckgefässe D (Fig. 2) enthielt das Aquo-Erythrochlorid:  $[Cr_2OH(NH_3)_9OH_2]Cl_4 \cdot H_2O$  in 0,1M-Lösung. Die Verdünnung betrug etwa 37, so dass in der Mischkammer eine Konzentration  $c = 2,71 \cdot 10^{-3}M$  resultierte. Der Aquokomplex ist bei dieser Konzentration etwa zur Hälfte in  $H^+$  und Hydroxokomplex dissoziiert, einem Protonierungsgrad der Form B von etwa 0,5 entsprechend. Niedrigere  $p$ -Werte können durch Zumischen von NaOH und höhere durch Zumischen von HCl erreicht werden. Die Menge zugemischter HCl wird auch in Molen pro Mol Komplex angegeben, wobei der Neutralisationsgrad  $a$  aber ein negatives Vorzeichen bekommt. Sowohl negative als auch positive  $a$ -Werte können einfach in (10) eingesetzt werden. In Fig. 5 ist pH gegen  $p$  aufgetragen. Die ionale Stärke wurde mit  $NaClO_4$  konstant gehalten.

Tabelle 3. *Aquo-Erythro-Ion*

Konzentration in Mischkammer  $c = 2,71 \cdot 10^{-3}M$ ;  $\mu = 0,14$  ( $NaClO_4$ );  $20^\circ C$

$a$	=	-0,50	-0,30	0,00	0,30	0,50	0,70	0,80	0,90	1,00
pH	=	2,62	2,70	2,85	3,04	3,23	3,46	3,66	3,97	6,30
$p$	=	0,62	0,56	0,48	0,64	0,72	0,83	0,88	0,94	1,00
pK	=	2,82	2,81	2,81	2,80	2,83	2,78	2,79	2,78	—

2. *Deprotonierung des Hydroxo-Erythro-Ions*. Dem Aquo-Erythro-Ion wurde in der Strömungsapparatur auch mehr als ein Mol  $OH^-$  pro Komplex zugemischt, entsprechend  $a$ -Werten von über 1. Wenn man von dieser Zahl 1 subtrahiert, so erhält man den Neutralisationsgrad von Hydroxo-Erythro-Ion. Es zeigte sich, dass dieser innerhalb der Fehlergrenzen mit der Grösse  $[OH]/c$  identisch war, was nach (10) einen  $p$ -Wert von 1 ergibt. Das bedeutet, dass das Hydroxo-Erythro-Ion nicht deprotoniert werden kann, denn die NaOH, welche im Überschuss zum Aquo-Erythro-Ion zugemischt wird, wird einfach als freies  $OH^-$  bei der pH-Messung wiedergefunden und reagiert also nicht mit dem Komplex. Es ergibt sich beim Zumischen von NaOH zum Hydroxo-Erythrokomplex auch keine optische Änderung, was ebenfalls beweist, dass dieses Komplex-Ion in wässriger Lösung nicht deprotoniert werden kann.

3. *Deprotonieren des n-Rhodo-Ions I*. Das Rhodochlorid  $[Cr(OH)(NH_3)_{10}]Cl_5 \cdot H_2O$  wurde in etwa 0,05M-Lösung in eines der Druckgefässe D (Fig. 2) eingefüllt, während das andere verschiedene Mengen NaOH enthielt. Die Verdünnung bis zur Mischkammer war etwa 40fach. Tabelle 4 gibt über die erhaltenen Zahlen Auskunft. Die gute Konstanz des pK-Wertes beweist, dass das Puffergebiet von einem einheitlichen Protondonator herrührt. Es ist in Fig. 5 ebenfalls eingezeichnet.

Tabelle 4. *n-Rhodo-Ion*Konzentration in der Mischkammer  $c = 1,355 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ;  $\mu = 0,12$  ( $\text{NaClO}_4$ );  $20^\circ \text{C}$ 

$a$	=	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
pH	=	6,97	7,25	7,45	7,63	7,81	7,99	8,21
$\bar{p} = (1-a)$	=	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20
pK	=	7,57	7,62	7,63	7,64	7,63	7,62	7,61

4. *Deprotonieren des Rhodano-Erythro-Ions.* Die mit der Strömungsapparatur in gleicher Weise wie beim Rhodosalz erhaltene Neutralisationskurve des Chlorides  $[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_9\text{NCS}]\text{Cl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zeigte, dass unser Präparat etwas Aquo-Erythrochlorid enthielt, da etwa 5% der NaOH bei pH-Werten zwischen 4 und 5 verbraucht wurden. Diese vorgängige Neutralisation des Aquo-Erythro-Ions wird durch einen steilen pH-Sprung abgeschlossen und führt dann in ein höheres Puffergebiet, das diesmal in der Gegend von pH 10 liegt. Der von LINHARD & WEIGEL angegebene pH-Wert der Lösung des Rhodano-Erythrosalzes beweist, dass auch ihr Präparat etwas Aquo-Erythrosalz enthalten hat. In Tabelle 5 ist mit  $a^*$  die Molzahl zugeströmter NaOH pro eingewogenes Komplexsalz und mit  $a$  der Neutralisationsgrad des Rhodano-Erythro-Ions angegeben, aus dem dann  $\bar{p}$  berechnet worden ist. Wiederum zeigt die ausgezeichnete Konstanz von pK, dass das obere Puffergebiet von einem einheitlichen Protonendonator herrührt. Graphische Darstellung ebenfalls in Fig. 5.

Tabelle 5. *Rhodano-Erythro-Ion*Konzentration in der Mischkammer  $c = 1,355 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ;  $\mu = 0,11$  ● 5% ( $\text{NaClO}_4$ );  $20^\circ \text{C}$ 

$a^*$	=	0,00	0,10	0,20	0,40	0,60	0,90	1,20	1,50	2,00	2,80
$a$	=	0,00	0,04	0,15	0,33	0,56	0,87	1,18	1,48	1,98	2,78
pH	=	4,50	9,24	9,65	10,14	10,38	10,65	10,84	10,99	11,17	11,38
$\bar{p}$	=	1,00	0,97	0,89	0,78	0,63	0,69	0,38	0,31	0,21	0,15
pK	=	—	(10,68)	10,59	10,62	10,61	10,63	10,63	10,63	10,60	10,62

5. *Deprotonieren des Chloro-Erythro-Ions.* Einige Vorversuche, bei denen das Chloro-Erythrochlorid ebenfalls in der mit der Glaselektrode ausgerüsteten Apparatur mit NaOH gemischt wurde, zeigten, dass der pK-Wert oberhalb 11 liegt und darum potentiometrisch nicht mehr genügend genau erhältlich ist. Die optische Methode führte jedoch zum Ziel, da das Chloro-Erythron und sein Deprotonierungsprodukt sich stark im Absorptionsspektrum voneinander unterscheiden. Bei der Wellenlänge  $335 \text{m}\mu$  absorbiert das blaue B etwa 20mal und bei  $389 \text{m}\mu$  etwa 6mal so stark wie das rote HB. Die nahezu gesättigte Lösung des Chloro-Erythrochlorides  $[\text{Cr}_2(\text{OH})(\text{NH}_3)_9\text{Cl}]\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit einer Konzentration von etwa  $0,015 \text{M}$ , der zur Stabilisierung des Komplexes etwas HCl zugefügt wurde, ist unter Umgehung der Verdünnungskammern (Fig. 3) mit NaOH oder einem Piperidinpuffer strömend gemischt und die Extinktion  $E$  des frischen Gemisches gemessen worden.

Der deprotonierte Komplex ist bei Chloro-Erythro besonders instabil (sehr rasches Zurückwechseln des Blau in Rot) und es war deshalb vorerst abzuklären, ob in der Apparatur der Fig. 3, bei der zwischen dem Moment des Mischens und demjenigen der Ausführung der optischen Messung ziemlich viel Zeit verstreicht, die

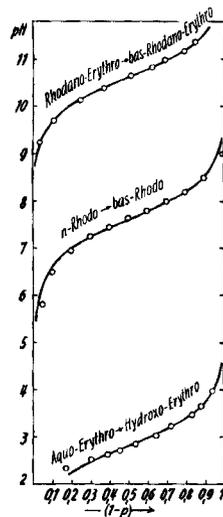


Fig. 5. Entprotonierungskurven.  
Wegen Bedeutung von  $\bar{p}$   
s. Gleichung (10)

Form B überhaupt wenigstens annähernd 100-proz. zu erfassen ist. Zu diesem Zweck wurden die Lösungen durch Einstellen der Drehzahl des Synchronmotors, der die Kolben in die Zylinder treibt, mit verschiedenen Geschwindigkeiten aus den Druckgefäßen D ausgepresst. Das eine von diesen enthält den Komplex ( $c \approx 0,014$ ) und das andere ziemlich starke NaOH ( $c \approx 0,2$ ), woraus sich die am Kopf der Tabelle 6 angegebene Zusammensetzung des die Photoküvette durchlaufenden Gemisches ergab.

Tabelle 6. *Komplexkonzentration in MK*  
 $[B]_t = 0,007$ ; überschüssiges  $[OH] = 0,088$  m

Drehzahl des Motors pro Min.:	0	250	500	750	1000	1500	2000	2500
$\log I_0/I$ bei $\lambda = 389$ m $\mu$ :	0,08	0,36	0,39	0,42	0,45	0,47	0,485	0,488

Die Zahlen lassen erkennen, dass sich die Extinktion mit wachsender Drehzahl asymptotisch einem maximalen Wert nähert, der bei 2500 Umdrehungen pro Minute nahezu erreicht ist. Das Gemisch durchläuft bei der höchst möglichen Drehzahl des Motors von 2500 die Küvette also so rasch, dass im Moment der optischen Messung erst ein unwesentlicher Teil des deprotonierten Chloro-Erythro-Ions durch die auf die Deprotonierung folgende Umwandlung wieder zerstört worden ist. Bei dieser Geschwindigkeit beträgt die Verweilzeit des Gemisches in Mischkammer und Küvette etwa 0,1 s.

Weiterhin war zu prüfen, ob durch Zumischen überschüssiger NaOH das Chloro-Erythro-Ion völlig entprotoniert werden kann, was nicht möglich wäre, wenn sein pK-Wert wesentlich über 12 liegen würde. Dass aber praktisch völlige Deprotonierung eintritt, zeigen die Zahlen der Tabelle 7, welche die Extinktionen einer Serie von höchstens 0,1 s alten Mischungen wiedergeben, die steigende Mengen NaOH enthalten. Man erkennt, dass oberhalb  $[OH] \approx 0,1$  die Extinktion nicht mehr steigt. In diesen Lösungen ist also HB praktisch völlig in B übergegangen. Die Konzentration der überschüssigen NaOH berechnet sich aus deren Totalkonzentration, vermindert um die totale Konzentration des Komplexes und der dem Komplexsalz zugegebenen geringen Salzsäuremenge.

Tabelle 7. *Komplexkonzentration in MK*  
 $[B]_t = 0,007$

$[NaOH] - [B]_t - [HCl]$ :	0,0065	0,0155	0,041	0,090	0,49
$\log I_0/I$ bei $\lambda = 389$ m $\mu$ :	0,34	0,50	0,54	0,56	0,55

Da saure Lösungen des Chloro-Erythro-Ions einige Stunden stabil sind, lässt sich sein molarer Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{HB}$  leicht bestimmen. Aus dem Endwert der Extinktion der Tabelle 7 und analoger, bei andern Wellenlängen ausgeführten Messungen ergibt sich auch der molare Koeffizient  $\epsilon_B$  der entprotonierten Form. Damit lassen sich die Konzentrationen  $[HB]$  und  $[B]$  in der üblichen Weise mit Hilfe der Gleichungen (11) und (12) aus der Extinktion  $E$  des betreffenden Gemisches berechnen.  $[B]_t$  bedeutet die Totalkonzentration des Chloro-Erythrokomplexes in der strömenden Mischung und  $d$  die Schichtdicke der Küvette (= 0,2 cm).

$$[B]_t = [B] + [HB] \quad (11)$$

$$E = \epsilon_B \cdot [B] \cdot d + \epsilon_{HB} \cdot [HB] \cdot d. \quad (12)$$

Die Resultate solcher Messungen sind in Tabelle 8 enthalten. Das erste Druckgefäß D (Fig. 3) enthielt den Komplex stets in der Konzentration 0,014 m zusammen mit 0,0025 m HCl und das zweite Druckgefäß war mit überschüssiger NaOH zur Erreichung von pH-Werten oberhalb 12 beschickt oder mit einem Piperidinpuffer für pH-Werte zwischen 11 und 12. Die Zusammensetzung dieser alkalischen Lösung ist in der ersten Kolonne der Tabelle 8 angegeben. Beim Mischen mit der Lösung des Chromkomplexes werden diese Konzentrationen auf die Hälfte herabgesetzt, so dass die Piperidinkonzentration  $[P]_{tot}$  in der Photometerküvette stets 0,10 m betrug. Die Basizitätskonstante des Piperidins für das verwendete Lösungsmittel wurde in speziellen Mes-

sungen zu  $pK = 11,37$  bestimmt. Damit ergeben sich für die jeweiligen Mischungen die in der 4. Kolonne aufgeführten pH-Werte.

Tabelle 8. *Optische Bestimmung des pK-Wertes des Chloro-Erythro-Ions bei der Wellenlänge  $\lambda = 335 \text{ m}\mu$ ;  $\epsilon_B = 500$ ,  $\epsilon_{HB} = 33$*

Küvettschicht  $d = 0,2 \text{ cm}$ ; Konzentrationen in der Küvette:  $[B]_t = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  
 $\mu = 0,2 \text{ (NaCl-HPiCl-NaOH)}$ ;  $20^\circ \text{C}$

Alkalische Lösung im Druckgefäß	$E$	$\log \frac{[B]}{[HB]}$	pH	pK
0,05 M NaOH . . . . .	0,682	0,91	12,2	11,3
0,04 M NaOH . . . . .	0,649	0,73	12,07	11,34
0,2 M Pi . . . . .	0,605	0,55	12,00	11,45
0,2 M Pi und 0,05 M HCl . . . . .	0,498	0,23	11,63	11,40
0,2 M Pi und 0,10 M HCl . . . . .	0,360	-0,11	11,26	11,37
0,2 M Pi und 0,125 M HCl . . . . .	0,303	-0,26	11,05	11,31

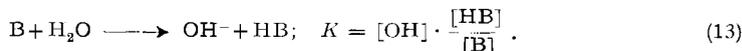
6. *Deprotonieren des Fluoro-Erythro-Ions.* Das Fluoro-Erythro-Ion lässt sich noch schwerer deprotonieren als das Chloro-Erythro-Ion, denn selbst in 1 M NaOH sind neben dem blauen B noch erhebliche Mengen des roten HB anwesend. Es kommt also für die Ermittlung des pK-Wertes nur die optische Methode in Frage. Der Lösung des Komplexsalzes wurde überschüssige NaOH strömend zugemischt und die Extinktion  $E$  des frischen Gemisches bestimmt.

In den Kolonnen 3, 4 und 5 der Tabelle 9 ist  $E$  aufgeführt, und zwar für drei verschiedene Wellenlängen, bei denen die deprotonierte Form B des Fluorokomplexes wesentlich stärker absorbiert als HB. Am Kopf dieser Kolonnen ist die Totalkonzentration des Fluoro-Erythro-Ions im strömenden Gemisch vermerkt und in der 2. Kolonne die Konzentration der NaOH, die strömend zugemischt wurde.

Tabelle 9. *Extinktion von Lösungen des Fluoro-Erythro-Perchlorates nach Zuströmen von NaOH*

Versuchs-Nr.	[NaOH] Mol/l	$[B]_t = 0,002$ $E$ bei 272 m $\mu$	$[B]_t = 0,01$ $E$ bei 360 m $\mu$	$[B]_t = 0,01$ $E$ 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	—	—

Auch für die Lösungen dieser Versuche gelten die Gleichungen (11 und (12), wobei aber diesmal  $\epsilon_B$  nicht direkt bestimmt werden kann. Beide Extinktionskoeffizienten  $\epsilon_B$  und  $\epsilon_{HB}$  wurden deshalb zusammen mit der Hydrolysekonstante  $K$  der Reaktion (13) als Unbekannte behandelt.



Durch Kombination von (11), (12) und (13) erhält man (14):

$$\frac{K}{[OH^-]} = \frac{\epsilon_B \cdot [B]_t \cdot d - E}{E - \epsilon_{HB} \cdot [B]_t \cdot d} \quad (14)$$

Wenn man zusammengehörige Wertepaare für  $[OH^-]$  und  $E$  aus je drei Versuchen der Tabelle 9 in (13) einsetzt, erhält man drei Gleichungen, aus denen  $K$ ,  $\epsilon_B$  und  $\epsilon_{HB}$  berechnet werden können. Bei jeder der drei Wellenlängen sind mehrere Kombinationen derart ausgewertet worden. Für

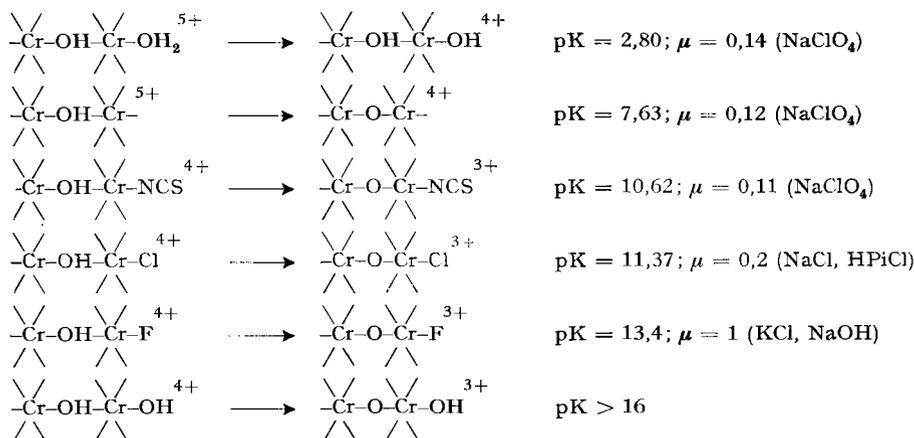
log  $K$  wurden dabei Einzelwerte erhalten, die zwischen  $-0,45$  und  $-0,63$  lagen und folgenden Durchschnitt ergeben haben:

$$\log K = -0,53.$$

Damit findet man für den pK-Wert des Fluoro-Erythro-Ions (pK<sub>w</sub> bei  $\mu = 1:13,96$ ):

$$pK = pK_w + \log K = 13,43 \pm 0,1.$$

7. *Zusammenstellung.* Die von den Chromatomen abstehenden Striche deuten NH<sub>3</sub>-Liganden an. Die Konstanten gelten für 20°.



#### D. Die Absorptionsspektren der Rhodo- und Erythro-Ionen

Die Absorptionsspektren der  $\mu$ -Hydroxokomplexe können wie üblich aufgenommen werden. Für die Spektren der entprotonierten Formen wurde die Strömungsapparatur unter Umgehung der Verdünnungskammern (Fig. 3) verwendet. Beim Rhodo-Ion, Chloro-Erythro-Ion und Rhodano-Erythro-Ion kann man durch Zumischen von überschüssiger NaOH zu Lösungen gelangen, die alles Chrom in Form des  $\mu$ -Oxokomplexes enthalten (abgesehen von der kleinen Menge des nicht deprotonierbaren III, die vom Aquo-Erythrosalz herrührte, welches in einigen unserer

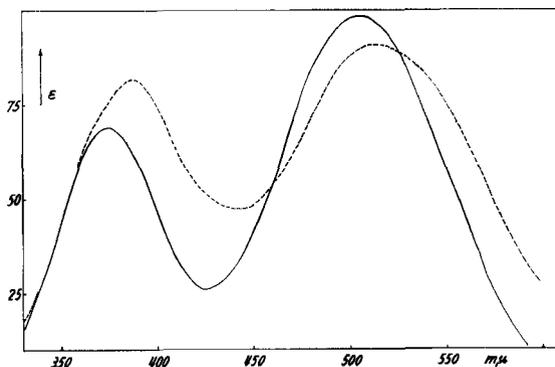


Fig. 6. Absorptionsspektren von Aquo-Erythro-Ion — und Hydroxo-Erythro-Ion ---

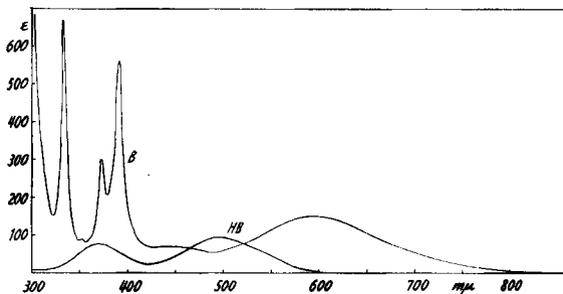


Fig. 7. Absorption des n-Rhodo-Ions HB und seines Deprotonierungsproduktes B

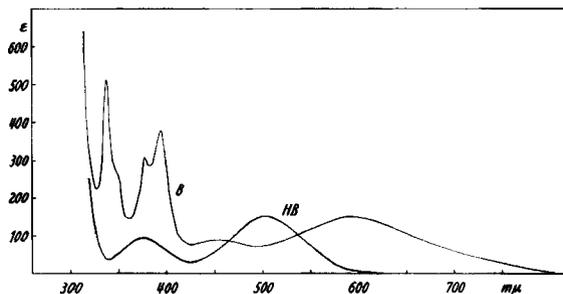


Fig. 8. Absorption des Rhodano-Erythro-Ion HB und seines Deprotonierungsproduktes B

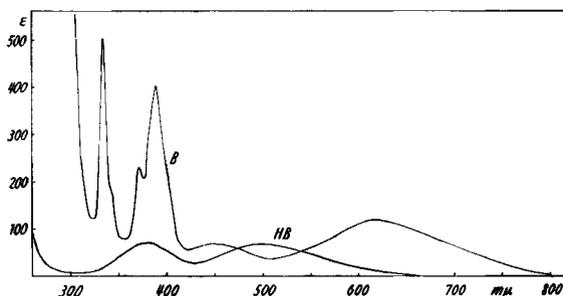


Fig. 9. Absorption des Chloro-Erythro-Ions HB und seines Deprotonierungsproduktes B

Präparate als geringe Verunreinigung enthalten war; diese eventuell vorhandene Verunreinigung durch IV wurde jeweils durch alkalimetrische Titration in der mit der Glaselektrode ausgerüsteten Strömungsapparatur bestimmt und die vom Hydroxo-Erythro-Ion herrührende Lichtabsorption in Abzug gebracht).

Beim Fluoro-Erythro-Ion kann man nicht zu Lösungen gelangen, die nur die deprotonierte Form enthalten. Es wurde das Spektrum einer Lösung aufgenommen, welcher strömend so viel NaOH zugemischt worden war, dass die Konzentration des freien  $\text{OH}^-$  etwa 1 betrug. Mit Hilfe des mitgeteilten pK-Wertes findet man, dass diese Lösung 23% Fluoro-Erythro-Ion und nur 77% deprotoniertes Fluoro-Erythro-Ion enthält. Von der Totalextinktion war deshalb der von dem zuerst erwähnten Ion herrührende Teil in Abzug zu bringen, um die Extinktionskurve von B der Fig. 10 zu

erhalten. Die in dieser Figur eingetragenen  $\epsilon_B$  sind deshalb unsicherer als diejenigen der Figuren 7, 8 und 9.

Jede der Figuren 6 bis 10 zeigt die beiden Spektren der jeweils zusammengehörigen Formen HB und B. Man beachte, dass beim Aquo-Erythro-Ion (Fig. 6) die Form B kein an der  $\mu$ -Hydroxobrücke deprotonierter Komplex ist.

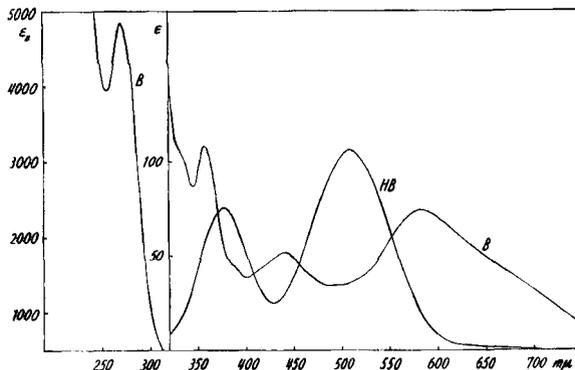
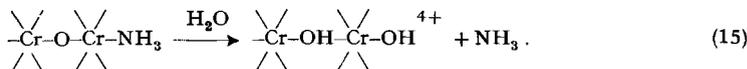


Fig. 10. Absorption des Fluoro-Erythro-Ions HB und seines Deprotonierungsproduktes B

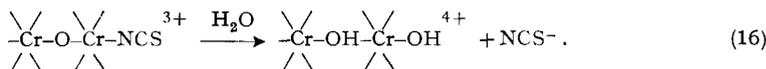
### E. Die Natur der Umwandlungsreaktion

Bei alkalisch gemachten Lösungen der Rhodosalze beruht, wie WILMARTH<sup>4)</sup> gezeigt hat, das Zurückwechseln der Farbe von Blau nach Rot auf der Reaktion (15):



Es war zunächst abzuklären, was sich bei der Umwandlung der noch wesentlich weniger beständigen deprotonierten Ionen der Halogeno-Erythrokomplexe abspielt.

1. Beim *Rhodano-Erythro-Ion* handelt es sich, wie gezeigt werden soll, um den Vorgang (16):



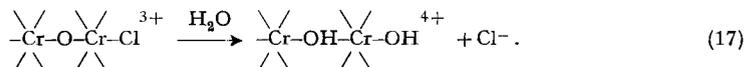
Das erste der beiden Hydrolyseprodukte konnte als Aquo-Erythrosulfat isoliert werden und das ionogen gewordene  $\text{NCS}^-$  wurde in einem zweiten Ansatz nach Abtrennen der Chromkomplexe durch einen Kationentauscher in der Lösung bestimmt.

a) 4,98 g (= 9,76 mMole) Rhodano-Erythrochlorid wurden in 200 ml Wasser gelöst und bei 20° mit 12 ml 1 M NaOH versetzt. Nach 3 Minuten wurde die wieder rot gewordene Lösung mit 10 ml 2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und das Komplexsulfat mit 150 ml Alkohol ausgefällt, mit Alkohol und Äther gewaschen, getrocknet und analysiert. Die Ausbeute entsprach 72% der Theorie und das Produkt enthielt pro Cr 4,47  $\text{NH}_3$  und 1,21  $\text{SO}_4$ .

b) Etwa 0,5 g Rhodano-Erythrochlorid in 25 ml Wasser wurde mit NaOH versetzt und die Lösung nach 2–3 Minuten durch eine Säule von Tauscherharz in der Ca-Form geschickt (15 ml Brei von Dowex 50 W mit einer Totalkapazität von 4,8 Milliäquivalenten). Im Eluat, das völlig frei war von Cr, wurde das Rhodan bestimmt durch Oxydation zu Sulfat und Auswägen als  $\text{BaSO}_4$ . Dabei wurden 95–99% der theoretisch zu erwartenden Menge gefunden. Stets enthielt das Eluat auch  $\text{NH}_3$ , besonders wenn stark alkalisch gemacht worden war. Das Ammoniak entsteht aber

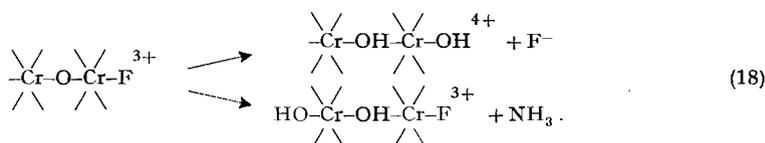
erst in einem zweiten Hydrolyseschritt, denn in einem Versuch, bei dem nur mit der äquivalenten Menge NaOH alkalisch gemacht wurde, waren bereits 95% des SCN im Eluat neben nur 0,13 Mol  $\text{NH}_3$  pro Komplex-Ion.

2. Das *deprotonierte Chloro-Erythro-Ion* wird analog wie der Rhodanokomplex hydrolysiert:



Wenn man nämlich das Chloro-Erythrochlorid in Eiswasser löst, so kann man in der Kälte nach Ansäuern mit  $\text{HNO}_3$  nur die 4 ionogenen Chlor mit  $\text{AgNO}_3$  potentiometrisch titrieren. Macht man aber zuerst alkalisch und säuert nach 1–2 Minuten wieder an, so sind alle 5 Chlor titrierbar.

3. Bei der Umwandlung des *Fluoro-Erythro-Ions* in alkalischer Lösung kann sowohl  $\text{NH}_3$  als auch  $\text{F}^-$  abgespalten werden:



Zur Untersuchung der Reaktion wurde eine eingewogene Menge des Fluoro-Erythroperchlorates in 1M NaOH gelöst, nach verschiedenen Wartezeiten mit der äquivalenten Menge HCl versetzt und die Lösung durch einen Kationentauscher geschickt. In dem vom Cr befreiten Eluat wurden dann Fluor (Titration mit Thornitrat und Alizarinsulfosäure) und  $\text{NH}_3$  (KJELDAHL) bestimmt, was zu den in Tabelle 10 angegebenen Resultaten führte.

Tabelle 10. *Hydrolyse des Fluoro-Erythro-Ions in alkalischer Lösung*

Einwaage in mg . . . . .	160	154	26
gelöst in NaOH, ml . . . . .	10	10	10
Temp. °C . . . . .	25	0	0
Wartezeit, Minuten. . . . .	10	60	90
Mole $\text{F}^-$ pro 2 Cr. . . . .	0,5	0,1	0,33
Mole $\text{NH}_3$ pro 2 Cr. . . . .	1,98	0,66	1,0

Diese Zahlen machen es wahrscheinlich, dass  $\text{F}^-$  und  $\text{NH}_3$  nebeneinander entstehen, und zwar tritt  $\text{NH}_3$  etwas bevorzugt aus. In der Lösung muss deshalb ein Disubstitutionsprodukt des Rhodo-Ions auftreten, das Hydroxo-fluoro-Erythro-Ion. Es gelang aber nicht, dieses in Form eines kristallisierten Komplexsalzes zu fassen. Es konnten lediglich kleine Mengen Aquo-Erythrosulfat isoliert werden.

### F. Die Kinetik der Umwandlung

Die Strömungsapparatur eignete sich auch zur Messung der Geschwindigkeit  $\text{B} \rightarrow \text{S}$ , wobei B den deprotonierten  $\mu$ -Hydroxokomplex und S sein Hydrolyseprodukt, das Hydroxo-Erythro-Ion, bedeuten. Die Lösungen von HB wurden unter Umgehung der Verdünnungskammern (Skizze Fig. 3) mit NaOH gemischt und die Extinktion des Gemisches nach Unterbruch der Strömung zeitlich verfolgt. Unsere Einrichtung erlaubte ein sehr rasches Abstoppen des Stromes, so dass der Zeitpunkt  $t = 0$

mit einer Unsicherheit von höchstens 0,1 s behaftet war (nämlich der im Abschnitt B definierten Verweilzeit).

Da die Umwandlung  $B \rightarrow S$  eine Reaktion mit dem Lösungsmittel ist, muss sie nach dem Gesetz erster Ordnung ablaufen, auch bei eventuellem Vorliegen von Säure- oder Basenkatalyse, wenn der pH-Wert konstant gehalten wird. Letztere Bedingung war stets erfüllt, da bei der Umwandlung OH-Ionen weder entstehen noch verschwinden. Mit  $[B]_t$  bezeichnen wir wieder die Summe  $[HB] + [B]$ , mit  $K$  die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (13);  $k$  ist die Geschwindigkeitskonstante und  $c$  soll die Totalkonzentration des Komplexes sein:

$$c = [HB] + [B] + [S] = [B]_t + [S] = [B] \cdot (1 + K/[OH]) + [S] \quad (19)$$

$$- \frac{d[B]_t}{dt} = \frac{d[S]}{dt} = k \cdot [B]. \quad (20)$$

Durch Integration von (20) und Kombination mit (19) ergibt sich:

$$\log [B]_t = \log c - 0,434 \cdot k \cdot t \cdot \frac{[OH]}{[OH] + K}. \quad (21)$$

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

$$E = \varepsilon_B \cdot [B] \cdot d + \varepsilon_{HB} \cdot [HB] \cdot d + \varepsilon_S \cdot [S] \cdot d, \quad (22)$$

und nach Kombination mit (19):

$$E = [B]_t \cdot d \cdot \left( \frac{\varepsilon_B \cdot [OH]}{[OH] + K} - \frac{\varepsilon_{HB} \cdot [OH]}{[OH] + K} + \varepsilon_{HB} - \varepsilon_S \right) + \varepsilon_S \cdot d \cdot c. \quad (23)$$

Umformen und logarithmieren führt zu (24):

$$\log (E - c \cdot \varepsilon_S \cdot d) = \log [B]_t + \log d \cdot \left( \frac{\varepsilon_B \cdot [OH]}{[OH] + K} - \frac{\varepsilon_{HB} \cdot [OH]}{[OH] + K} + \varepsilon_{HB} - \varepsilon_S \right), \quad (24)$$

worin  $\log [B]_t$  durch (21) ersetzt werden kann:

$$\log (E - c \cdot \varepsilon_S \cdot d) = \log c + \log d \cdot \left( \frac{\varepsilon_B \cdot [OH]}{[OH] + K} - \frac{\varepsilon_{HB} \cdot [OH]}{[OH] + K} + \varepsilon_{HB} - \varepsilon_S \right) - 0,434 \cdot k \cdot t \cdot \frac{[OH]}{[OH] + K}. \quad (25)$$

Die Grösse  $c \cdot \varepsilon_S \cdot d$  im Klammerausdruck links lässt sich berechnen, da der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_S$  des Hydroxo-Erythro-Ions S bekannt ist. Er ist zudem gleich der Extinktion  $E_\infty$ , welche die Messzelle zeigt, nachdem die gesamte Menge des Komplexes B in das Hydrolyseprodukt S übergegangen ist:

$$E_\infty = c \cdot \varepsilon_S \cdot d \quad (26)$$

Wenn man also  $\log (E - c \cdot \varepsilon_S \cdot d)$  oder  $\log (E - E_\infty)$  gegen die Zeit aufträgt, so müssen Geraden entstehen, die sich bei Variation der Komplexkonzentration  $c$  oder der Wellenlänge, bei der  $E$  jeweils gemessen wird, parallel verschieben. Eine Änderung vom pH hat auch eine Änderung der Neigung der Geraden zur Folge, solange wir uns im Gebiet  $[OH] < K$  befinden. Aus der Neigung kann man zunächst die

Grösse:  $k \cdot [\text{OH}]/([\text{OH}] + K)$  bekommen und, da  $K$  bekannt ist, auch die Geschwindigkeitskonstante  $k$  selbst erhalten:

$$\frac{d \log (E - c \cdot \epsilon_s \cdot d)}{dt} = \frac{d \log (E - E_\infty)}{dt} = -0,434 \cdot k \cdot \frac{[\text{OH}]}{[\text{OH}] + K}. \quad (27)$$

Neben  $k$  ist in den folgenden Tabellen auch die Halbwertszeit angegeben:

$$t_{1/2} = (\ln 2)/k = 0,693/k. \quad (28)$$

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

Da das Rhodo-Ion einen pK-Wert von 7,6 aufweist ( $K = 10^{-6,4}$ ), liegt der Komplex oberhalb pH = 9 praktisch völlig in der Form B vor. Die Bedingung  $[\text{OH}] \gg K$  konnte auch beim Rhodano- und Chloro-Erythro-Ion eingehalten werden, indem ein grosser Überschuss von NaOH zugeströmt wurde. Dann vereinfacht sich der Ausdruck (25) wesentlich:

$$\log (E - c \cdot \epsilon_s \cdot d) = \log (E - E_\infty) = \log c \cdot d (\epsilon_B - \epsilon_s) - 0,434 \cdot k \cdot t. \quad (25^*)$$

Einzig beim Fluoro-Erythro-Ion, dessen pK-Wert 13,4 ( $K = 0,3$ ) beträgt, kann  $[\text{OH}]$  nicht wesentlich grösser als  $K$  gemacht werden, so dass es nötig war, mit der komplizierteren Gleichung (25) zu rechnen.

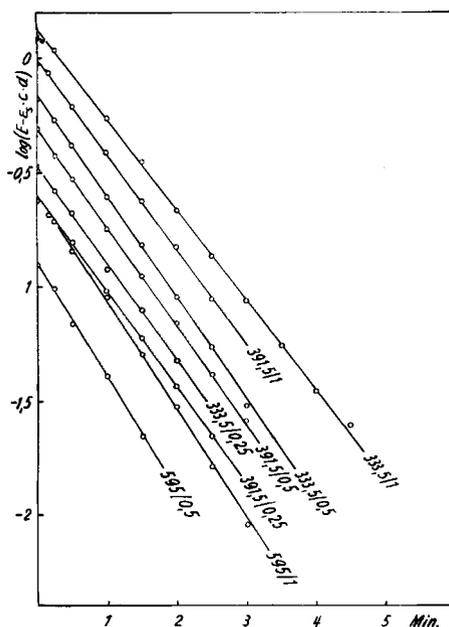


Fig. 11. Umwandlungsgeschwindigkeit des deprotonierten Rhodochrom(III)-Ions bei 20° und konstantem  $[\text{OH}] (= 2,5 \times 10^{-3})$

Die Geraden sind mit der Wellenlänge des Lichtes bezeichnet, mit dem die Messung ausgeführt wurde (erste Zahl in  $m\mu$ ) und der jeweiligen Konzentration des Komplexsalzes (zweite Zahl in Centimolen pro Liter)

Beim Rhodo-Ion und Fluoro-Erythro-Ion benötigt die Umwandlung 15 bis 30 Minuten um bis zum praktisch völligen Verschwinden des Komplexes B, bzw. HB 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  $E$  nicht abgewartet, sondern  $\log(E - c \cdot \epsilon_s \cdot d)$  gegen die Zeit aufgetragen. Andererseits sind das Rhodano-Erythro-Ion und das Chloro-Erythro-Ion schon innerhalb einer einzigen Minute völlig in Hydroxo-Erythro-Ion übergegangen, so dass es sicherer und einfacher war,  $E_\infty$  zu verwenden.

1. Bas. Rhodo-Ion  $\rightarrow$  Hydroxo-Erythro-Ion (Reaktion 15). Stets wurde vom *n*-Rhodochlorid ausgegangen und ein Überschuss von NaOH zugeströmt. Die erste Messung der Extinktion  $E$  (zur Zeit  $t = 0$ ) wurde am strömenden Gemisch vorgenommen. Nach dem Stoppen des Stromes wurde  $E$  etwa alle 10–20 s ermittelt. Die Zahlenwerte sind in der Dissertation MAGYAR<sup>9)</sup> angegeben. Für einige Versuche ist in Fig. 11  $\log(E - c \cdot \epsilon_s \cdot d)$  gegen die Zeit aufgetragen, woraus man ersieht, dass die von (25) geforderte Linearität gut erfüllt ist. Jede der Geraden ist mit der jeweiligen Komplexkonzentration  $c$  und der Wellenlänge bezeichnet, bei der  $E$  gemessen worden ist.

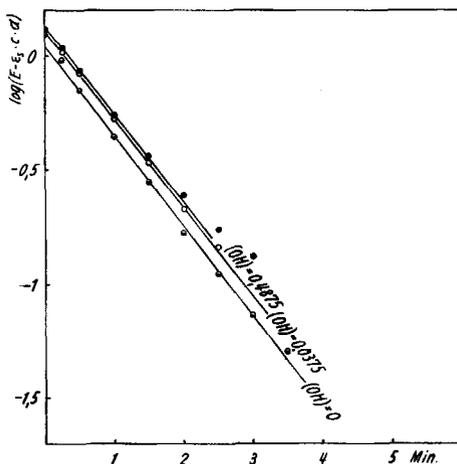


Fig. 12. Umwandlungsgeschwindigkeit des deprotonierten Rhodochrom(III)-Ions, gemessen bei 20° mit Licht der Wellenlänge 333,5  $\mu$  bei der Komplexkonzentration 0,01 Mol/l.

Variable Menge überschüssiges NaOH (als [OH] bezeichnet)

In der Fig. 12 sind drei Versuche wiedergegeben, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante  $k$  vom pH-Wert der Lösung erkennen lassen. Die Konzentration [OH], mit der die Geraden bezeichnet sind, bedeutet dabei die Differenz  $[\text{NaOH}] - c$ , ( $[\text{NaOH}] =$  analytische Konzentration der Natronlauge im strömenden Gemisch). Diese Differenz ist praktisch wirklich gleich der Hydroxylionenkonzentration, wenn ein Überschuss zugeströmt wurde ( $[\text{NaOH}] > c$ ). Für den Fall der äquimolaren Mischung ( $c = [\text{NaOH}]$ ) muss man das in der Lösung zustandegekommene pH aus der Hydrolyse von B berechnen, wobei man  $\text{pH} \approx 10$  findet. Aus der Parallelität der drei Kurven ist ersichtlich, dass  $k$  von [OH] unabhängig ist.

In Tabelle 11 sind die Resultate der kinetischen Messungen am Rhodo-Ion zusammengefasst.

Tabelle 11. Einzelwerte für  $k$  und Halbwertszeit der Hydrolyse des basischen Rhodo-Ions.  $20^\circ\text{C}$ ;  $\mu$  variabel

$c$ (M)	$[\text{NaOH}] - c$	pH	$\lambda$ , $m\mu$	$k$ in $\text{Min.}^{-1}$	$t_{1/2}$ in Min.
0,01	0,0025	11,36	334	0,92	0,76
0,01	0,0025	11,36	392	0,93	0,74
0,01	0,0025	11,36	595	1,09	0,64
0,005	0,0025	11,36	334	1,02	0,68
0,005	0,0025	11,36	392	0,99	0,70
0,0025	0,0025	11,36	334	0,98	0,71
0,0025	0,0025	11,36	392	0,98	0,71
0,01	0,000	10	334	0,91	0,76
0,01	0,0025	11,36	334	0,92	0,76
0,01	0,0375	12,53	334	0,90	0,77
0,01	0,4875	13,65	334	0,90	0,78
Mittel:				0,95	0,73

2. Bas. Rhodano-Erythro-Ion  $\rightarrow$  Hydroxo-Erythro-Ion (Reaktion 16). Es wurde Rhodano-Erythrochlorid verwendet und stets ein Überschuss von NaOH zugeströmt. Die auf die Deprotonierung folgende Umwandlung  $B \rightarrow S$  ist hier so rasch und die Extinktion änderte sich nach dem Abstoppen des Flüssigkeitsstroms derart schnell, dass es unmöglich war, die optische Dichte in der üblichen Weise zu bestimmen. Die folgende Arbeitsweise führte aber zum Ziel: Nachdem die Ströme in Gang gesetzt worden waren, wurde die Extinktion des strömenden Gemisches gemessen ( $E$  zur Zeit  $t = 0$ ) und dann das Photometer auf eine etwas grössere optische Durchlässigkeit eingestellt, was den Zeiger des Nullinstrumentes zum Ausschlag brachte. Nun wurde der Flüssigkeitsstrom 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 vorher eingestellten Wert absinken zu lassen.

Stets wurde so viel NaOH beigemischt, dass praktisch alles HB in B überging, so dass mit Gleichung (25\*) gerechnet werden konnte. Fig. 13 illustriert die drei Mess-Serien, die mit Wellenlängen bei zwei der Maxima und innerhalb des «charge-transfer»-Gebietes des Absorptions-

Tabelle 12. Einzelwerte für  $k$  und Halbwertszeit der Hydrolyse des bas. Rhodano-Erythro-Ions  $20^\circ\text{C}$ ;  $\mu \approx 0,3$

$c$ (M)	$[\text{NaOH}] - c$	pH	$\lambda$ , $m\mu$	$k$ in $\text{s}^{-1}$	$t_{1/2}$ in s
0,01	0,24	13,3	310	0,28	2,5
0,01	0,24	13,3	395	0,30	2,3
0,01	0,24	13,3	338	0,31	2,2
Mittel:				0,30	2,3

spektrums von B ausgeführt wurden. In Tabelle 12 sind die Resultate zusammengestellt. Eine Variation des pH war kaum möglich, da bis auf pH 13 gegangen werden musste, um die Säure HB vom  $pK = 10,7$  praktisch völlig in die korrespondierende Base B überzuführen.

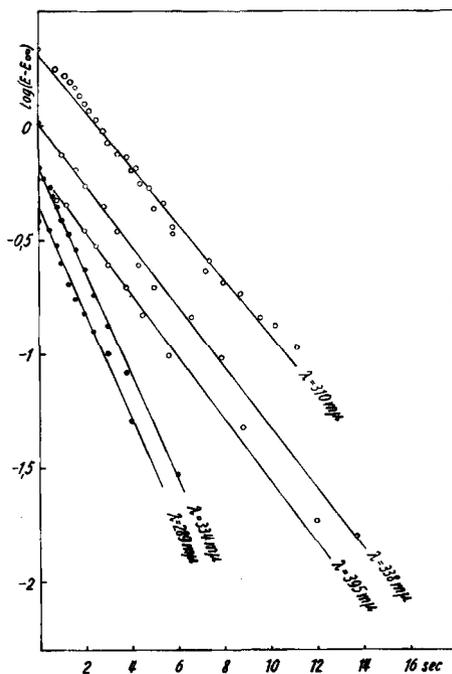


Fig. 13. Umwandlungsgeschwindigkeit des deprotonierten Rhodano-Erythro-Ions (leere Kreise) und Chloro-Erythro-Ions (volle Kreise) bei 20°.

Die Konzentration des Komplexes war 0,01 bzw. 0,007 Mol/l und die Konzentration der überschüssigen NaOH 0,24 bzw. 0,9. Die Geraden sind mit der Wellenlänge des Lichtes bezeichnet, mit der die Messungen ausgeführt wurden

3. Bas. Chloro-Erythro-Ion  $\rightarrow$  Hydroxo-Erythro-Ion (Reaktion 17). Es wurde mit Chloro-Erythrochlorid gearbeitet und wiederum ein so grosser Überschuss an NaOH strömend zugemischt, dass praktisch völlige Deprotonierung eintrat. Für die Extinktionsmessung wurde die beim Rhodano-Erythro-Ion beschriebene Arbeitsweise verwendet. Die Extinktionswerte der beiden ausgeführten Mess-Serien sind ebenfalls in die Fig. 13 eingetragen worden und die Resultate wurden in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13. Einzelwerte für  $k$  und Halbwertszeit der Hydrolyse des bas. Chloro-Erythro-Ions. 20°C;  $\mu \approx 1$

$c$ [M]	$[\text{NaOH}] - c$	pH	$\lambda$ m $\mu$	$k$ in $\text{s}^{-1}$	$t_{1/2}$ in s
0,007	0,904	13,9	336	0,54	1,3
0,007	0,904	13,9	289	0,54	1,3

4. Hydrolyse des Fluoro-Erythro-Ions (Reaktion 18). Die Verhältnisse sind hier aus zwei Gründen komplizierter. Erstens kann wegen des hohen  $pK$ -Wertes des Fluoro-

Erythro-Ions dieses nicht völlig deprotoniert werden und zweitens entstehen zwei Hydrolyseprodukte. Dem ersten Umstand kann durch Verwendung von Gleichung (25) statt (25\*) Rechnung getragen werden; um den zweiten zu berücksichtigen sollte man aber Gleichung (22) erweitern und in dieser anstelle des letzten Gliedes deren zwei setzen, entsprechend den beiden Hydrolyseprodukten  $S_1$  und  $S_2$ :

$$E = \varepsilon_B \cdot [B] \cdot d + \varepsilon_{HB} \cdot [HB] \cdot d + \varepsilon_{S_1} \cdot [S_1] \cdot d + \varepsilon_{S_2} \cdot [S_2] \cdot d. \quad (22')$$

Von den molaren Extinktionskoeffizienten der zwei Folgeprodukte kennt man aber nur den einen (des Hydroxo-Erythro-Ions), weil das andere Ion (wahrscheinlich Fluoro-hydroxo-Erythro-Ion) nicht gefasst werden konnte. Nun ist es aber wahrscheinlich, dass beide Hydrolyseprodukte als  $\mu$ -Hydroxokomplexe ähnlich absorbieren und im Wellenlängengebiet um  $270 \text{ m}\mu$  eine kleine Extinktion haben, während beim deprotonierten Fluoro-Erythro-Ion die «charge-transfer»-Bande dort bereits sehr steil ansteigt. Damit wird  $E$  fast völlig durch das erste Glied von (22') bestimmt. Das wird besonders für den Beginn der Reaktion zutreffen, so dass wir anstelle von (25) folgende Abkürzung benutzen dürfen:

$$\log E = \text{const.} - 0,434 \cdot \frac{k \cdot [\text{OH}]}{[\text{OH}] + K} \cdot t. \quad (25^{**})$$

In der Tat liegen die ersten 5 Punkte der Fig. 14 sehr gut auf einer Geraden. Hier ist  $\log E$  gegen die Zeit aufgetragen worden, für eine Messung bei der Wellenlänge  $\lambda = 272 \text{ m}\mu$ ; das Fluoro-Erythroperchlorat ist für die Messung benutzt worden und es wurde so viel NaOH strömend zugemischt, dass deren Konzentration in Mischkammer und Photometerzelle molar wurde. Aus der Neigung ergibt sich folgendes Resultat:

$$c = 0,002; \quad [\text{OH}] = 1 \text{ M}; \quad \lambda = 272 \text{ m}\mu; \quad \frac{k \cdot [\text{OH}]}{[\text{OH}] + K} = 0,5 \text{ min}^{-1}.$$

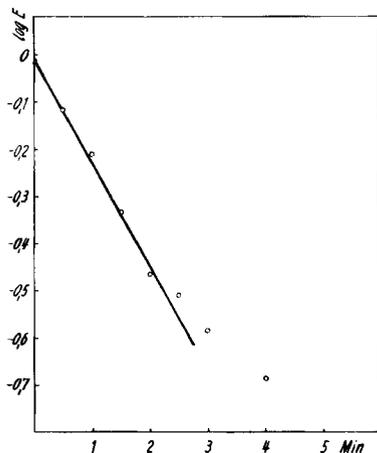


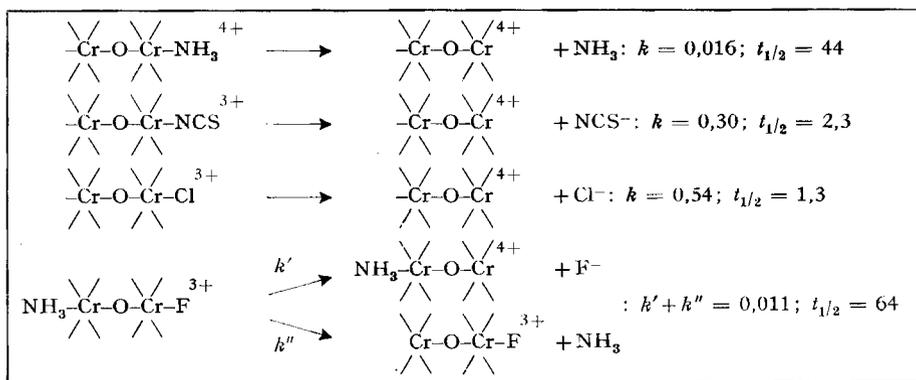
Fig. 14. Umwandlungsgeschwindigkeit des deprotonierten Fluoro-Erythro-Ions bei  $20^\circ$  in  $1 \text{ M NaOH}$  bei  $c = 2 \cdot 10^{-3}$ ;  $\lambda = 272 \text{ m}\mu$

Wenn man für  $K = 10^{-0,53} = 0,3$  einsetzt (s. Abschnitt C-6), so ergibt sich:

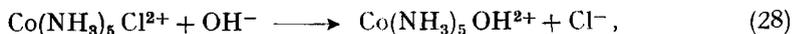
$$k = 0,65 \text{ min}^{-1}; \quad t_{1/2} = 1,1 \text{ min.}$$

5. *Besprechung der kinetischen Daten.* Besonders bemerkenswert ist der Befund, dass die Geschwindigkeit der Hydrolyse des bas. Rhodo-Ions nicht von der Hydroxylionenkonzentration abhängt<sup>11)</sup>. Diese ist in dem weiten Bereich von  $10^{-4}\text{M}$  bis  $10^{-0,3}\text{M}$  variiert worden, was einer Erhöhung von  $[\text{OH}^-]$  um etwa das 5000fache entspricht, ohne einen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Reaktion zu haben. Dieses Resultat beweist, dass die Umwandlung  $\text{B} \rightarrow \text{S}$  nicht nur erster Ordnung, sondern auch monomolekular ist. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist also die Ablösung einer Ammoniakmolekel in einer  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion. Man darf annehmen, dass auch die Umwandlungen der deprotonierten Halogeno-Erythro-Ionen  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktionen sind, was in der Tabelle 14 zum Ausdruck gebracht worden ist.

Tabelle 14. *Geschwindigkeitskonstanten bei 20°C.  $k$  in  $\text{s}^{-1}$ ;  $t_{1/2}$  in s*



Die Erscheinung, dass die Wegnahme eines Protons von einem Liganden eines Komplexes zum Bruch der Bindung mit einem der andern Liganden führt, ist keineswegs einzigartig. Schon seit mehreren Jahren nimmt man z. B. an, dass bei der sog. basischen Hydrolyse der Halogenokobalt(III)-ammine<sup>12)</sup>, etwa bei der folgenden Reaktion (28):



vorerst eine der Ammoniakmolekeln ein Proton verliert, was dann die Dissoziation des Halogen-Ions zur Folge hat. Die Beweise für diesen Mechanismus sind aber nur indirekt, da die koordinativ an dreiwertige Metall-Ionen gebundenen  $\text{NH}_3$  derart schwache Säuren sind, dass man sie in wässriger Lösung nicht deprotonieren kann. Reaktionen vom Typus (28) verlaufen deshalb nach zweiter Ordnung, wie ja auch die

<sup>11)</sup> Zu demselben Resultat sind kürzlich auch M. MORI, S. UESHIBA & H. YANALERA, Bull. chem. Soc. Japan 32, 88 (1959), gelangt.

<sup>12)</sup> F. BASOLO & R. G. PEARSON, «Mechanisms of Inorganic Reactions», John Wiley, New York 1958; «Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry» (Editors EMELEUS & SHARPE), Vol. 3, chapter 1, Academic Press, New York 1961.

Halogeno-Erythrochrom-Ionen bei tieferen pH-Werten nach zweiter Ordnung hydrolysiert werden müssen, denn wenn  $[\text{OH}] \ll K$  bekommen wir aus Gleichung (20):

$$\frac{d[\text{B}]_t}{dt} = k \cdot [\text{B}]_t \cdot [\text{OH}] \cdot \frac{1}{K} \quad (29)$$

Die Rhodo- und Erythro-Chromkomplexe stellen die ersten Fälle basischer Hydrolysen dar, bei denen man in das pH-Gebiet gelangen kann, wo die Reaktion erster Ordnung wird, was beweist, dass die deprotonierten Komplexe in der Tat nach einem  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Mechanismus weiterreagieren.

Die Hydrolysegeschwindigkeit des Rhodo-Ions kann man mit derjenigen des Hexamminchrom-Ions vergleichen.  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  geht bei pH 14 ( $[\text{OH}^-] = 1$ ) bei  $40^\circ$  mit einer Halbwertszeit von etwa 70 Stunden in  $\text{Cr}[\text{NH}_3]_5\text{OH}^{2+}$  über<sup>13</sup>), während die Reaktion  $(\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_5^{4+} \rightarrow (\text{NH}_3)_5\text{Cr}-\text{OH}-\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{OH}^{4+}$  nur etwa 4 Sekunden benötigt, um zur Hälfte abzulaufen (für die Umrechnung von  $20^\circ$  auf  $40^\circ$  wurde die Aktivierungsenergie von 21 Cal eingesetzt<sup>11</sup>). Sicher ist dieser grosse Unterschied vor allem darauf zurückzuführen, dass  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  ein viel schwächerer Protondonator ist als das Rhodo-Ion.

Es ist sehr wohl möglich, dass die Geschwindigkeit der monomolekularen Abdissoziation einer  $\text{NH}_3$ -Molekel vom deprotonierten Hexamminchrom(III)-Ion und vom deprotonierten Rhodo-Ion von derselben Grössenordnung sind. Das würde für  $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  als Protondonator einen pK-Wert von etwa 18 (oder  $K = 10^4$  für das Einsetzen in Gleichung (29)) verlangen, was nicht weit von der Wirklichkeit entfernt sein dürfte.

Es ist keineswegs verwunderlich, dass bei der Hydrolyse von Rhodano- und Chloro-Erythro-Ion keine weitere  $\text{NH}_3$ -Molekel abdissoziiert, sondern  $\text{Cl}^-$ , bzw.  $\text{NCS}^-$  austreten, denn gleichermassen verhalten sich auch die mononuclearen Halogenokobaltamine und Halogenochromamine. Die Erfahrung bei diesen zeigte, dass die Liganden um so rascher abdissoziieren, je weniger nucleophil sie sind<sup>12</sup>), was folgende Reihe zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit voraussehen lässt:  $\text{Cl}^- > \text{NCS}^- > \text{F}^- > \text{NH}_3$ .

Nach unseren Befunden dissoziieren aber  $\text{F}^-$  und  $\text{NH}_3$  etwa gleich schnell, obwohl ersteres wesentlich weniger basisch ist, denn sonst könnten nicht zwei Hydrolyseprodukte gleichzeitig entstehen (letzte Reaktion Tabelle 14). Die messend verfolgte Abnahme der Konzentration der blauen, deprotonierten Form des Fluoro-Erythro-Ions ist gleich der Summe zweier Reaktionsgeschwindigkeiten, entsprechend den Konstanten  $k'$  und  $k''$ . Über deren Einzelwerte lässt sich eine Aussage machen, wenn man annimmt, dass nur die in *trans*-Stellung zur deprotonierten  $\mu$ -Oxobrücke sitzenden Liganden abdissoziieren (Transeffekt). Da im Rhodo-Ion zwei durch den Transeffekt aktivierte  $\text{NH}_3$  vorhanden sind, wird dieses Ion doppelt so rasch  $\text{NH}_3$  verlieren wie das Fluoro-Erythro-Ion, was eine der Teilkonstanten festlegt:  $k'' = 0,016/2 = 0,008 \text{ s}^{-1}$ . Somit muss für die Geschwindigkeit, mit welcher das  $\text{F}^-$  austritt, gelten:  $k' = 0,003 \text{ s}^{-1}$ . Mit dem grösseren Wert für  $k''$  gegenüber  $k'$  stimmt überein, dass in den Hydrolyse-Eluaten stets mehr  $\text{NH}_3$  gefunden worden ist als  $\text{F}^-$  (Tabelle 10).

<sup>13</sup>) E. JÖRGENSEN & J. BJERRUM, Acta chem. scand. 12, 1047 (1958).

### G. Diskussion

1. Mit den im Abschnitt A mitgeteilten kryoskopischen Resultaten ist der endgültige Beweis dafür erbracht, dass die Rhodo- und Erythro-Komplexe binucleare Teilchen enthalten. Da nur OH das verbindende Glied der beiden Metallatome sein kann, muss das *n*-Rhodo-Ion die Struktur I haben. Dasselbe Argument gilt für das *n*-Erythro-Ion, dem nur die Struktur IV zukommen kann und welches als Aquokomplex eine stark saure Partikel sein muss, was ebenfalls mit den Befunden übereinstimmt. Auch an der Richtigkeit der Strukturformeln V bis VII für die Halogeno-Erythro-Ionen ist nicht zu zweifeln, da diese ja durch Ersatz des Aquo-Liganden aus IV entstehen. Mit dem Ersatz von H<sub>2</sub>O durch F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> und NCS<sup>-</sup> ist auch die stark saure Natur verschwunden, da V, VI und VII wie I nur noch an der  $\mu$ -Hydroxobrücke deprotonierbar sind.

2. Die Spektren der  $\mu$ -Hydroxokomplexe I, III, IV, V, VI und VII zeigen, dass die beiden Chromatome der binuclearen Ionen sich in einem gleichartigen Zustand befinden wie in normalen, mononuclearen Chrom(III)-komplexen, die alle ebenfalls die zwei typischen Banden im sichtbaren Teil des Spektrums zeigen, welche ligandfeldtheoretisch als  $d_e-d_\gamma$  Übergänge interpretiert werden. Jedes der beiden Cr ist offenbar oktaedrisch umgeben und die Gruppe  $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{Cr} \\ \diagup \end{array}$ -OH fungiert für jeweils das andere Metallatom wie ein normaler Ligand, etwa wie eine H<sub>2</sub>O-Molekel, so dass anzunehmen ist, dass die Brücke Cr-O-Cr gewinkelt ist wie die Verbindung H-O-Cr im Aquokomplex.

Die Spektren der instabilen Deprotonierungsprodukte von I, V, VI und VII lassen erkennen, dass bei den  $\mu$ -Oxokomplexen besondere Bindungsverhältnisse vorliegen. Anstelle von nur zwei Maxima treten nun mindestens deren vier auf, von denen die drei im nahen Ultraviolett liegenden Banden aussergewöhnlich schmal und scharf sind mit Maximaextinktionen, die 5–10mal so hoch sind wie bei den Banden normaler Chrom(III)-komplexe. Zudem erfolgt der als «charge transfer» bezeichnete steile Anstieg zu sehr hohen Extinktionswerten wesentlich langwelliger. Er befindet sich bei den  $\mu$ -Hydroxokomplexen in der Gegend von 250  $m\mu$  (mit Ausnahme des Rhodano-Erythro-Ions), bei ihren Deprotonierungsprodukten aber schon bei etwa 310  $m\mu$ .

3. Die  $\mu$ -Hydroxo- und die  $\mu$ -Oxo-Komplexe unterscheiden sich auch magnetisch voneinander. Während die Suszeptibilität des *n*-Rhodo-Ions etwa 3 unpaarigen Elektronen pro Chromatom entspricht, ist beim bas. Rhodo-Ion bei Zimmertemperatur nur noch ein einziges unpaariges Elektron pro Cr vorhanden<sup>4) 6) 14)</sup> und die Suszeptibilität scheint bei tiefer Temperatur noch weiter abzusinken<sup>15)</sup>.

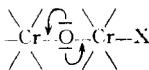
4. Es ist schon von anderer Seite<sup>6)</sup> darauf hingewiesen worden, dass die Bindungsverhältnisse im bas. Rhodo-Ion wahrscheinlich denjenigen im Rutheniumkomplex Cl<sub>5</sub>Ru-O-RuCl<sub>5</sub><sup>4-</sup> gleichen, die von DUNITZ & ORGEL<sup>16)</sup> diskutiert worden sind. Dieses diamagnetische Ion ist gestreckt und der kleine Metall-Sauerstoff-Abstand lässt auf einen gewissen Doppelbindungscharakter dieser zwei Verknüpfungen schliessen. Wenn wir den Strukturvorschlag von DUNITZ & ORGEL auf die deprotonierten  $\mu$ -Hydroxokomplexe übertragen, so sind die Atome der Brücke Cr-O-Cr

<sup>14)</sup> J. BJERRUM, Reports to the Xth Solvay Council, p. 340 (1956).

<sup>15)</sup> A. EARNSHAW & J. LEWIS, J. chem. Soc. 1961, 396.

<sup>16)</sup> J. DUNITZ & L. E. ORGEL, J. chem. Soc. 1953, 2594.

linear angeordnet, was mit digonalen  $sp$ -Orbitalen am Sauerstoff für die Ausbildung der  $\sigma$ -Bindungen zu den beiden Metallatomen erklärt werden kann. Wenn wir deren Richtung zur  $x$ -Achse machen, so kann man sich vorstellen, dass in der  $x$ - $y$ -Ebene eine  $\pi$ -Bindung zum einen und in der  $x$ - $z$ -Ebene eine solche zum andern Metallatom zustande kommen kann, wenn der  $p_y$ -Orbital am O mit dem  $d_{x-y}$ -Orbital des einen Cr und der  $p_z$ -Orbital des O mit dem  $d_{x-z}$ -Orbital des andern Cr zur Überlappung gebracht wird, was durch die gebogenen Pfeile der Formel VIII angedeutet ist. Dadurch wird bei jedem Metallatom einer der drei  $d_e$ -Orbitale, in denen bei normalen Chrom(III)-Komplexen die drei unpaarigen Elektronen sitzen, durch die Elektronen des O beansprucht, was zur Aufpaarung von zwei Chromelektronen führen muss. So kann man zu einem Verständnis für die Änderung des magnetischen Verhaltens beim Deprotonieren der  $\mu$ -Hydroxobrücke gelangen.



VIII

Es ist klar, dass bei derart geänderten Bindungsverhältnissen sich auch die Lichtabsorption grundlegend ändern muss. Es existieren verschiedene Möglichkeiten für Elektronenübergänge von den zwei nicht durch die Bindung beanspruchten  $d_e$ -Orbitalen des Chroms zu den «Antibonding-Orbitals» der  $\sigma$ - und  $\pi$ -Bindungen, die als Erklärung für die Zahl der beobachteten Banden denkbar sind. Da die  $\pi$ -Bindungen zum Zentralsauerstoff die Partikel starr machen müssen, ist es begreiflich, dass die Energieniveaus der verschiedenen Anregungszustände weniger durch die Molekularbewegungen beeinflusst werden, was die auffallende Schärfe der Absorptionsbanden bedingen könnte.

5. Die Chromatome übernehmen durch die Ausbildung der  $\pi_{d,p}$ -Bindungen negative Ladung vom Brückensauerstoff, was zu einer Lockerung der Bindungen zu den anderen Liganden führen muss. Das ist die Erklärung für die Labilität der am Brückenatom deprotonierten Komplexe B, die mit kleinen Halbwertzeiten zum Hydroxoerythro-Ion S hydrolysiert werden. Wegen der Analogie zu ähnlichen Erscheinungen bei den Komplexen der Platinmetalle ist man geneigt, anzunehmen, dass es sich um einen Transeffekt handelt. Ein weiteres Argument für die Annahme, dass der in *trans*-Stellung zum Brückensauerstoff sitzende Ligand aktiviert wird, soll in einem folgenden Artikel gegeben werden. Es ist uns nämlich gelungen, den aktivierten  $\text{NH}_3$ -Liganden des Rhodo-Ions durch die Aminogruppe von Äthylendiamin zu ersetzen, wobei wir fanden, dass sich kein Chelatring ausbildet, was wohl geschehen müsste, wenn nicht der *trans*-Ligand, sondern die vier *cis*-Liganden beim Deprotonieren des Brückenatoms mobilisiert würden.

6. Wie ein Vergleich mit den pK-Werten der Ionen IX bis XIV zeigt, ist das Aquoerythro-Ion mit  $\text{pK} = 2,8$  wesentlich saurer als mononucleare Chrom(III)-Aquo-komplexe. Das rührt wenigstens teilweise von der grösseren positiven Ladung her; die Acidifizierung könnte aber auch noch durch einen Transeffekt der  $\mu$ -Hydroxobrücke verstärkt sein. Die Differenzen der beiden pK-Werte von X und XI zeigen, dass auch bei den mononuclearen Chrom(III)-Komplexen der Einfluss von der *trans*-Stellung grösser ist als bei *cis*.

Bei den Erythro-Ionen übt der Brückenligand nicht nur einen Effekt aus auf den Heteroliganden, sondern der letztere auch auf die Acidität des  $\mu$ -Hydroxo-Protons. Das Halogen im Chlor-Erythro-Ion erhöht z. B. den pK-Wert des  $\mu$ -OH um fast 4 Einheiten, was mit dem viel geringeren Einfluss des Chlors in XIII und XIV gegenüber XII zu vergleichen ist. Einen noch grösseren Einfluss als Cl übt F aus, und gewaltig ist die Senkung der Acidität des  $\mu$ -OH-Protons durch OH im Hydroxo-Erythro-Ion, die mindestens 8 pK-Einheiten ausmacht, was mit der Differenz  $\text{pK}_1$ - $\text{pK}_2$  von X und XI verglichen werden kann.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]^{3+}$	<i>trans</i> - $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{3+}$	<i>cis</i> - $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{OH}_2)_2]^{3+}$
IX. $\text{pK} = 5,2^{12)}$	X. $\text{pK}_1 = 4,1^{12)}$ $\text{pK}_2 = 7,5$	XI. $\text{pK}_1 = 4,8^{12)}$ $\text{pK}_2 = 7,2$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$
XII. $\text{pK}_1 = 4,1^{17)}$ $\text{pK}_2 = 5,6$	XIII. $\text{pK} = 5,2^{17)}$	XIV. $\text{pK} = 6,0^{17)}$

### Präparativer Teil

1. *n-Rhodochlorid* mit dem Kation I wurde nach der Vorschrift von LINHARD<sup>5)</sup> hergestellt. Die Ausbeute kann erheblich gesteigert werden, wenn man die käufliche Ammoniaklösung vor der Verwendung unter Kühlung mit  $\text{NH}_3$ -Gas sättigt. Es ist auch günstig, die mit Zink reduzierte Chromchloridlösung und die  $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung vor dem Mischen mit einer Eis-Kochsalz-Mischung zu kühlen. Das beim Durchblasen von Luft ausfallende Komplexsalz wurde mehrmals umgefällt. Wenn man dabei nach den Angaben von LINHARD das Rohprodukt einfach in Wasser löst und dann mit HCl wieder fällt, erhält man Produkte, die stets durch etwas Aquo-Erythrochlorid verunreinigt sind, was auch die von LINHARD vermerkten pH-Werte der Lösungen seiner Präparate beweisen. Rhodo- und Erythrochlorid bilden Mischkristalle, durch deren Zusammensetzung die Verunreinigung nicht aufgedeckt werden kann, da der Cr- und Cl-Gehalt der beiden

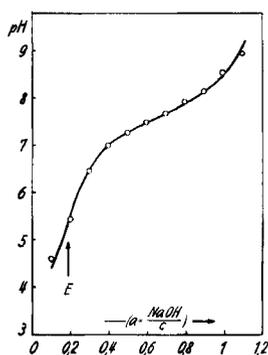


Fig. 15. Titration eines rohen Präparates von Rhodochlorid in der Strömungsapparatur.  
 $c = 2,7 \cdot 10^{-4}$  Mol/l

Salze fast genau derselbe ist und die  $\text{NH}_3$ -Gehalte sich so wenig voneinander unterscheiden, dass ein innerhalb der Fehlergrenzen liegendes Defizit von 0,3%  $\text{NH}_3$  einem Gehalt von bis zu 10% Aquo-Erythrochlorid entsprechen kann. Die alkalimetrische Titration in der Strömungsapparatur ist aber eine ausgezeichnete Methode, um die Reinheit der Rhodosalze zu prüfen. Fig. 15 zeigt eine solche Titrationskurve, bei welcher die Lage des pH-Sprunges bei E den Gehalt am stark sauren Aquo-Erythrochlorid wiedergibt.

<sup>17)</sup> H. WENGER, Dissertation ETH, Zürich 1962.

Reinere Produkte erhält man, wenn das rohe Rhodochlorid statt in Wasser in stark verdünnter HCl gelöst wird (etwa 0,001M), womit man eine Hydrolyse zu basischem Rhodo-Ion und dessen Übergang in das Hydroxo-Erythro-Ion unterbindet. Die nachträgliche Fällung mit starker Salzsäure liefert dann ein reineres Präparat.

$\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_{10}\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O}$	Ber. Cr 21,37	Cl 36,44	$\text{NH}_3$ 34,99%
(486,65)	Gef. ,, 21,33	,, 36,29	,, 34,99%

2. *Erythrochloride*. Die Chloride mit den Kationen II, IV, VI und VII sind nach den Vorschriften von LINHARD dargestellt worden. Hydroxo-Erythrochlorid und Aquo-Erythrochlorid können besonders leicht rein erhalten werden. Rhodano-Erythrochlorid und Chloro-Erythrochlorid waren aber schwierig von einem kleinen Gehalt an Aquo-Erythrochlorid zu trennen. Dieser wurde wieder mit der alkalimetrischen Titration in der Strömungsapparatur leicht aufgezeigt.

$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{OH}]\text{Cl}_4, 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Cr 22,17	Cl 30,25	$\text{NH}_3$ 32,68%
(469,20)	Gef. 22,07	,, 30,23	,, 32,72%
$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_5, \text{H}_2\text{O}$	Ber. Cr. 21,33	Cl 36,36	$\text{NH}_3$ 31,43%
(487,65)	Gef. ,, 21,34	,, 36,24	,, 31,46%
$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{NCS}]\text{Cl}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	Ber. Cr 20,39	NCS 11,32	$\text{NH}_3$ 30,04%
(510,27)	Gef. ,, 20,41	,, 10,72	,, 30,06%
$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{Cl}]\text{Cl}_4, \text{H}_2\text{O}$	Ber. Cr 21,15	Cl 37,75	$\text{NH}_3$ 32,64%
(469,63)	Gef. ,, 22,25	,, 36,85	,, 32,85%

3. *Fluoro-Erythroperchlorat* wurde ebenfalls nach den Angaben LINHARDS gewonnen. Das Salz enthielt, aufgezeigt durch die alkalimetrische Titration, zunächst 27 Molprocente Aquo-Erythroperchlorat und wurde dann so oft umkristallisiert, bis das Präparat neutral reagiert.

$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{F}](\text{ClO}_4)_4, 3\text{H}_2\text{O}$	Ber. Cr 13,91	F 2,55	$\text{NH}_3$ 20,57%
(745,21)	Gef. ,, 13,84	,, 2,50	,, 20,41%

4. *n-Rhodosulfat*. 50 g *n*-Rhodochlorid (0,103 Formelgewicht (= Fg)) wurden in ca. 2 l 0,001M HCl gelöst und 250 ml 20-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Kühlung zugegeben. Das ausgeschiedene Rohprodukt (ca. 61 g) wurde in 2,8 l 20-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst, zur Entfernung der letzten Reste Chlorid mit 5 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  versetzt, von AgCl abfiltriert und das Komplexsulfat aus dem Filtrat mit 1,2 l Äthanol ausgefällt. Waschen mit 0,001N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Alkohol, Äther und trocknen über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bis zur Gewichtskonstanz lieferte 50,5 g Rhodosulfat der Zusammensetzung:

$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_{10}]_2(\text{SO}_4)_5, 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Cr 18,92	$\text{SO}_4$ 43,70	$\text{NH}_3$ 31,00%
(1099)	Gef. ,, 18,76	,, 43,52	,, 30,72%

5. *Aquo-Erythrosulfat*. 10 g *n*-Rhodosulfat (9,1 mFg) wurden in 100 ml 2M  $\text{NH}_3$  gelöst, eine Stunde stengelassen, dann unter Eiskühlung mit 100 ml 20-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert und anschliessend mit 500 ml Äthanol ausgefällt. Der Kristallbrei wurde filtriert, mit Alkohol: Wasser = 1:4 ausgewaschen, dann mit Alkohol und schliesslich mit Äther; Trocknen über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Ausbeute 9 g.

$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{OH}]_2(\text{SO}_4)_5, 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Cr 18,90	$\text{SO}_4$ 43,69	$\text{NH}_3$ 27,85%
(1101)	Gef. ,, 18,94	,, 43,20	,, 27,90%

6. *Hydroxo-Erythrosulfat*. 17,3 g (36,9 mFg.) Hydroxo-Erythrochlorid wurden in 200 ml Wasser gelöst und bei 0° mit 23 g  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  etwa  $\frac{1}{2}$  Std. gerührt. Nun wurde mit 100 ml Äthanol versetzt, der Kristallbrei abfiltriert und dann 5mal mit je 15 ml Wasser extrahiert. Die Extrakte wurden erneut mit Äthanol gefällt, der Niederschlag mit Alkohol und Äther gewaschen und über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{OH}](\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}$ (555)	Ber. Cr 18,72	$\text{SO}_4$ 34,60%	Gef. Cr 18,65	$\text{SO}_4$ 34,25%
--	---------------	----------------------	---------------	----------------------

7. *Rhodano-Erythrosulfat*. 10 g Rhodano-Erythrochlorid (= 19,6 mFg) wurden in 300 ml Wasser gelöst und mit 200 ml 20-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tropfenweise unter Eiskühlung versetzt. Anschliessend wurden noch 500 ml Alkohol zugetropft, die Fällung abgenutscht, wieder in 600 ml Wasser gelöst und in der Kälte erneut mit Äthanol ausgefällt. Schliesslich wurde mit Alkohol und Äther gewaschen und einige Tage über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet.

$[\text{Cr}_2\text{OH}(\text{NH}_3)_9\text{NCS}](\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$	Ber. Cr 18,56	SCN 10,36	$\text{SO}_4$ 34,08	$\text{NH}_3$ 27,31%
(560)	Gef. ,, 18,43	,, 9,82	,, 33,75	,, 26,58%

8. *Fluoro-Erythrosulfat*. 10 g Aquo-Erythrochlorid (20,5 mFg) wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit 103 mFg AgF (aus Silberoxid und  $H_2F_2$  hergestellt) versetzt. Das ausgefallene AgCl wurde abfiltriert und die Lösung mit gesättigter  $Na_2SO_4$ -Lösung versetzt. Nach wenigen Minuten begann die Ausscheidung des Komplexsulfates. Nach  $1\frac{1}{2}$  Std. Köhlen mit Eiswasser wurde der Kristallbrei filtriert, zur Umfällung nochmals in 500 ml 20-proz.  $H_2SO_4$  gelöst und mit 400 ml Äthanol versetzt, mit Alkohol und Äther gewaschen und über  $H_2SO_4$  getrocknet.

Eine weitere Menge wurde aus Fluoro-Erythroperchlorat hergestellt, indem die Lösung durch eine Anionentauscher-Säule, die mit  $NaHSO_4$  aufgeladen worden war, geschickt wurde. Im Eluat wurde das Komplexsulfat mit Alkohol gefällt und wie oben gewaschen und getrocknet.

$[Cr_2OH(NH_3)_8F](SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (521,4)	Ber. Cr 19,90 Gef. „ 19,80	$NH_3$ 29,35 „ 29,20	F 3,65 „ 3,54	$SO_4$ 36,80% „ 37,42%
--	-------------------------------	-------------------------	------------------	---------------------------

*Analytik*. Chrom wurde komplexometrisch durch Rücktitration oder nach Oxydation zu Chromat jodometrisch bestimmt. Für  $NH_3$  wurde die KJELDAHL-Methode angewandt. Chlorid wurde potentiometrisch mit  $AgNO_3$  titriert. Rhodan im Rhodano-Erythrochlorid wurde oxydiert und der Schwefel als  $BaSO_4$  gravimetrisch ermittelt. Im Rhodano-Erythrosulfat konnte  $NCS^-$  potentiometrisch mit  $AgNO_3$  titriert werden.

Für die Bestimmung des Fluors wurde der Komplex mit NaOH und  $H_2O_2$  zerstört und die Lösung durch eine Anionentauscher-Säule in Chloridform geschickt. Chromat wurde von dieser zurückgehalten, während  $F^-$  mit KCl leicht ausgewaschen werden konnte. Die Bestimmung von  $F^-$  im Eluat wurde entweder gravimetrisch mit Triphenylzinnchlorid oder titrimetrisch mit Thornitrat und Alizarinsulfosäure als Indikator durchgeführt.

#### SUMMARY

Cryoscopic measurements with *n*-Rhodochromium(III)-sulfate and 4 different Erythrochromium(III)-sulfates have been carried out, using the melt of  $Na_2SO_4$ ,  $10H_2O$  as a solvent. The data prove that all the Rhodo and Erythro salts contain binuclear complexes of the general composition  $[(NH_3)_5Cr-OH-Cr(NH_3)_4X]^{v+}$ ,  $X = NH_3, H_2O, OH^-, F^-, Cl^-, NCS^-$  ( $v = 5+$  or  $4+$ ). On adding a base, the bridging OH of the ions with  $X = NH_3, F^-, Cl^-, NCS^-$  can be deprotonated and the equilibria constants (pK-values) of these reactions have been determined in a flow apparatus. The substituent X exerts an extraordinarily strong influence on the acidity of the bridging OH. The absorption spectra of the unstable deprotonated complexes ( $\mu$ -Oxo complexes) have also been taken in the flow apparatus and are compared with the spectra of the corresponding  $\mu$ -Hydroxo complexes. The deprotonated species undergo rapid hydrolysis; the nature of these reactions has been elucidated and their rates have been determined.

Zürich, Laboratorium für Anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule