

## Kinetik und Mechanismus der Substitutionsreaktionen von Komplexverbindungen, 10. Mitt.:

Solvolyse des  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$ -Ions  
in Äthanol—Wasser-Mischungen

Von

**J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu und L. Zöldi**

Aus der Chemischen Fakultät der Babeş-Bolyai Universität, Cluj, Rumänien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Juni 1968)

Es wurde die Solvolyse des Komplexions  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$  in verschiedenen Äthanol—Wasser-Mischungen kinetisch untersucht. Die exper. Ergebnisse können durch Annahme von zwei parallelen Prozessen erklärt werden. Der Austausch des ersten NCS ist eine Reaktion erster Ordnung (bez. auf das ursprüngliche Komplexion), mit einer Aktivierungsenergie von etwa 31—32 kcal/Mol und einer Aktivierungsentropie von etwa 20 Cl. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wird von der Lösungsmittelzusammensetzung praktisch nicht beeinflusst. Der Austausch der p-Toluidinmoleküle scheint eine Reaktion zweiter Ordnung (erster Ordnung bez. auf das Komplexion und erster Ordnung bez. auf Äthanol) zu sein. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion beträgt etwa 23—24 kcal/Mol, die Aktivierungsentropie ist fast Null. Die Wasserstoffionenkonzentration hat praktisch keinen Einfluß auf den Austausch der NCS<sup>-</sup>-Ionen; der p-Toluidinaustausch wird dagegen durch die Anwesenheit von Mineralsäuren merklich beschleunigt.

The solvolysis of the  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-toluidine})_2]^-$  complex ion was studied in various ethanol—water mixtures. Experimental results can be explained by assuming two parallel processes. Substitution of the first thiocyanato group is a first order reaction with regard to the initial complex ion having an activation energy of about 31—32 kcal/mole and an activation entropy of about 20 Cl. The rate of this reaction is practically not influenced by the solvent composition. Substitution of the p-toluidine molecules appears to be a second order reaction (first order with regard to the complex ion as well as to ethanol). It has an activa-

tion energy of about 23—24 kcal/mole and nearly zero activation entropy. Substitution of thiocyanato ions shows practically no dependence on the hydrogen ion concentration. Substitution of p-toluidine, however, is faster in the presence of mineral acids.

In einer vorhergehenden Arbeit<sup>1</sup> haben wir die Solvolyse des  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]^-$ -Ions in Äthanol—Wasser-Mischungen untersucht und den gleichzeitigen Ablauf von zwei Ligandenaustauschreaktionen festgestellt. Wenn das Lösungsmittel kleine Mengen Äthanol enthält, ist der Austausch von Thiocyanationen die überwiegende Reaktion. Mit steigender Äthanolkonzentration wächst die Bedeutung der anderen Reaktion, des Anilin-Austausches. In dieser Hinsicht haben wir einen grundsätzlichen Unterschied zwischen der Solvolyse des Anions des *Reinecke*-Salzes,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]^-$ , die von *Adamson*<sup>2</sup> untersucht worden war, und des bei uns untersuchten Komplexions gefunden: Im Falle des *Reinecke*-Salzes wird das Ammoniak nicht ausgetauscht, der Anilinaustausch findet dagegen in äthanolischen Lösungen, und auch in sauren Lösungen mit einer hinlänglich großen Geschwindigkeit statt.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über ein analoges Studium der Ligandenaustauschreaktionen des  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$ -Ions. Wir haben bei verschiedenen Temperaturen und in 5 Äthanol—Wasser-Mischungen [die 16,2, 24,2, 48,5, 72,7 bzw. 97,0% (in Volum) Äthanol enthielten] die Änderung der gesamten  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$ -Ionenkonzentration in der Zeit verfolgt. Diese Messungen erlaubten uns, die Kinetik der Gesamtreaktion zu untersuchen. Die graphische Darstellung von  $\log c/c_0$  gegen die Zeit zeigt eine gute Linearität, das heißt, daß der Gesamtprozeß scheinbar erster Ordnung ist.

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, hängt die Geschwindigkeitskonstante von der Lösungsmittelzusammensetzung stark ab, ähnlich wie im Falle des analogen Anilinderivates. Aus den experimentellen Angaben wurden die Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen und Lösungsmittelzusammensetzungen berechnet. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die Linearisierung der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten, der *Arrhenius*-Gleichung entsprechend, erlaubte uns die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenergie und des Frequenzfaktors *PZ*. Diese Größen sind in Tab. 2, samt den mit Hilfe der bekannten Formel:

$$S^{\ddagger} = 2,3 R \lg \frac{PZ \cdot h}{kT}$$

erhaltenen Aktivierungsentropiewerten, angegeben.

<sup>1</sup> J. Zsakó, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, Rev. roumaine Chim. **13**, 577 (1968).

<sup>2</sup> A. W. Adamson, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3183 (1958).

Die scheinbare Aktivierungsenergie, wie auch die Aktivierungs-entropie, vermindert sich mit der Erhöhung des Äthanolgehaltes des Lösungsmittels.

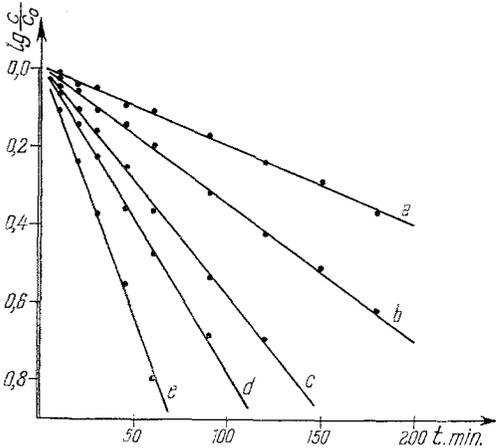


Abb. 1.

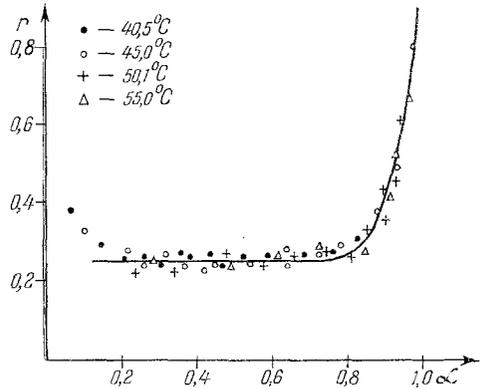


Abb. 2.

Abb. 1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der globalen Reaktion. a = 24,2% Äthanol, 40,1° C; b = 24,2% Äthanol, 45,0° C; c = 72,7% Äthanol, 40,1° C; d = 97% Äthanol, 40,1° C; e = 24,2% Äthanol, 53° C

Abb. 2. Verhältnis  $r = [NCS^-]/(c_0 - c)$  in Abhängigkeit von dem Umwandlungsgrad  $\alpha$  des ursprünglichen Komplexions. Äthanolgehalt des Lösungsmittels: 48,5%

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten des globalen Prozesses ( $k \cdot 10^4, s^{-1}$ )

$t, ^\circ C$	Äthanolkonzentration, Vol%				
	16,2	24,2	48,5	72,7	97,0
40,1	—	0,78	—	2,26	3,31
40,5	—	—	1,29	—	—
42,0	0,61	—	—	—	—
45,0	—	1,35	2,90	5,07	7,95
47,0	1,03	—	—	—	—
50,1	—	2,98	4,92	8,81	10,3
52,0	2,73	—	—	—	—
53,0	—	4,99	—	11,1	—
55,0	—	—	9,19	—	21,5
60,5	—	—	17,3	—	—

Um die Solvolyse der NCS<sup>-</sup>-Ionen von der Solvolyse des p-Toluidins zu trennen, gleichzeitig mit der Bestimmung der Konzentration des nicht umgewandelten Komplexions, haben wir auch die Konzentration der frei-

gewordenen NCS<sup>-</sup>-Ionen gemessen und das Verhältnis zwischen der Konzentration der freien NCS<sup>-</sup>-Ionen und der Konzentration der umgewandelten Komplexverbindung:  $r = [\text{NCS}^-]/(c_0 - c)$  bestimmt.

Tabelle 2. Scheinbare Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie des globalen Prozesses

	Äthanolkonzentration, Vol%				
	16,2	24,2	48,5	72,7	97,0
$E_a^+$ , kcal/Mol	30,5	29,2	26,4	25,1	24,2
lg $PZ$	16,9	16,2	14,6	13,9	13,4
$S^\ddagger$ , Cl	19,0	15,8	8,1	5,0	3,0

Dieses Verhältnis bleibt konstant während der Solvolyse im Falle des *Reinecke*-Salzes, wie *Adamson* gefunden hat<sup>2</sup>, und sein Wert ist ungefähr 2. *Adamson* hat hieraus gefolgert, daß zwei Thiocyanationen gleichzeitig ausgetauscht werden. Im Falle des Anilinderivates haben wir ebenfalls ein konstantes Verhältnis  $r$  gefunden<sup>1</sup>, wenigstens, solange die Zersetzung des ursprünglichen Komplexes 80–85% nicht überschritten hatte. Die von uns gefundenen  $r$ -Werte sind viel kleiner und von Äthanolgehalt stark abhängig, was wir durch die Solvolyse der Anilinmoleküle erklärt haben. Mit Hilfe der vorliegenden Messungen erhielten wir ein ähnliches allgemeines Bild auch im Falle der Solvolyse des p-Toluidinderivates. Die graphische Darstellung des Verhältnisses  $r$  gegen den Umwandlungsgrad  $\alpha$  des ursprünglichen Komplexes gibt je eine einzige Kurve für jede Lösungsmittelzusammensetzung, unabhängig von der Anfangskonzentration des Komplexes und in erster Näherung auch von der Temperatur. Das Verhältnis  $r$  hat einen beinahe konstanten Wert bis fast zur vollständigen Umwandlung des Komplexes. Wir konnten keine regelmäßige Änderung des  $r$ -Wertes mit der Temperatur nachweisen und wir haben nur eine unregelmäßige Streuung der experimentellen Daten um die gemeinsame Kurve beobachtet.

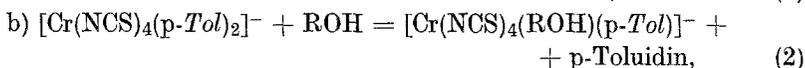
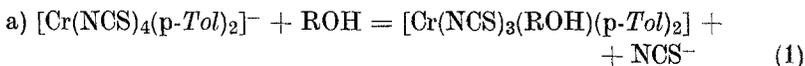
Wie aus dieser Abbildung hervorgeht, hat das Verhältnis  $r$  während der Solvolyse bei allen untersuchten Temperaturen ungefähr denselben Wert und fängt erst dann deutlich an zu wachsen, wenn der größte Teil des ursprünglichen Komplexes schon umgewandelt ist. Im Gebiet der Konstanz haben wir, in Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung die folgenden  $r$ -Werte erhalten:

Äthanolgehalt (Vol.%)	16,2	24,2	48,5	72,7	97,0
Verhältnis $r$	0,72	0,42	0,25	0,14	0,10

Diese Werte sind ebenfalls viel kleiner als die von *Adamson* gefundenen, und vermindern sich deutlich, wie man leicht sieht, mit der

Erhöhung des Äthanolgehaltes. Die erhaltenen Ergebnisse versuchten wir mit Hilfe der folgenden Hypothesen zu erklären:

1. Die Solvolyse des Komplexions besteht aus zwei parallelen Prozessen, nämlich:



wo p-Tol ein Molekül p-Toluidin und ROH ein Molekül Lösungsmittel (Wasser oder Alkohol) bedeutet.

2. Auf den Prozeß (1) folgt die praktisch augenblickliche Reaktion  $[\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{ROH})(\text{p-Tol})_2] + \text{ROH} = [\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{ROH})_2(\text{p-Tol})_2]^+ + \text{NCS}^-$  (3)

Diese Annahme scheint uns wahrscheinlich zu sein aus folgenden Gründen:

a) Im Falle des *Reinecke*-Salzes, wo  $\text{NH}_3$  nicht ausgetauscht ist, hat *Adamson* das Verhältnis  $r = 2$  gefunden.

b) Im Falle des Anilinderivates ändert sich  $r$  in ähnlicher Weise mit dem Äthanolgehalt als bei der hier untersuchten Verbindung, und bei kleinen Äthanolkonzentrationen nähert sich  $r$  dem Wert 2.

Wenn diese Hypothesen richtig sind, können die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1) und (2) leicht aus den globalen Geschwindigkeitskonstanten mit Hilfe der in unserer früheren Arbeit<sup>1</sup> gegebenen Formeln:

$$k_1 = k \frac{r}{2} \quad \text{und} \quad k_2 = k \left( 1 - \frac{r}{2} \right) \quad (2)$$

berechnet werden [ $k$ ,  $k_1$  und  $k_2$  sind die Geschwindigkeitskonstanten des globalen Prozesses, bzw. der Reaktionen (1) und (2)].

Um den Einfluß der Streuung der experimentellen Daten möglichst besser auszuschließen, benutzten wir für die Berechnung der Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  anstatt der experimentell bestimmten globalen Konstanten die „theoretischen“ Geschwindigkeitskonstanten, die mit Hilfe der *Arrhenius*-Gleichung aus der in der Tab. 2 gegebenen Aktivierungsenergie und lg *PZ*-Werten ausgerechnet wurden.

Die so erhaltenen Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  sind in den Tab. 3 und 4 wiedergegeben.

Wie aus diesen Tabellen hervorgeht, ist die Konstante  $k_1$  fast unabhängig von der Äthanolkonzentration des Lösungsmittels, d. h., die Geschwindigkeit der Reaktion (1) wird praktisch von der Lösungsmittelzusammensetzung nicht beeinflusst. Diese Schlußfolgerung stimmt sehr gut mit den Beobachtungen von *Adamson* überein, wonach in Alkohol—Wasser-Mischungen die Solvolysengeschwindigkeit des *Reinecke*-Salzes —

bei welchem nur die Thiocyanationen ausgetauscht werden — nicht von der Alkoholkonzentration abhängig ist.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1)  
( $k_1 \cdot 10^5, s^{-1}$ )

$t, ^\circ C$	Äthanolkonzentration, Vol%				
	16,2	24,2	48,5	72,7	97,0
40,1	—	1,51	—	1,65	1,80
40,5	—	—	1,76	—	—
42,0	2,03	—	—	—	—
45,0	—	3,16	3,22	3,11	3,25
47,0	4,34	—	—	—	—
50,1	—	6,46	6,22	5,75	5,95
52,0	9,12	—	—	—	—
53,0	—	9,68	—	8,16	—
55,0	—	—	11,2	—	10,4
60,5	—	—	22,4	—	—

Tabelle 4. Scheinbare Geschwindigkeitskonstanten  
der Reaktion (2) ( $k_2 \cdot 10^4, s^{-1}$ )

$t, ^\circ C$	Äthanolkonzentration, Vol%				
	16,2	24,2	48,5	72,7	97,0
40,1	—	0,57	—	2,27	3,43
40,5	—	—	1,23	—	—
42,0	0,36	—	—	—	—
45,0	—	1,19	2,26	4,26	6,18
47,0	0,77	—	—	—	—
50,1	—	2,44	4,36	7,87	11,3
52,0	1,61	—	—	—	—
53,0	—	3,66	—	11,2	—
55,0	—	—	7,85	—	19,8
60,5	—	—	15,7	—	—

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (2) nimmt dagegen mit der Zunahme der Äthanolkonzentration stark zu. Das erlaubt uns, eine partielle Reaktionsordnung bezüglich des Äthanol zu suchen. Der Quotient der Konstante  $k_2$  und der Molkonzentration des Äthanol ist bei gegebener Temperatur annähernd konstant. Die Reaktion (2) scheint also eine Reaktion zweiter Ordnung zu sein (erster Ordnung bezüglich der Komplexionen und erster Ordnung bezüglich Äthanol).

Auf Grund der obigen Ergebnisse kann man annehmen, daß in der Reaktion (2) die p-Toluidinmoleküle gegen Äthanolmoleküle ausgetauscht werden. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion zweiter Ordnung sind in der Tab. 5 gegeben.

Tabelle 5. Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung für die Reaktion (2)  $k'_2 \cdot 10^5, \text{s}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ 

$t, ^\circ\text{C}$	Äthanolkonzentration, Vol%				
	16,2	24,2	48,5	72,7	97,0
40,1	—	1,38	—	1,82	2,06
40,5	—	—	1,48	—	—
42,0	1,31	—	—	—	—
45,0	—	2,88	2,72	3,41	3,71
47,0	2,77	—	—	—	—
50,1	—	5,92	5,24	6,31	6,79
52,0	5,81	—	—	—	—
53,0	—	8,85	—	8,97	—
55,0	—	—	9,44	—	11,9
60,5	—	—	18,9	—	—

Betreffs der Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie der beiden Prozesse kann man Folgendes sagen: Da die scheinbare Aktivierungsenergie der Solvolyse mit der Zunahme der Äthanolkonzentration abnimmt und gleichzeitig die relative Geschwindigkeit der Reaktion (2) zunimmt, kann man annehmen, daß die Reaktion (1) eine größere Aktivierungsenergie, etwa 31—32 kcal/Mol, benötigt, während die Aktivierungsenergie der Reaktion (2) viel kleiner, wahrscheinlich etwa 23—24 kcal/Mol, sein muß (s. Tab. 2). Man kann in ähnlicher Weise annehmen, daß die Aktivierungsentropie der Reaktion (1) größer, die der Reaktion (2) dagegen sehr klein, eventuell sogar negativ, ist.

Weiter haben wir den Einfluß der Acidität auf diese Solvolysereaktionen untersucht. Dieselben kinetischen Messungen wurden in 24,2 Vol.% Äthanol in Anwesenheit von verschiedenen Perchlorsäuremengen ausgeführt. Die Gesamtgeschwindigkeit der Solvolyse wird durch die Acidität wesentlich beeinflusst; mit Zunahme der Konzentration der Perchlorsäure nimmt die Solvolysengeschwindigkeit zu. Die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 6 zusammengestellt, die auch die Werte der Aktivierungsenergie,  $\log PZ$  und der Aktivierungsentropie enthält. Aus dieser Tabelle kann man sehen, daß zunehmende Säurekonzentration die Aktivierungsenergie sowie die Aktivierungsentropie verringert.

Das Verhältnis  $r$  wurde auch in diesem Falle bestimmt und in Tab. 6 eingetragen. Die Abnahme des Verhältnisses  $r$  und die gleichzeitige Zunahme der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten zeigt, daß in Gegenwart der Wasserstoffionen die Geschwindigkeit der Reaktion (2) wesentlich zunimmt.

Mit Hilfe der Formeln (4) wurden aus den in der Tab. 6 gegebenen kinetischen Parametern die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  berechnet. Die erhaltenen Werte sind in Tab. 7 wiedergegeben.

Tabelle 6. Einfluß der Perchlorsäure auf die Kinetik des globalen Prozesses in Äthanol—Wasser-Mischung mit 24,2 Vol% Äthanolgehalt

Säurekonz., Mol/l	$k_1 \cdot 10^4, s^{-1}$				$E_a^+, kcal/Mol$	lg PZ	$S^\ddagger, Cl$	$r$
	40° C	45° C	50° C	55° C				
$3 \cdot 10^{-4}$	0,67	1,54	2,90	6,78	30,9	17,4	21,1	0,39
$10^{-3}$	0,68	1,57	3,42	6,55	31,0	17,5	21,4	0,33
$3 \cdot 10^{-3}$	0,79	1,82	3,76	7,46	30,4	17,1	19,9	0,27
$10^{-2}$	0,94	2,10	4,17	8,91	30,3	17,1	19,9	0,24
$3 \cdot 10^{-2}$	1,19	2,38	4,77	9,84	28,8	16,1	15,4	0,21
$10^{-1}$	1,42	2,96	5,75	10,5	27,2	15,2	10,9	0,18

Tabelle 7. Einfluß der Perchlorsäure auf die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1) und (2)

Säurekonz., Mol/l	$k_1 \cdot 10^4, s^{-1}$				$k_2 \cdot 10^4, s^{-1}$			
	40° C	45° C	50° C	55° C	40° C	45° C	50° C	55° C
$3 \cdot 10^{-4}$	0,13	0,29	0,61	1,27	0,54	1,18	2,51	5,23
$1 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,25	0,54	1,12	0,58	1,27	2,73	5,68
$3 \cdot 10^{-3}$	0,10	0,24	0,50	1,03	0,71	1,53	3,21	6,61
$1 \cdot 10^{-2}$	0,11	0,25	0,52	1,06	0,84	1,81	3,78	7,77
$3 \cdot 10^{-2}$	0,12	0,25	0,52	1,02	1,05	2,15	4,38	8,64
$1 \cdot 10^{-1}$	0,13	0,26	0,51	0,97	1,32	2,63	5,11	9,74

Wie aus dieser Tabelle leicht ersichtlich ist, wird die Konstante  $k_1$  von der Wasserstoffionenkonzentration fast gar nicht beeinflusst. Die Konstante  $k_2$  hängt dagegen von der Acidität der Lösungen stark ab: sie nimmt mit zunehmender Säurekonzentration in dem untersuchten Intervalle auf etwa das Doppelte zu.

Die Zunahme der Acidität hat einen ähnlichen Einfluß wie die Erhöhung des Äthanolgehaltes des Lösungsmittels; beide beschleunigen die Reaktion (2) und lassen die Reaktion (1) unverändert. Die Abnahme der Aktivierungsenergie und der Aktivierungsentropie (s. Tab. 4) ist also ebenfalls die Folge der Zunahme der Geschwindigkeit der Reaktion (2), die eine kleinere Aktivierungsenergie und Aktivierungsentropie als die Reaktion (1) hat, während die Geschwindigkeit der Reaktion (1) konstant bleibt.

### Experimenteller Teil

#### Darstellung von *p*-Toluidin $\cdot$ H[Cr(NCS)<sub>4</sub>(*p*-Toluidin)<sub>2</sub>]

Alle kinetischen Untersuchungen wurden mit *p*-Toluidin  $\cdot$  H[Cr(NCS)<sub>4</sub>(*p*-Toluidin)<sub>2</sub>] durchgeführt. Diese *Reinecke*-Salz-analoge Verbindung wurde aus 0,1 Mol entwässertem K<sub>2</sub>[Cr(NCS)<sub>6</sub>] und 0,5 Mol *p*-Toluidin unter Erwärmen (ohne Lösungsmittel) dargestellt. Nach 4—5stdg. Stehenlassen bei

Wasserbadtemp. geht die anfangs blauviolette Farbe der Masse in Dunkelrot über. Nach Abkühlen wird mit Wasser und überschüss. 30—40proz. Essigsäure behandelt und dann abfiltriert. Der zurückbleibende Brei wird in 200—250 ml Äthanol gelöst und mit 1500 ml Wasser versetzt. Es fällt sofort ein mikrokristalliner, braunroter Niederschlag aus. Die ausgeschiedene Masse wird abgesaugt, 3—4mal mit Wasser gewaschen, dann bei Raumtemp. an der Luft getrocknet; Ausb.: 85% d. Th.

#### Analyse



Ber. Cr 8,57, S 21,13. Gef. Cr 8,62, S 21,32.

10 Derivate dieses Komplexanions:  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$  mit heterocyclischen N-Basen wurden in einer früheren Arbeit<sup>3</sup> beschrieben und charakterisiert. Das p-Toluidin  $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$  ist leicht löslich in Aceton, Methyläthylketon, Acetylaceton, Methanol und Äthanol. Seine verd. alkohol. Lösung zersetzt sich beim Stehenlassen infolge einiger komplizierter Hydrolysevorgänge. Die Hydrolyse verläuft schneller als im Falle des *Reinecke-Salzes*.

*Kinetische Messungen.* Das untersuchte Komplexsalz wurde in Äthanol aufgelöst und mit Wasser verdünnt; die Lösungsmittel waren auf die Arbeitstemperatur vorerhitzt worden. Die Lösung wurde in einem Ultrathermostat auf Arbeitstemperatur gehalten und von Zeit zu Zeit je eine Probe für die Bestimmung der Konzentration der NCS<sup>-</sup>-Ionen und der noch nicht zersetzten Komplexionen entnommen. Diese Proben wurden mit Eis rasch abgekühlt, um die Solvolyse einzufrieren (Anfangskonzentration des Komplexsalzes zwischen  $3 \cdot 10^{-3}$  und  $7 \cdot 10^{-3}$  Mol/l).

*Bestimmung von NCS<sup>-</sup>.* Die freien Thiocyanationen wurden auf photokolorimetrischem Wege bestimmt. Die Probe wurde mit überschüss. 0,1*m*-Eisen(III)-perchloratlösung versetzt und die Extinktion der Lösung unter einem Blaufilter ermittelt. Die entsprechenden Konzentrationswerte wurden mit Hilfe einer Eichkurve erhalten, die unter denselben Bedingungen mit Hilfe einer NH<sub>4</sub>NCS-Standardlösung aufgenommen worden war.

#### Bestimmung des nicht umgewandelten $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$

Zu diesem Zweck wurde die Fällung der Komplexionen durch 8-Oxychinolin-(Oxin)-Chlorhydrat benutzt; dabei fallen die Solvolysenprodukte nicht aus, weil die Substitution der NCS<sup>-</sup> zur Bildung eines Niechtelektrolyts bzw. solcher Kationen führt, welche mit den Oxinoliniumionen kein Salz geben. Das 8-Oxychinoliniumsalz der Komplexionen, die man durch den Austausch eines p-Toluidinmoleküls erhält, ist dagegen wasserlöslich.

Da das Oxin  $\cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]$  in Äthanol löslich ist, muß man die Fällung durch einen Überschuß von wäbr. Oxinlösung (die 1 Mol/l 8-Oxychinolin und 3 Mol/l HCl enthält) ausführen, und zwar so, daß die endgültige Lösung nicht mehr als 13% Äthanol enthält. Den Niederschlag filtriert man mit einer Sinternutsche G-4 und wäscht ihn mit dest. Wasser; dann löst man ihn in Methanol und mißt die Extinktion der erhaltenen rotvioletteten Lösung (Grünfilter) auf photokolorimetrischem Wege. Die Konzentration wurde mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten, der Aktivierungsenergie und der lg *PZ*-Werte wurde immer mit der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt.

<sup>3</sup> Cs. *Várhelyi* und I. *Gănescu*, Mh. Chem. **98**, 472 (1967).