

## Solvolyse des Tetrathiocyanato-dianilino-chromat(III)-ions in Aceton—Wasser-Mischungen

Von

Ion Gănescu, Valeriu Voiculescu und Csaba Várhelyi

Aus den Laboratorien für Anorganische Chemie der Universität Craiova  
und der Babeş-Bolyai-Universität, Cluj, Rumänien

Mit 6 Abbildungen

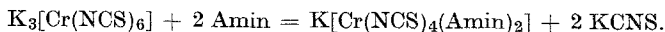
(Eingegangen am 16. Dezember 1974)

*Solvolytic of the Tetrathiocyanato-dianilino-chromate(III)-ion  
in acetone-water mixtures*

The solvolysis of the  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{aniline})_2]^-$  complex ion has been studied in various acetone-water mixtures in the presence of perchloric acid ( $10^{-3}$  —  $10^{-1}$  mole/l). In acid solutions the first two  $\text{NCS}^-$  ions are exchanged, presumably, for water molecules and in parallel an aniline molecule for acetone, the latter in a second order reaction, accelerated by hydrogen ions. The exchange of the amine is followed by the substitution of the first two  $\text{NCS}^-$  ions.

The third and fourth  $\text{NCS}^-$  ions are substituted only in neutral or weakly acid solutions. Kinetic parameters have been derived for the reactions mentioned above. The influence of solvent composition and of acidity is discussed.

In einer Reihe von Mitteilungen<sup>1-4</sup> haben wir reineckesalzähnliche Verbindungen nach der folgenden Substitutionsreaktion erhalten:

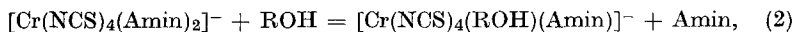
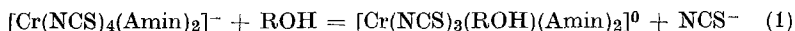


Für diese Ligandenaustauschreaktion haben wir einige aromatische Amine (Anilin, p-Anisidin, p-Phenetidin, p-Toluidin usw.), ferner auch heterocyclische Basen (Pyridin,  $\gamma$ -Picolin, Phenanthrolin) verwendet.

Die so entstehenden Tetrathiocyanato-diamin-chromat(III)-ionen erleiden einen weitgehenden, sehr komplizierten Solvatationsprozeß in wäßrigen Lösungen bzw. in Wasser—Alkoholmischungen.

In unseren vorhergehenden Arbeiten haben wir die Solvatationskinetik der  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Toluidin})_2]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Anisidin})_2]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-Phenetidin})_2]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{m-Xylidin})_2]^-$  und  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{p-$

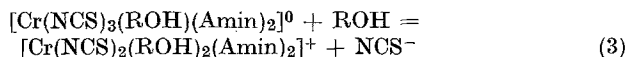
Äthylanilin)<sub>2</sub>]<sup>-</sup> in Äthanol—Wasser-Mischungen bei verschiedenen Temperaturen und Perchlorsäurekonzentrationen untersucht<sup>5-9</sup>, und den gleichzeitigen Ablauf von den folgenden zwei Ligandenaustauschreaktionen festgestellt:



wo ROH eine Molekel des Lösungsmittels (Wasser oder Alkohol) ist.

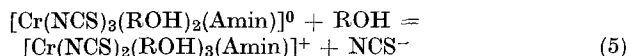
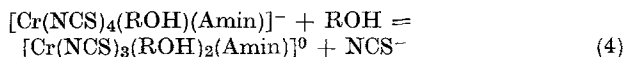
Reaktion (1) wird nicht von der Zusammensetzung des Lösungsmittels beeinflusst; sie verläuft vielleicht nach einem S<sub>N</sub>1-Mechanismus, und das NCS-Ion wird gegen eine Wassermolekel ausgetauscht.

Auf Reaktion (1) folgt die praktisch momentane Reaktion

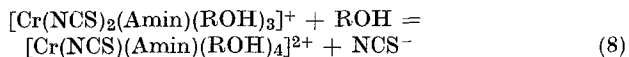
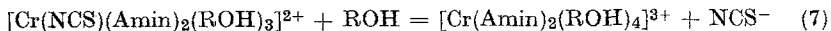
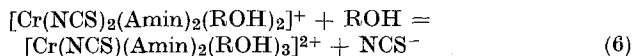


Reaktion (2) wird von der Zusammensetzung des Lösungsmittels stark beeinflusst; sie scheint nach einem S<sub>N</sub>2-Mechanismus abzulaufen und ihre Geschwindigkeit wächst mit der Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration.

Auf Reaktion (2) folgen die Reaktionen:



In neutralen Lösungen werden auch die noch gebundenen zwei NCS-Gruppen gegen Lösungsmittelmoleküle ausgetauscht:



Auch die Möglichkeit des Austausches der zweiten Aminmolekel ist gegeben. Diese Erscheinung führt zu anderen Ligandenaustauschreaktionen.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über ein analoges Studium der Ligandenaustauschreaktionen des [Cr(NCS)<sub>4</sub>(Anilin)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>-Ions in Aceton—Wasser-Mischungen. Wir haben beobachtet, daß die Solvation auch in diesem Falle zum Austausch der NCS-Gruppen und Anilinmolekel führt.

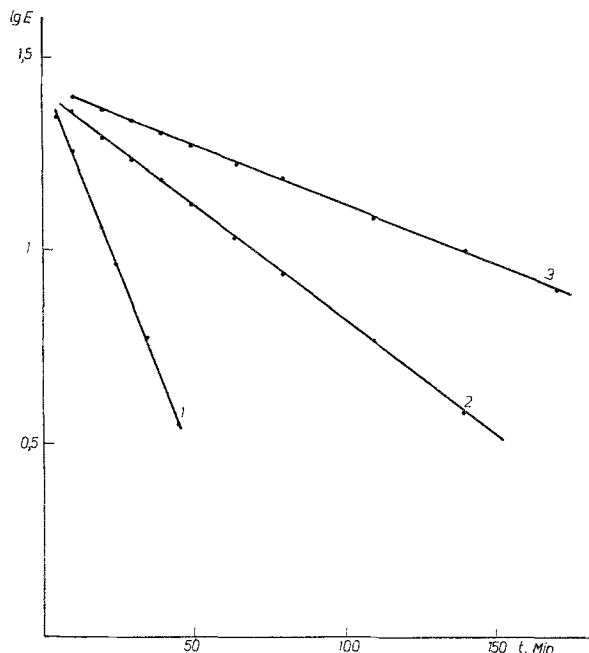


Abb. 1. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion in 25 Vol% Aceton. 1 — 52 °C; 2 — 44 °C; 3 — 40 °C

Tabelle 1. *Kinetische Parameter der Gesamtreaktion*

$T, ^\circ\text{C}$	Vol% Aceton	Geschwindigkeitskonstante, $k \cdot 10^2, \text{min}^{-1}$			
		25,0	50,0	75,0	100
34	—	—	—	—	8,28
37	—	—	—	7,88	11,64
40	0,74	3,22	3,22	11,04	—
44	1,38	1,38	6,06	17,17	23,92
48	2,49	2,49	9,89	28,62	—
52	4,74	4,74	18,09	—	—
$\Delta H^\ddagger$ (kcal/Mol)		30,5	28,0	22,5	19,8
$\Delta S^\ddagger$ (Cl)		29,1	24,1	8,8	1,1

Die kinetischen Messungen wurden bei sechs Temperaturen und in vier Aceton—Wasser-Mischungen (25, 50, 75 und 100 Vol% Aceton) ausgeführt. Es wurde die Änderung der gesamten  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]^-$ -Ionenkonzentration bzw. jene des frei gewordenen  $\text{NCS}^-$ -Ionen mit

der Zeit verfolgt. Um die Solvolyse der NCS<sup>-</sup>-Gruppen von derjenigen des Anilins zu trennen, sind diese parallelen Messungen nötig. Wegen der sehr erheblichen Löslichkeit der Aquoamino-thiocyanato-chrom(III)-Komplexe  $\{[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})(\text{H}_2\text{O})]^-$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{Anilin})(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,  $[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{Anilin})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ , usw.} konnten wir keine anderen Solvationsprodukte aus der Reaktionslösung isolieren und identifizieren.

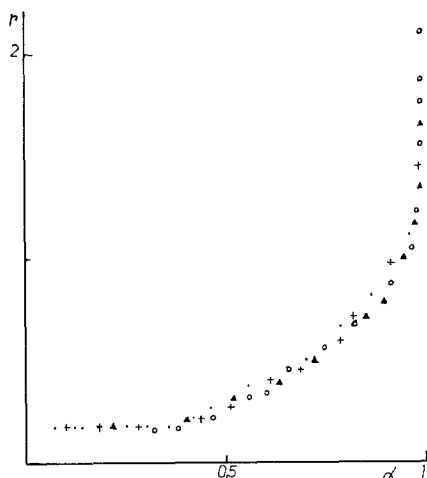


Abb. 2. Verhältnis  $r = \text{NCS}^- / (c_0 - c)$  in Abhängigkeit von dem Umwandlungsgrad des ursprünglichen Komplexions. Acetongehalt des Lösungsmittels: 25%. ▲ — 40 °C; + — 44 °C; ● — 48 °C; ○ — 52 °C

Die Konzentration des unveränderten  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]^-$ -Ions wurde kolorimetrisch bestimmt. Die graphische Darstellung der Extinktion ( $E$ ) der  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]^-$ -Lösungen gegen die Zeit zeigt eine gute Linearität, d. h. der Gesamtprozeß ist anscheinend von erster Ordnung (siehe Abb. 1).

Aus den experimentellen Daten wurden die Geschwindigkeitskonstanten für verschiedene Temperaturen und Aceton—Wasser-Mischungen berechnet (Tab. 1).

Die globalen Geschwindigkeitskonstanten erhöhen sich mit der Steigerung des Acetongehaltes des Lösungsmittels.

Die graphische Darstellung von  $\log k/T$  gegen  $1/T$  erlaubte uns die Bestimmung der scheinbaren Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und der Aktivierungsentropie;  $\Delta S^\ddagger$ ; wie aus Tab. 1 ersichtlich, vermindern sich diese Werte mit der Erhöhung der Acetonkonzentration.

Die Konzentration der frei gewordenen NCS<sup>-</sup>-Ionen wurde kolorimetrisch als  $\text{FeNCS}^{2+}$  bestimmt, 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.

Nach *Adamson*<sup>10</sup> bleibt dieses Verhältnis konstant bei der Solvata-tion des Reinecke-Salzes  $\{\text{H}_4\text{N}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]\}$  und sein Wert ist ungefähr 2. Er hat hieraus gefolgert, daß zwei Thiocyanationen gleich-zeitig ausgetauscht werden.

Die von uns gefundenen  $r$ -Werte sind viel kleiner als 2 und vom Acetongehalt stark abhängig. Die graphische Darstellung des Ver-hältnisses gegen den Umwandlungsgrad  $\alpha$  des ursprünglichen Kom-plexes gibt jeweils eine einzige Kurve für jede Lösungsmittelzusammen-setzung, unabhängig von der Anfangskonzentration und — in erster Näherung — auch von der Temperatur (siehe Abb. 2).

Tabelle 2. *Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1) ( $k_1 \cdot 10^4$ , min<sup>-1</sup>)*

$T, ^\circ\text{C}$	Acetonkonzentration, Vol%			
	25,0	50,0	75,0	100
34	—	—	—	0,83
37	—	—	3,87	1,16
40	6,37	6,48	5,55	—
44	11,73	11,58	8,85	2,40
48	21,76	20,42	14,00	—
52	39,69	35,50	—	—

In allen Fällen hat das Verhältnis  $r$  einen konstanten Wert am An-fang der Solvata-tion; je größer der Acetongehalt des Lösungsmittels ist, desto kleiner ist der anfängliche Wert von  $r_0$ . In Abhängigkeit von der Lösungsmittelzusammensetzung haben wir die folgenden konstanten Anfangswerte von  $r_0$  erhalten:

Acetongehalt (Vol%)	25	50	75	100
Verhältnis $r_0$	0,170	0,040	0,010	0,002

Diese kleinen  $r_0$ -Werte sprechen für den Ablauf der Parallelreak-tion (2) und für die Erhöhung der Geschwindigkeit dieses Prozesses mit zunehmendem Acetongehalt des Lösungsmittels.

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  der Reaktionen (1) und (2) kann man leicht aus den globalen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  mit Hilfe der Formeln

$$k_1 = k \frac{r_0}{2} \text{ und } k_2 = k \left(1 - \frac{r_0}{2}\right)$$

berechnen.

Die so erhaltenen  $k_1$  und  $k_2$  sind in den Tab. 2 und 3 wiedergegeben. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ist die Konstante  $k_1$  fast unabhängig

von der Acetonkonzentration (in 25–50- und 75proz. Lösungen), was vielleicht für einen Dissoziationsmechanismus  $S_N1$  spricht. Die ausgetauschten NCS<sup>-</sup>-Ionen sind durch Wasser, gegebenenfalls auch durch Aceton substituiert.

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (2) nehmen dagegen mit der Zunahme der Acetonkonzentration stark zu. Die Reaktion (2)

Tabelle 3. *Scheinbare Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (2) ( $k_2 \cdot 10^2$ , min<sup>-1</sup>)*

T, °C	Acetonkonzentration, Vol%			
	25,0	50,0	75,0	100,0
34	—	—	—	8,32
37	—	—	7,70	11,56
40	0,69	3,18	11,04	—
44	1,26	5,67	17,62	23,98
48	2,34	10,01	27,86	—
52	4,27	17,40	—	—

Tabelle 4. *Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für die Reaktion (2\*) ( $k_2^* \cdot 10^3$ , min<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>)*

T, °C	Acetonkonzentration, Vol%			
	25,0	50,0	75,0	100,0
34	—	—	—	0,447
37	—	—	0,736	0,621
40	0,593	0,683	1,055	—
44	1,084	1,219	1,684	1,290
48	2,013	2,152	2,663	—
52	3,673	3,742	—	—

scheint daher eine Reaktion zweiter Ordnung zu sein (erster Ordnung bezüglich des Komplexions und erster Ordnung bezüglich des Acetons).

Auf Grund dieser Ergebnisse kann man annehmen, daß in der Reaktion (2) die Anilinmolekeln gegen Aceton, und zwar nach einem  $S_N2$ -Mechanismus, ausgetauscht werden. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion zweiter Ordnung sind in der Tab. 4 wiedergegeben.

Weiters haben wir den Einfluß der Acidität auf die oben erwähnte Solvatationsreaktion untersucht. Diese kinetischen Messungen wurden in 25 Vol% Aceton und bei verschiedenen Perchlorsäurekonzentrationen ausgeführt. Die Gesamtgeschwindigkeit der Solvatation wird

durch die Acidität wesentlich beeinflusst. Mit Zunahme der Konzentration der Perchlorsäure nimmt die Solvatationsgeschwindigkeit zu. Die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 5 zusammengestellt. Diese Tabelle enthält auch die Werte der scheinbaren Aktivierungsenthalpie und Aktivierungsentropie.

Tabelle 5. *Einfluß der Perchlorsäurekonzentration auf die Kinetik der Gesamtreaktion in 25 Vol% Aceton*

T, °C	$k \cdot 10^2, \text{min}^{-1}$ Perchlorsäurekonzentration			
	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$
40	0,63	0,67	1,00	1,21
44	1,17	1,28	1,77	2,07
48	2,36	2,41	3,06	3,51
52	4,29	4,43	5,17	6,13
$\Delta H^\ddagger$ kcal/Mol	32,0	31,2	27,1	26,6
$\Delta S^\ddagger$ (Cl)	33,5	31,1	18,6	17,7

Tabelle 6. *Einfluß der Perchlorsäurekonzentration auf die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1) und (2)*

T, °C	HClO <sub>4</sub> , mol/l	$k_1 \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$				$k_2 \cdot 10^1, \text{min}^{-1}$			
		$10^{-3}$	$10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$10^{-1}$
40		0,157	0,134	0,150	0,150	0,061	0,066	0,098	0,118
44		0,302	0,256	0,264	0,260	0,118	0,125	0,173	0,205
48		0,575	0,480	0,457	0,446	0,224	0,235	0,300	0,353
52		1,080	0,888	0,778	0,775	0,421	0,435	0,511	0,596

Aus Tab. 5 ist ersichtlich, daß die  $\Delta H^\ddagger$ - und  $\Delta S^\ddagger$ -Werte mit zunehmender Säurekonzentration sich verringern, d. h. die Reaktion (2) sich beschleunigt.

Mit Hilfe der obigen Formeln wurden aus den in Tab. 5 gegebenen kinetischen Parametern die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  berechnet (Tab. 6). Wie aus dieser Tabelle ersichtlich, wird die Konstante  $k_1$  von der Säurekonzentration gar nicht beeinflusst, wenn  $[\text{H}^+] \geq 10^{-2}$  Mol/l, und wenn die basische Hydrolyse verhindert ist. Die Konstante  $k_2$  hängt dagegen von der Acidität der Lösungen ab, sie nimmt mit steigender Säurekonzentration zu.

Wie erwähnt, werden in neutralen Lösungen alle vier NCS<sup>-</sup>-Liganden ausgetauscht. In saurem Medium (mit HClO<sub>4</sub>  $10^{-2}$  Mol/l) wer-

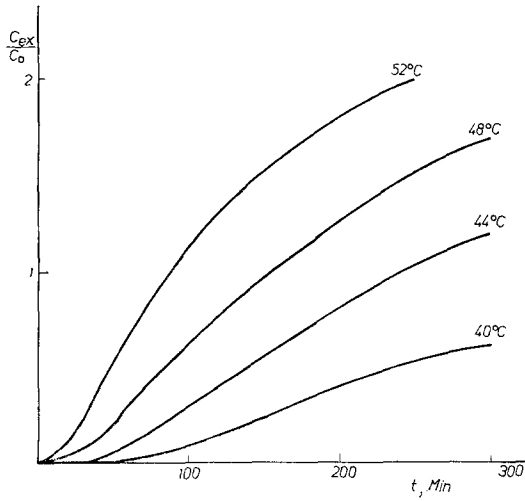


Abb. 3. Einfluß der Temperatur auf die Konzentration der während der weiteren Solvatationsstufen frei gewordenen NCS<sup>-</sup>-Ionen. Acetonkonzentration: 25%,  $c_0 = 5,48 \cdot 10^{-3}$  mol/l

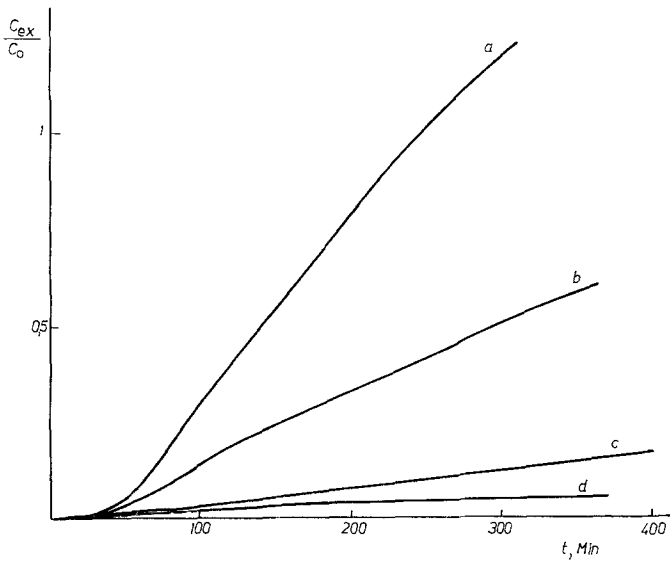


Abb. 4. Einfluß der Acetonkonzentration auf die Konzentration der während der weiteren Solvatationsstufen frei gewordenen NCS<sup>-</sup>-Ionen.  $T = 44$  °C;  $c_0 = 5,48 \cdot 10^{-3}$  mol/l



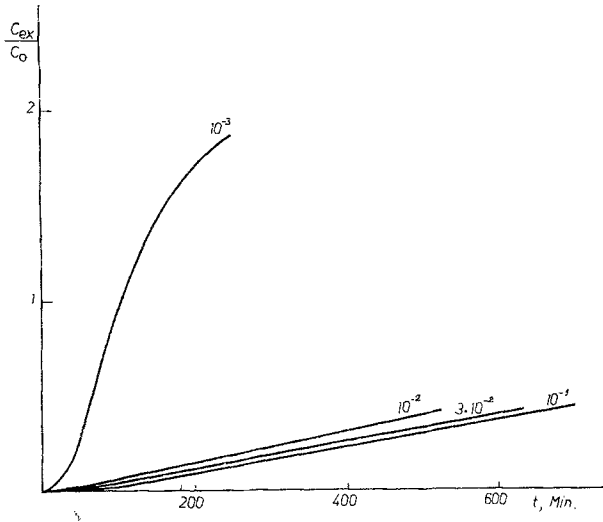


Abb. 5. Einfluß der Perchlorsäurekonzentration auf die Konzentration der frei gewordenen NCS-Ionen.  $T = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; Acetonkonzentration: 25%

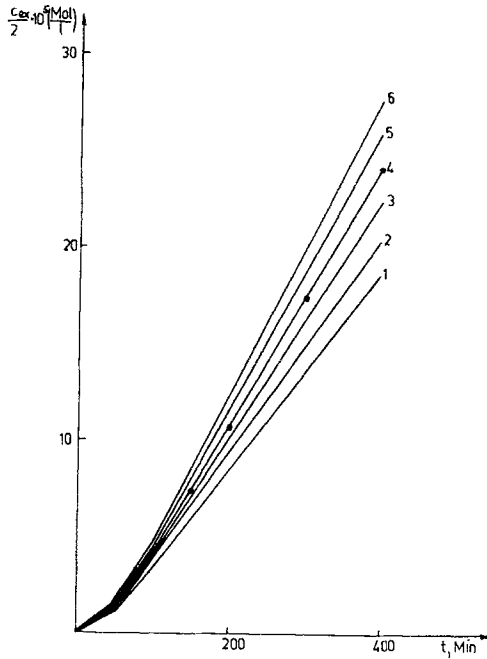


Abb. 6. Graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  nach der Kurvenanpassungsmethode. Acetonkonzentration: 25%,  $T = 44\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{HClO}_4 : 10^{-1}\text{ mol/l}$ ,  $c_0 = 5,48 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$

den nur 2 NCS-Gruppen ersetzt, und die Reaktionen (6, 7) bzw. (8, 9) sind völlig zurückgedrängt.

Wenn man von der experimentell bestimmten gesamten NCS-Konzentration die Konzentration der durch Reaktion (1) freigewordenen NCS<sup>-</sup>-Ionen ( $c_1$ ) subtrahiert, erhält man die Konzentration  $c_{ex}$  der überschüssigen NCS<sup>-</sup>-Ionen, die während der weiteren Stufen der Solvation frei geworden sind.

Die graphische Darstellung dieser Konzentration  $c_{ex}$  gegen die Zeit gibt uns ein allgemeines Bild über den Einfluß der Temperatur, der Acetonkonzentration und der Acidität der Lösungen auf den Ab-

Tabelle 7. *Kinetische Daten für die Reaktion (3)*

$T, ^\circ\text{C}$	$\text{HClO}_4, \text{ mol/l}$	$10^{-1}$	$k_3 \cdot 10^4, \text{ min}^{-1}$ $3 \cdot 10^{-2}$	$10^{-2}$
40		0,75	0,73	0,75
44		1,30	1,30	1,30
48		2,30	2,30	2,40
52		4,10	4,10	4,20
$\Delta H^\ddagger$	(kcal/mol)		$28,4 \pm 0,8$	
$\Delta S^\ddagger$	(Cl)		$12,6 \pm 2,4$	

lauf der Reaktionen der weiteren Stufen der Solvation. Dieser Einfluß ist in den Abb. 3—5 dargestellt.

Wie aus Abb. 3—5 hervorgeht, nimmt die Geschwindigkeit des NCS<sup>-</sup>-Ionenaustausches mit zunehmender Acetonkonzentration, sowie mit zunehmender Acidität ab. Die Reaktionen (6, 7) und (8, 9) sind in sauren Lösungen völlig zurückgedrängt.

Mit Hilfe einer Kurvenanpassungsmethode<sup>6</sup> haben wir die Geschwindigkeitskonstanten  $k_4$  der Reaktion (4) bestimmt. Wir haben theoretische  $c_{ex}$  vs. Zeit-Kurven für verschiedene  $k_4$ -Werte konstruiert und mit den experimentellen  $c_{ex}$ -Werten verglichen. Dies erlaubte uns die graphische Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_4$  (siehe Abb. 6).

Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_4$ , die nach dieser Kurvenanpassungsmethode erhalten wurden, sind in Tab. 7 zusammengestellt.

Die graphische Darstellung von  $\log k_4/T$  gegen  $1/T$  ergibt eine Gerade und ermöglichte uns die Bestimmung der kinetischen Parameter der oben erwähnten Reaktion (siehe Tab. 7).

### Experimenteller Teil

Die Darstellung des  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Salzes aus entwässertem  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  und Anilin wurde ohne Verwendung von Lösungsmitteln durchgeführt. Das Ammoniumsalz scheidet sich aus gesätt.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung als seidenglänzende, rotviolette kristalline Masse aus<sup>1-3</sup>.

*Kinetische Messungen.* Das untersuchte Komplexsalz wurde in der entsprechenden Aceton—Wasser-Mischung gelöst. Die Lösungsmittel waren auf die Arbeitstemperatur vorerhitzt. Die Probelösung wurde in einem Ultrathermostaten auf Arbeitstemp. gehalten und von Zeit zu Zeit je eine Probe für die Bestimmung der Konzentration der NCS-Ionen und der noch nicht zersetzten Komplexionen entnommen. Diese Proben wurden mit Eis rasch abgekühlt, um die Solvolyse einzufrieren (Anfangskonzentration des Komplexsalzes:  $5,5 \cdot 10^{-3}$  Mol/l).

Die freien Thiocyanationen wurden auf spektrophotometrischem Wege als  $\text{FeNCS}^{2+}$  bestimmt (1—2mal Probelösung mit 1 ml 1M- $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung mit Wasser auf 50 ml Volum aufgefüllt und nach 1—2 Min. die Extinktion der Probe unter Verwendung eines blauen Filters gemessen).

Die Konzentration des nicht umgewandelten  $[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]^-$ -Ions wurde auch spektrophotometrisch bestimmt. Das Komplexion wurde als 8-Oxychinolinat  $\{\text{Oxin} \cdot \text{H}[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{Anilin})_2]\}$  aus salzsaurer Lösung ausgefällt, in Aceton gelöst und spektrophotometrisch bestimmt. (Die Solvolyseprodukte geben keine Fällungsreaktionen mit Oxin.)

### Literatur

- 1 Cs. Várhelyi und I. Gănescu, *Mh. Chem.* **98**, 472 (1967).
- 2 I. Gănescu und Cs. Várhelyi, *Rev. Roum. Chim.* **12**, 395 (1967).
- 3 R. Ripan, I. Gănescu und Cs. Várhelyi, *Z. anorg. Chem.* **357**, 140 (1968).
- 4 I. Gănescu, Cs. Várhelyi und D. Oprescu, *Rev. Chim. Min.* **6**, 765 (1969).
- 5 J. Zsakó, Cs. Várhelyi und I. Gănescu, *Rev. Roum. Chim.* **13**, 581 (1968).
- 6 J. Zsakó, I. Gănescu, Cs. Várhelyi und Al. Popescu, *Z. anorg. Chem.* **380**, 216 (1971).
- 7 J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu und J. Turós, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **61**, 167 (1969).
- 8 J. Zsakó, I. Gănescu, Cs. Várhelyi und Al. Popescu, *Rev. Chim. Min.* **7**, 927 (1970).
- 9 J. Zsakó, V. Voiculescu, I. Gănescu und A. Popescu, *Rev. Roum. Chim.* **17**, 1977 (1972).
- 10 A. W. Adamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 3183 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. I. Gănescu  
 Laboratorien für Anorganische Chemie  
 Universität Craiova  
 Calea București 165  
 Craiova  
 Rumänien