

CHROM. 4729

PAPIERIONOPHORETISCHE VERFOLGUNG DER DARSTELLUNG
GEMISCHTER CYANO—THIOCYANATOCHROMATE(III)

E. BLASIUS, H. AUGUSTIN UND U. WENZEL

*Institut für Analytische Chemie und Radiochemie der Universität des Saarlandes, 6600 Saarbrücken
(B.R.D.)*

(Eingegangen am 17. März 1970)

SUMMARY

Paper ionophoretic investigation of the composition of a mixture of cyano—thiocyanatochromates(III)

When $K_3[Cr(SCN)_6]$ reacts with KCN in boiling acetonitrile a mixture of all complex ions $[Cr(SCN)_{6-x}(CN)_x]^{3-}$ ($x = 0, 1, \dots, 6$) is formed. This reaction can be observed by high-voltage paper ionophoresis. The R_B -values give a first evidence of the composition of the complex ions.

EINLEITUNG

Die Chemie des Cr(III) in wässriger Lösung wird durch die starke Tendenz zur Komplexbildung bestimmt. Gemischte Aquo—Thiocyanatochromate(III)^{1,2} sowie gemischte Aquo—Cyanochromate(III)³⁻⁶ sind bereits dargestellt und untersucht worden. Gemischte Cyano—Thiocyanatochromate(III) wurden jedoch—soweit bekannt—bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

In der vorliegenden Arbeit werden die Bedingungen der Umsetzung von $K_3[Cr(SCN)_6]$ mit KCN in Acetonitril papierionophoretisch verfolgt, um Unterlagen für die Trennung der gebildeten Gemischtligandkomplexe in der neu entwickelten Trennschlauchappatur⁷ zu gewinnen. Im Gegensatz zur Darstellung der Komplexe kann ihre papierionophoretische Trennung in wässriger Lösung durchgeführt werden, da sie bei 0° kinetisch stabil sind und keine Hydrolyse eintritt. Zur ersten Charakterisierung der Komplexe dienen die ermittelten R_B -Werte. In einer späteren Arbeit wird beschrieben, wie die Komplexe in grösseren Mengen isoliert und durch Elementaranalysen sowie UV-Spektren charakterisiert worden sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

Grundlagen

Bei der Papierionophorese gilt für den rein elektrophoretischen Wanderungs-

weg, korrigiert um den Einfluss von Elektroosmose und Sog, folgende Beziehung:

$$\frac{s}{z \cdot e_0} = \frac{u \cdot E \cdot t}{z \cdot e_0}$$

Hierin bedeuten:

s = rein elektrophoretischer Wanderungsweg [cm]

z = Ladung des betrachteten Ions

e_0 = Elementarladung

u = Ionenbeweglichkeit auf dem Träger [$\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$]

E = elektrische Feldstärke [$\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$]

t = Zeit.

Für ein- und denselben Papierstreifen sind t und E konstant, so dass der Weg s direkt proportional der Ionenbeweglichkeit u ist. JÖKL^{8,9} ermittelte mit der Hochspannungspapierionophorese die R_B -Werte mehrerer Komplexionen mit $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$ als Bezugssion:

$$R_{B_i} = \frac{s_i/z_i}{s_B/z_B} = \frac{u_i/z_i}{u_B/z_B} = \frac{a}{\sqrt{M_i}} + b$$

a, b = apparative Konstanten

M_i = Molekulargewicht des Ions i .

Chemikalien und Arbeitsmethoden

Über die benutzten Komplexsalze wurde bereits berichtet¹⁰. Alle anderen Substanzen waren pro analysi-Präparate der Fa. Merck. Die Hochspannungspapierionophorese-Apparatur wurde mehrfach beschrieben¹¹⁻¹³. Die Trennbedingungen für das vorliegende Problem sind:

Lösungsmittel:	Wasser
Leitelektrolyt:	0.5 M CH_3COOK /0.5 M CH_3COOH
Spannung:	2.9 kV
Stromstärke:	30 mA pro Streifen
Elektrodenabstand:	90 cm
Trennzeit:	5/4 h
Kühltemperatur:	-4°
Trägermaterial:	Filterpapier 2043 BmgI der Fa. Schleicher & Schüll.

Die Identifizierung der Zonen von $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ und $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ erfolgt durch Laufstreckenvergleich. Hierzu werden die Komplexsalze $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ und $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ zusammen auf die obere Hälfte der Ionophoresestreifen aufgetragen.

Bei den verwendeten Mengen (3-5 μl Komplexgemisch der Konzentration 0.5 Mol/l) sind die Zonen nur unter der UV-Lampe zu erkennen. Zur Dokumentation werden sie daher mit Tusche nachgezogen.

Darstellung

$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ als sehr stabiles Komplexion reagiert nicht mit KSCN. In Lösungen von Acetonitril, Formamid, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid mit verschiedenen Gehalten an $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ und KSCN, die mehrere Tage im Bombenrohr auf 100° erhitzt werden, ist auf den Ionopherogrammen nur die eine Zone von $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ zu erkennen.

Dagegen entstehen unter gleichen Bedingungen bei der Umsetzung von $K_3[Cr(SCN)_6]$ mit KCN Reaktionsprodukte. Dies erkennt man an der Farbänderung der violetten $K_3[Cr(SCN)_6]$ -Lösungen.

Bei einem Unterschuss von KCN ($[Cr(SCN)_6]^{3-}:KCN = 1:3$) bilden sich nach 1 h Reaktionszeit in den Lösungsmitteln Formamid, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid neben gemischten Cyano-Thiocyanatochromaten(III) noch Solvatkomplexe. Die Solvatkomplexionen können Ladungszahlen zwischen $3+$ und $2-$ tragen. Ihre Zonen sind daher auf den Pherogrammen weit hinter der langsamsten Zone der gemischten Cyano-Thiocyanatochromate(III) zu finden. Lediglich in Acetonitril als Lösungsmittel sind auf den Ionopherogrammen keine Solvatkomplexe zu erkennen.

Die Reaktion verläuft heterogen. Das in Acetonitril schwerlösliche KCN setzt sich mit dem leichtlöslichen violetten $K_3[Cr(SCN)_6]$ um. Die Lösung ändert dabei laufend ihre Farbe von Violett über Rot nach Orange. Ausserdem entsteht ein gelber Niederschlag. Die Gesamtheit der in Acetonitril leichtlöslichen Gemischtligandkomplexe nebst $K_3[Cr(SCN)_6]$ wird im folgenden als Komplexgruppe a, die der schwerlöslichen gelben Komplexe als Komplexgruppe b bezeichnet.

Zur eindeutigen und reproduzierbaren Festlegung des Reaktionsverlaufes in Acetonitril werden variiert: Reaktionstemperatur, Molverhältnisse, Reaktionsdauer. Hierzu werden jedesmal 10 ml einer Acetonitrillösung, welche die Reaktionspartner $K_3[Cr(SCN)_6]$ und KCN enthält, in einem 20 ml Rundkolben unter Rückfluss gerührt. Nach Abschrecken des Reaktionsgemisches auf 0° wird der gelbe Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Acetonitril gewaschen und das Filtrat im Vakuum vorsichtig eingedampft. 160 mg des gelben Niederschlages (0.5 mMol bezogen auf $K_3[Cr(CN)_6]$) bzw. 260 mg des Filtratrückstandes (0.5 mMol bezogen auf $K_3[Cr(SCN)_4]$) werden je in 1 ml Wasser aufgenommen und papierionophoretisch untersucht.

Temperatureinfluss. Bei Temperaturen $< 70^\circ$ sind Reaktionszeiten von über 4 h notwendig. Dabei wird die Reaktionslösung und der Niederschlag braun. Diese braunen Verbindungen, wahrscheinlich Polymerisationsprodukte, beeinträchtigen die Ausbeute und stören die Trennung der Komplexe.

Die günstigste Reaktionstemperatur ist 81° (Siedepunkt des Acetonitrils). Hier dauert es erfahrungsgemäss 3 h, bis das in Acetonitril schwerlösliche KCN in der festen Phase nicht mehr nachzuweisen ist.

Fig. 1 zeigt die Ionopherogramme sämtlicher entstehender Gemischtligandkomplexe.

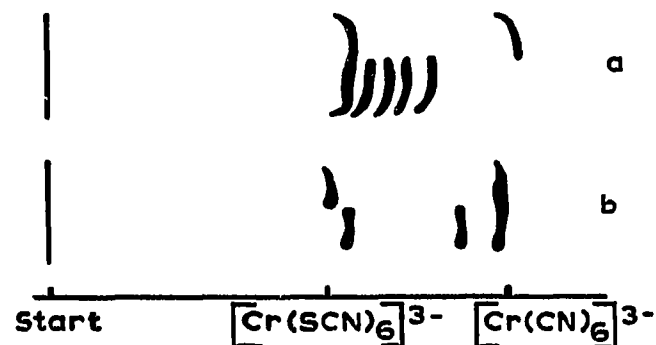


Fig. 1. Ionopherogramm sämtlicher Gemischtligandkomplexe. (a) Komplexgruppe a, (b) Komplexgruppe b; Reaktionstemperatur 81° ; $CN^{-}: [Cr(SCN)_6]^{3-} = 4:1$; Reaktionszeit 1 h.

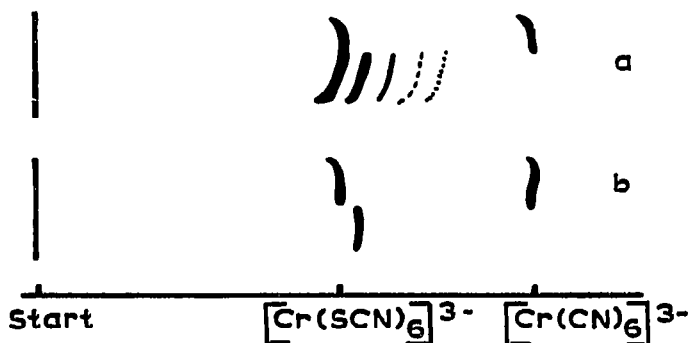


Fig. 2. Ionopherogramm der Gemischtligandkomplexe. (a) Komplexgruppe a, (b) Komplexgruppe b; Reaktionstemperatur 81° ; CN^- : $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} \leq 2:1$; Reaktionszeit 3 h

Molverhältnisse der Reaktionspartner. Es werden 2.5 mMol $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ in 10 ml Acetonitril gelöst und mit verschiedenen KCN-Mengen (1.25–25 mMol KCN) 3 h bei 81° unter Rückfluss gerührt. Nur bei diesem Konzentrationsverhältnis ist die Abtrennung der schwerlöslichen Komplexe der Gruppe b von den leichtlöslichen der Gruppe a quantitativ.

Bei einem Verhältnis $\text{CN}^-: [\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} \leq 2:1$ bildet sich neben den Komplexionen der Gruppe a die erste schwerlösliche Verbindung der Komplexgruppe b. Ihre Zone liegt auf dem Pherogramm an der gleichen Stelle wie die des ersten Komplexions der Komplexgruppe a (Fig. 2).

Bei dem Verhältnis $\text{CN}^-: [\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} > 2:1$ entstehen zwei weitere (gelbe) Komplexionen der Komplexgruppe b (Fig. 3). Liegt CN^- gegenüber $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ in neunfachem Überschuss vor, bilden sich ausschliesslich die drei Komplexionen der Komplexgruppe b.

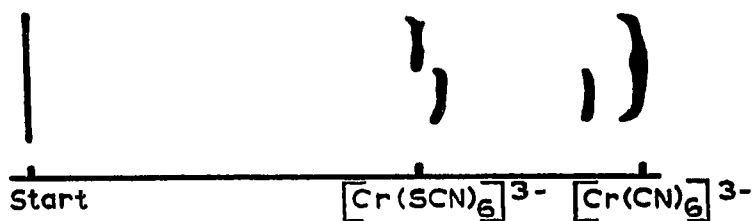


Fig. 3. Ionopherogramm der Komplexgruppe b Reaktionstemperatur 81° ; CN^- : $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} > 2:1$; Reaktionszeit 3 h.

Reaktionsdauer. 1.3 g (2.5 mMol) $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ werden mit 0.5 g (7.5 mMol) KCN in 10 ml Acetonitril bei 81° unter Rückfluss gerührt. Viertelstündlich wird die Reaktion abgebrochen und das Reaktionsgemisch bei 0° eingefroren. Fig. 4 zeigt die Ionopherogramme der Reaktionsgemische bei verschiedenen Reaktionszeiten. Nach Fig. 4 treten die beiden schnellwandernden Komplexionen der Komplexgruppe b erst auf, wenn der fünfte von Komplexgruppe a gebildet ist. Ausserdem erkennt man hier das gleichzeitige Auftreten des ersten Komplexions der Komplexgruppe a und des ersten Komplexions der Komplexgruppe b. Sie wandern beide gleich schnell.

Wie die papierionophoretischen Untersuchungen zeigen, sind die günstigsten Reaktionsbedingungen zur Darstellung des Gemisches sämtlicher Gemischtligandkomplexe die in Fig. 1 angegebenen. Unter diesen Bedingungen liegen die einzelnen Komplexe in etwa gleicher Menge vor.

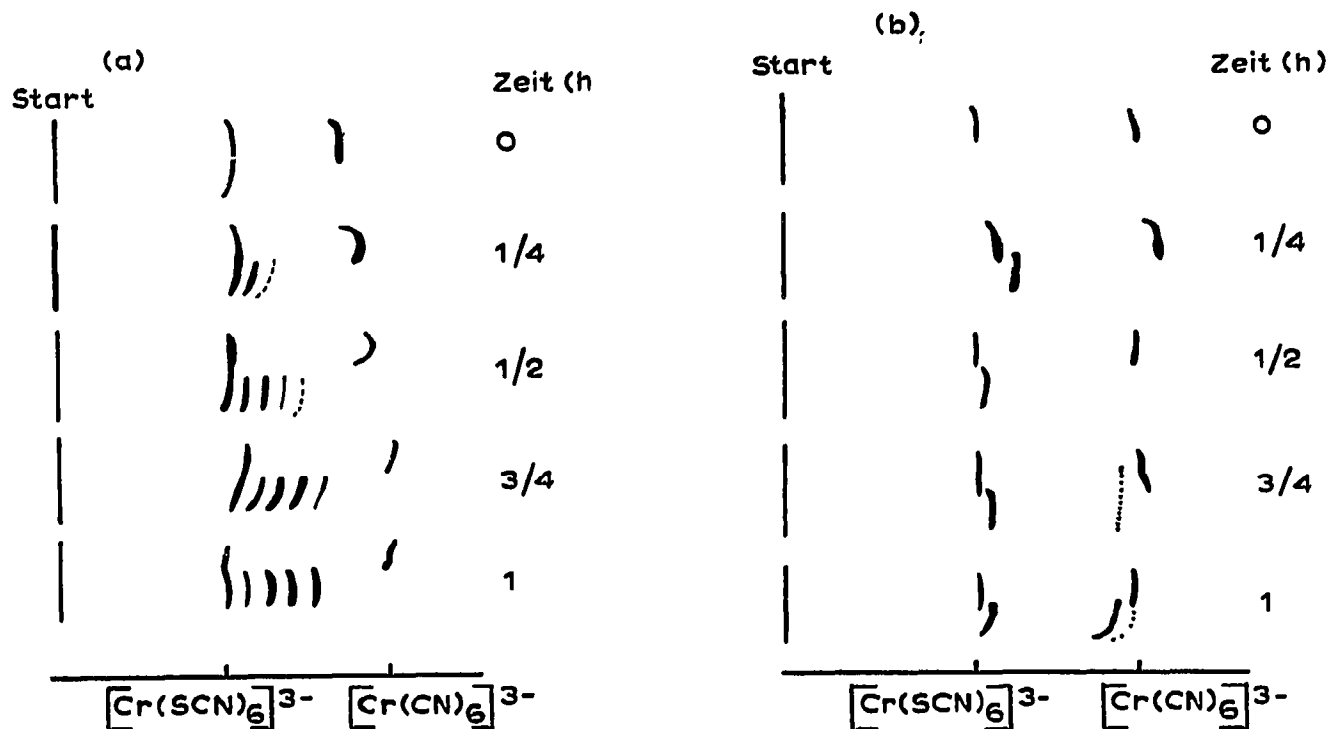


Fig. 4. Ionopherogramme der Gemischtligandkomplexe bei verschiedenen Reaktionszeiten. Reaktionstemperatur 81° ; CN^- $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-} = 3:1$; (a) Komplexgruppe a, (b) Komplexgruppe b.

R_B -Werte

Auf Grund der Ergebnisse der Hochspannungspapierionophorese verläuft die Reaktion ausgehend von $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ durch sukzessiven Ligandenaustausch SCN^- gegen CN^- über sämtliche Gemischtligandkomplexe bis zum $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$. Die R_B -Werte der einzelnen Komplexe in Abhängigkeit von $M^{-1/2}$ (M = angenommenes Molekulargewicht) liegen in guter Näherung auf einer Geraden, so dass die angegebene Zusammensetzung der Komplexionen gerechtfertigt ist (Fig. 5).

Die experimentelle Bestimmung der R_B -Werte der einzelnen Komplexionen erfolgt durch Ermittlung der rein elektrophoretischen Wanderungswege nach KLAM-

TABELLE I

R_B -WERTE DER KOMPLEXIONEN

	M	$M^{-1/2} \cdot 10^3$	R_B	$\pm \Delta R_B$
Komplexgruppe a				
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	400	5.000	1.00	—
$[\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{CN})]^{3-}$	368	5.213	1.06	0.01
$[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{CN})_2]^{3-}$	336	5.455	1.14	0.01
$[\text{Cr}(\text{SCN})_3(\text{CN})_3]^{3-}$	304	5.735	1.23	0.02
$[\text{Cr}(\text{SCN})_2(\text{CN})_4]^{3-}$	272	6.063	1.31	0.02
Komplexgruppe b				
$[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{CN})_5]^{3-}$	240	6.455	1.40	0.02
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	208	6.934	1.55	0.03
X^{n-}			(1.06)	

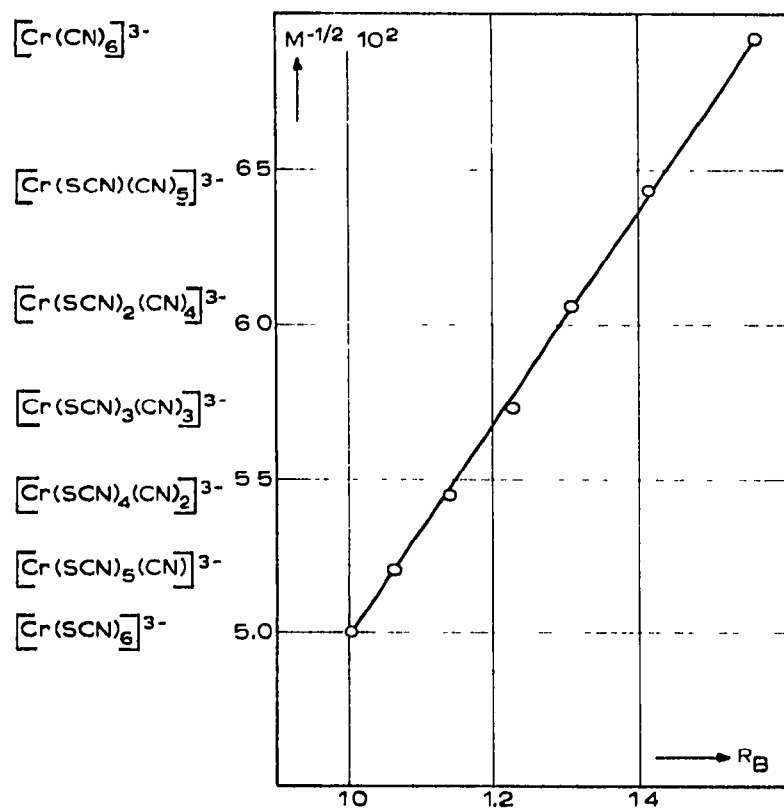


Fig. 5. R_B -Werte als Funktion von $M^{-1/2}$ ($M^{-1/2} \cdot 10^2$).

BERG *et al.*¹⁴ mit Stärke als neutraler Indikatorsubstanz. Hierzu werden Komplexgruppe a bzw. Komplexgruppe b (Darstellung nach den Reaktionsbedingungen der Fig. 1, wie oben beschrieben), der Hochspannungspapierionophorese unterworfen. Als Bezugsion dient $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$. Die Ergebnisse von Fig. 5 sind in der Tabelle I aufgeführt. Die angegebenen R_B -Werte stellen den Mittelwert aus zehn Bestimmungen dar. Für das nicht zur Reihe gehörende gelbe, als Kaliumsalz in Acetonitril schwerlösliche Komplexion X^{n-} , das gleichschnell mit dem Komplexion $[\text{Cr}(\text{SCN})_5(\text{CH})]^{3-}$ wandert, kann kein R_B -Wert angegeben werden, da seine Ladung nicht bekannt ist. Der in Klammern angezeigte Wert geht von der Annahme einer Ionenladung von 3- aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Gemische sämtlicher Komplexionen $[\text{Cr}(\text{SCN})_{6-x}(\text{CN})_x]^{3-}$ ($x = 0, 1, \dots, 6$) entstehen bei der Umsetzung von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ mit KCN in siedendem Acetonitril. Die Reaktion wird mit Hilfe der Hochspannungspapierionophorese verfolgt. Die ermittelten R_B -Werte stellen einen ersten Beleg für die Zusammensetzung der Komplexionen dar.

Für die Bereitstellung von Mitteln danken wir der deutschen Forschungsgemeinschaft.

LITERATUR

- 1 N. BJERRUM, *Danske Selsk. Skr.*, 12 (1928) 147.
- 2 N. BJERRUM, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 118 (1931) 131.

- 3 R. KRISHNAMURTHY, W. B. SHAAP UND J. R. PERUMAREDDI, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1338.
 - 4 J. P. BIRK UND J. H. ESPENSON, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 991.
 - 5 D. K. WAKEFIELD UND W. B. SHAAP, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 512.
 - 6 D. K. WAKEFIELD UND W. B. SHAAP, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 811
 - 7 E. BLASIUS UND U. WENZEL, *J. Chromatog.*, 49 (1970) 527
 - 8 V. JOKL, *J. Chromatog.*, 13 (1964) 451.
 - 9 V. JOKL, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 71.
 - 10 E. BLASIUS UND H. AUGUSTIN, *Z. Anal. Chem.*, 250 (1970) 191
 - 11 E. BLASIUS UND W. PREETZ, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 335 (1965) 1.
 - 12 E. BLASIUS UND H. THIELE, *Z. Anal. Chem.*, 197 (1963) 347.
 - 13 E. BLASIUS UND R. KRÄMER, *J. Chromatog.*, 20 (1965) 367.
 - 14 H. KLAMBERG, W. KREY UND H. SARAN, *Z. Anal. Chem.*, 215 (1966) 365
- J. Chromatog.*, 49 (1970) 520-526