

Aquotisierung des *cis*-Di-isothiocyanato-bis- äthylendiaminchrom(III)-Ions in sauren Lösungen

Kinetik und Mechanismus der Substitutionsreaktionen
von Komplexverbindungen, 53. Mitt.

Csaba Várhelyi*, János Zsakó und Béla Gagyí

Chemische Fakultät, „Babeş-Bolyai“-Universität,
R-3400 Cluj-Napoca, Rumänien

(Eingegangen 9. November 1977)

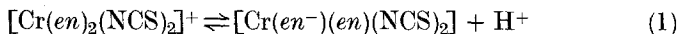
Aquation of the cis-Di-isothiocyanato-bis-ethylenediamine-chromium(III)-Ions in Acidic Solutions (Kinetics and Mechanism of Substitution Reactions of Complexes, LIII)

The aquation rate of *cis*-[Cr(en)₂(NCS)₂]NO₃ has been studied at different temperatures and HClO₄ concentrations. The protolytic pre-equilibrium (1) as well as the parallel aquation reactions (2) and (3) have been assumed. Activation enthalpy and entropy values have been derived from experimental data for both aquation reactions. By presupposing a dissociation mechanism, the activation parameters obtained as well as those of the aquation of the *trans* isomer, are discussed in terms of the electronic structure. Equilibrium constants of reaction (1) are compared to those of the analogous Co(III) complexes and are discussed.

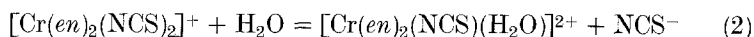
Von den Bis-äthylendiamin-derivaten des Chroms(III) waren die *cis*- und *trans*-[Cr(en)₂(ONO)₂]⁺, *trans*-[Cr(en)₂(NCS)₂]⁺ und *trans*-[Cr(en)₂Cl(NCS)]⁺ die Gegenstand kinetischer Untersuchungen¹⁻⁴. Es wurde beobachtet, daß z. B. die Geschwindigkeit der Aquotisierung des *trans*-[Cr(en)₂(NCS)₂]NO₃ in Methanol in Gegenwart von schwachen Säuren, wie HCN, CH₃COOH, HN₃, usw. zunimmt. Die starken Mineralsäuren drängen aber die Aquotisierung zurück.

Chrom(III)-komplexe mit einem einzigen Äthylendiamin-ligand {z. B. [Cr(en)(H₂O)₂Cl₂]⁺, [Cr(en)(H₂O)₃Cl]²⁺} wurden von Tully—Smith und Mitarbeiter⁵ erhalten und kinetisch charakterisiert.

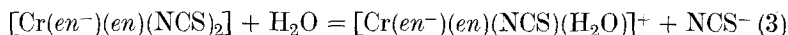
In einer vorhergehenden Arbeit⁶ haben wir die Aquotisierungskinetik des *trans*-[Cr(en)₂(NCS)₂]⁺-Ions in sauren Lösungen untersucht. Auf Grund der experimentellen Ergebnisse konnte man das folgende Vergleichsgewicht annehmen:



Beide Komplexformen nehmen an Aquotisierungsreaktionen teil. Die Reaktion der protonierten Form



ist langsamer als diejenige der nichtprotonierten Form:



und der Prozeß (2) benötigt eine größere Aktivierungsenthalpie als (3). Auf beide Reaktionen folgt als zweite Stufe der Aquotisierung, der Austausch des zweiten NCS^- . Im Falle der protonierten Form ist diese zweite Stufe so schnell, daß man praktisch mit dem gleichzeitigen Austausch der beiden NCS -Gruppen rechnen kann.

Was den Unterschied zwischen dem kinetischen Verhalten der *cis*- und *trans*-Isomeren betrifft, so ist bekannt, daß die Geschwindigkeitskonstante der Aquotisierung des *cis*- $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ um ungefähr eine Größenordnung rascher, als jene des *trans*-Isomeren ist⁷. Denselben Effekt kann man auch bei der von uns untersuchten Komplexverbindung zu erwarten.

Unsere kinetischen Messungen bestanden in der Bestimmung der Konzentration der freigewordenen NCS^- -Ionen als Funktion der Zeit, der Temperatur und der Wasserstoffionenkonzentration.

Man hat tatsächlich eine größere Aquotisierungsgeschwindigkeit im Falle des *cis*-Isomeren im Vergleich mit dem *trans*-Isomeren unter gleichen Bedingungen beobachtet.

Es ist bemerkenswert, daß der Austausch von NCS^- gegen Wassermoleküle nicht der einzige Aquotisierungsprozeß zu sein scheint. Auf Grund der beobachteten Farbänderungen kann man auch den Austritt des Äthylendiamins, hauptsächlich in späteren Phasen der Aquotisierung und bei höheren Temperaturen, annehmen.

Da der Austausch der NCS^- -Gruppen die schnellste Aquotisierungsreaktion ist, wurde nur dieser Prozeß quantitativ untersucht.

Die graphische Darstellung von $\log c/(c-x)$ gegen die Zeit, wo c die ursprüngliche Konzentration der Komplexverbindung und x die Konzentration der freigewordenen NCS^- -Ionen ist, zeigte anfänglich einen linearen Abschnitt, gefolgt von positiven Abweichungen, die für den Austausch auch der zweiten NCS -Gruppe sprechen (Abb. 1).

Es ist bemerkenswert, daß, im Gegensatz zur Aquotisierung des *trans*-Isomeren, die zweite Stufe nicht augenblicklich in Erscheinung tritt. Diese Tatsache erlaubt die Bestimmung einiger Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung auf Grund der Neigung dieser anfänglichen linearen Abschnitte. Die so erhaltenen scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten k_{exp} sind in der Tab. 1 wiedergegeben.

Das allgemeine Bild ist dasselbe wie im Falle des *trans*-Isomeren; es

nehmen die Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Wasserstoffionenkonzentration ab. Man kann also ein analoges Reaktionsschema annehmen. Die Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration verschiebt das Gleichgewicht (1) nach links, und da die Aquotisierungsgeschwindigkeit der protonierten Form kleiner als diejenige der nicht-

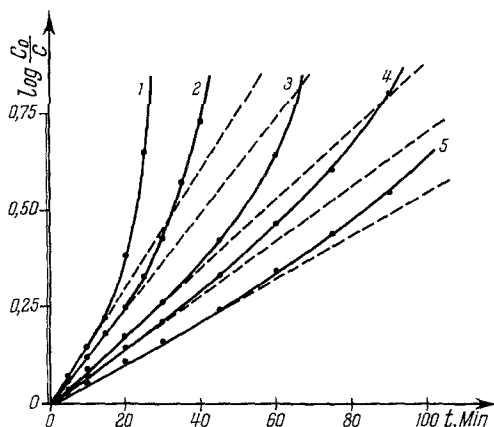


Abb. 1. Bestimmung der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten 60 °C. [H⁺];
1 10⁻³ M; 2 2 · 10⁻³ M; 3 5 · 10⁻³ M; 4 10⁻² M; 5 2 · 10⁻² M

Tabelle 1. *Scheinbare Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der globalen Reaktion* ($k_{\text{exp}} \cdot 10^5, \text{s}^{-1}$)

[H ⁺] · 10 ³	50 °C	55 °C	60 °C	65 °C
1	20,1	40,3	58,9	96,8
2	15,6	30,6	47,4	82,5
3	14,2	27,5	43,1	69,5
5	11,0	22,0	34,0	59,4
7	9,81	19,4	30,2	54,1
10	7,90	16,1	26,8	46,3
15	6,92	14,2	23,1	42,1
20	6,32	13,1	21,2	39,8

protonierten ist, vermindert sich die scheinbare Geschwindigkeitskonstante.

Wenn man die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) durch K und die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen erster Ordnung (2) und (3) durch k_1 bzw. k_2 bezeichnet, erhält man für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante folgenden Ausdruck⁶:

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_1[\text{H}^+] + k_2K}{[\text{H}^+] + K} = k_1 + \frac{K(k_2 - k_1)}{[\text{H}^+] + K} \quad (4)$$

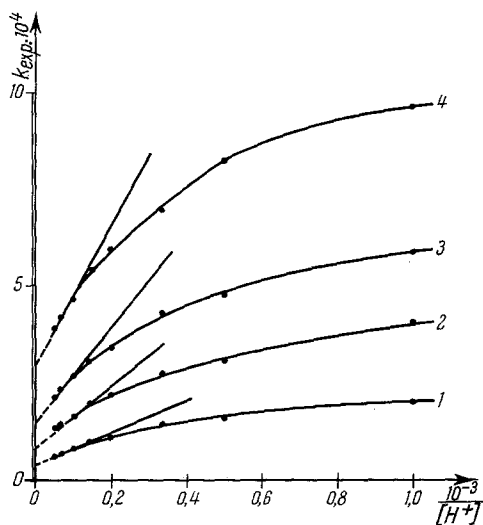


Abb. 2. Bestimmung von k_1 durch Extrapolation mit Hilfe der Gl. (5). 1 50 °C; 2 55 °C; 3 60 °C; 4 65 °C

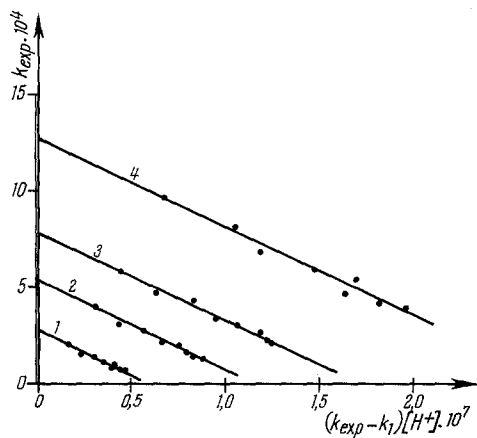


Abb. 3. Bestimmung von k_2 und K mit Hilfe der Gl. (6). 1 50 °C; 2 55 °C; 3 60 °C; 4 65 °C

In stark sauren Lösungen ist K neben $[H^+]$ vernachlässigbar, dann nimmt die Gl. (4) die folgende Form an:

$$k_{\text{exp}} \approx k_1 + K(k_2 - k_1) \frac{1}{[H^+]} \quad (5)$$

So erlaubt uns die graphische Darstellung von k_{exp} gegen den

reziproken Wert der [H⁺] die Bestimmung der Konstante k_1 durch Extrapolation der experimentellen Daten auf den Nullwert der Abszisse (Abb. 2).

Um die Konstanten k_2 und K zu erhalten, wurde die Gl. (5) in folgender Form geschrieben:

$$k_{\text{exp}} = -\frac{1}{K}(k_{\text{exp}} - k_1)[\text{H}^+] + k_2 \quad (6)$$

Wenn unser Reaktionsschema richtig ist, muß die graphische Darstellung von k_{exp} gegen die Größe $(k_{\text{exp}} - k_1)[\text{H}^+]$ für jede Temperatur je eine Gerade liefern. Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, gibt die Gl. (6) eine gute Linearisierung der experimentellen Daten.

Tabelle 2. Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (2) und (3) und Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1)

	50 °C	55 °C	60 °C	65 °C
$k_1 \cdot 10^5, \text{s}^{-1}$	4,0	8,7	15,0	30,0
$k_2 \cdot 10^5, \text{s}^{-1}$	27,0	53,4	77,8	127
$K \cdot 10^3$	2,22	2,14	2,24	2,17

Aus den Parametern der erhaltenen Geraden, die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden, ergeben sich die in der Tab. 2 gegebenen k_2 - und K -Werte.

Die Geschwindigkeitskonstanten sind viel größer als im Falle des *trans*-Isomeren, für welches auf 65 °C die Werte $k_1 = 2 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ bzw. $k_2 = 19,5 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$ erhalten wurden⁶.

Die Gleichgewichtskonstante K hat dagegen praktisch den gleichen Wert. Die an Cr³⁺ koordinierte NH₂-Gruppe scheint einen ziemlich starken sauren Charakter zu haben, viel stärkere als die an Co³⁺ koordinierte NH₂-Gruppe. Im Falle der Co(III)-Komplexe des Typs [Co(en)₂AX]²⁺, wo „A“ ein aliphatisches Amin oder ein Pyridinabkömmling und X = Cl oder Br ist, beobachtet man eine pH-Abhängigkeit der Aquotisierungsgeschwindigkeit nur für pH > 3⁸⁻¹⁰.

Wenn diese pH-Abhängigkeit von einem ähnlichen protolytischen Gleichgewicht verursacht ist, kann die entsprechende Gleichgewichtskonstante nicht größer als 10⁻⁴—10⁻⁵ sein.

Ein solcher Unterschied konnte durch die verschiedene Elektronenstruktur der beiden Zentralionen erklärt werden. Der saure Charakter des NH₂-Protons tritt infolge der M—N-σ-Bindung hervor, aber der elektronenabstoßende Effekt der Elektronen, die sich auf die d_{xy} , d_{xz} -

und d_{yz} -Orbitalen des Zentralions befinden, vermindern diesen sauren Charakter. Da Cr^{3+} drei, aber Co^{3+} sechs solcher Elektronen hat, scheint dieser Unterschied natürlich zu sein.

Die graphische Darstellung von $\log k/T$ gegen $1/T$ ergibt eine gute

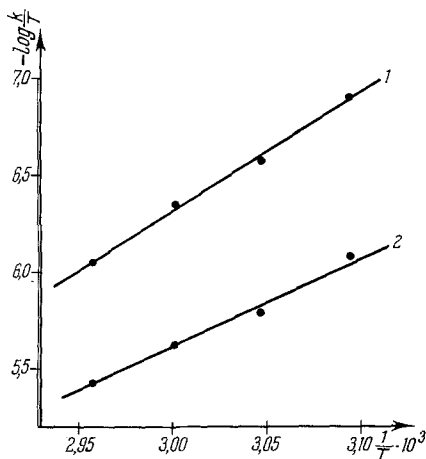


Abb. 4. Bestimmung der Aktivierungsparameter. 1 für Reaktion (2); 2 für Reaktion (3)

Tabelle 3. Aktivierungsparameter für die erste Stufe der Aquotisierung der *cis*- und *trans*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{NCS})_2]^+$ -Komplexionen

Reaktion		ΔH^\ddagger , kcal/Mol	ΔS^\ddagger , Cl
(2)	<i>cis</i>	$28,0 \pm 0,6$	$7,8 \pm 1,9$
	<i>trans</i> *	$29,6 \pm 0,7$	$7,3 \pm 2,2$
(3)	<i>cis</i>	$21,2 \pm 1,1$	$-9,3 \pm 3,3$
	<i>trans</i> *	$24,3 \pm 1,2$	$-4,0 \pm 3,1$

* Nach 6.

Linearität, die die Berechnung der Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsentropie der Reaktionen (2) und (3) erlaubt. Aus den Parametern der in Abb. 4 gegebenen Geraden, die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate berechnet wurden, erhält man die in Tab. 3 ersichtlichen Aktivierungsparameter. Diese Tabelle enthält auch die entsprechenden Parameter für die Aquotisierung des *trans*-Isomeren.

Im Falle beider Reaktionen ist die Aktivierungsenthalpie kleiner für das cis -Isomere. Ein Dissoziationsmechanismus annehmend, wäre diese Tatsache gar nicht überraschend im Falle der entsprechenden Chlorokomplexe, da in der spektrochemischen Reihe von *Fajans*¹¹ und *Tsuchida*¹² Cl⁻ am Anfang, aber „*en*“ am Ende der Reihe steht. Aus den Spektren einiger Reineckesalz-Analoga (wie z. B. $M^I[Cr(NCS)_4(\text{Benzylamin})_2]$) geht aber hervor, daß die Cr—NCS-Bindung zu 45,2% und die Cr—Benzylamin-Bindung zu 44,5% kovalent ist¹³. Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Cr—*en*-Bindung einen stärker kovalenten Charakter als die Cr—Benzylamin-Bindung hätte. Im Falle der Cr—NCS-Bindung muß man aber auch die Möglichkeit von π -Bindungen in Betracht ziehen; so kann im Falle des Äthylendiamins der kovalente Charakter der Cr—N- σ -Bindung sogar stärker als im Falle des NCS sein.

Die Bildung der σ -Bindung bedeutet eine Elektronenverschiebung in der Richtung des Zentralions und die Abschwächung der σ -Bindung mit dem *trans*-Liganden. Dieser Effekt kann teilweise für die kleinere Aktivierungsenthalpie des cis -Isomeren verantwortlich sein. Die Bildung von Cr—NCS- π -Bindungen hat einen ähnlichen Effekt. Man kann annehmen, daß sich diese π -Bindungen — ähnlich wie bei den Kobalt(III)-Komplexen — mit der Teilnahme der nichtbesetzten Antibindungsorbitale vom π -Typ der NCS-Liganden und mit jener der teilweise besetzten d_{xy} , d_{xz} - bzw. d_{yz} -Orbitalen des Zentralions entstehen. Im Falle des *trans*-Isomeren kann diese π -Bindung stärker sein, da die entsprechenden Molekülorbitale beide NCS-Liganden umfassen. Beim cis -Isomeren ist eine solche Delokalisierung unmöglich.

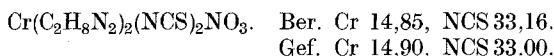
Unsere kinetischen Beobachtungen stimmen mit dieser Annahme sehr gut überein. Die Aktivierungsenthalpie des *trans*-Isomeren ist größer, aber die Aquotisierung führt zum gleichzeitigen Austausch der beiden NCS-Liganden, ähnlich wie bei der Aquotisierung der Reineckesalzanaloga¹⁶⁻¹⁸. Für das cis -Isomere ist die Aktivierungsenthalpie kleiner, da hier sowohl die σ -, als auch die π -Bindung schwächer ist. Die zweite Stufe des Aquotisierungsprozesses verläuft aber nicht augenblicklich, da das Aufbrechen einer Cr—NCS-Bindung die andere Bindung dieses Typs nicht berührt.

Experimenteller Teil

Darstellung von cis -[Cr(en)₂(NCS)₂]NO₃

0,1 Mol cis -[Cr(en)₂Cl₂]Cl (aus 0,1 Mol [Cr(en)₃]Cl₃ durch partielle Desaminierung in einem Thermostat bei 200 °C in 7—8 Stdn.) werden in 150 ml Wasser gelöst und mit 0,25 Mol festem NH₄NCS behandelt. Die violette Mischung wird auf dem Wasserbade 30—40 Min. gelinde erwärmt und färbt sich dabei allmählich in gelbbraun. Nach Filtrieren wird sie mit 40—50 g festem NH₄NO₃

versetzt und über Nacht im Eisschrank gelassen. Die kristalline Masse wird mit wenig eisgekühltem Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und an der Luft getrocknet; Ausb. 30—35%.



Chrom wurde jodometrisch, Thiocyan argentometrisch bestimmt.

Die kinetischen Messungen wurden bei vier Arbeitstemperaturen: 50, 55, 60 und 65 °C und acht verschiedenen Säurekonzentrationen zwischen 10^{-3} und $2 \cdot 10^{-2}$ mit einer Ionenstärke von $\mu = 1,0M$ durchgeführt; die Säurekonzentration und die Ionenstärke wurden mit HClO₄ bzw. mit NaNO₃ eingestellt. Konzentration der Komplexverbindung $2 \cdot 10^{-3}$ Mol. Aliquote Teile der zu untersuchenden Lösung (10—20 ml) wurden mit 1 ml 0,5M-HClO₄ behandelt, eisgekühlt und durch eine chromatographische Säule mit Amberlit IR-120 H-Form durchfließen gelassen. Die NCS⁻-Konzentration wurde in dem Eluat mit AgNO₃ potentiometrisch bestimmt.

Literatur

- 1 W. W. Fee, C. S. Garner und V. Barowfield, J. inorg. Chem. **6**, 870 (1967).
- 2 V. Holba, Chem. Zvesti **19**, 54 (1965).
- 3 V. Holba, Chem. Zvesti **18**, 561 (1964).
- 4 J. M. Weigel und C. S. Garner, J. inorg. Chem. **4**, 1569 (1965).
- 5 D. M. Tully-Smith, A. K. Jurimoto, D. A. House und C. S. Garner, J. inorg. Chem. **6**, 1524 (1967).
- 6 Cs. Várhelyi, J. Zsakó und G. Simó, Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **18**, 123 (1973).
- 7 R. G. Pearson, R. A. Munson und F. Basolo, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 504 (1958).
- 8 J. Zsakó, Cs. Várhelyi und D. Dobocan, J. inorg. nucl. Chem. **31**, 1459 (1969).
- 9 Cs. Várhelyi und J. Zsakó, Rev. roum. chim. **16**, 1185 (1971).
- 10 J. Zsakó, Cs. Várhelyi und S. Bleoca, Acta chim. Acad. Sci. Hung. **70**, 175 (1971).
- 11 K. Fajans, Naturwiss. **11**, 165 (1923).
- 12 R. Tsuchida, Bull. chem. Soc. Japan **13**, 388, 436 (1938).
- 13 J. Zsakó, J. Sata und Cs. Várhelyi, Acta chim. Acad. Sci. Hung. **78**, 387 (1973).
- 14 Z. Finta, Cs. Várhelyi und J. Zsakó, J. inorg. nucl. Chem. **32**, 3013 (1970).
- 15 Cs. Várhelyi, J. Zsakó und Z. Finta, Mh. Chem. **101**, 1013 (1970).
- 16 J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu und L. Zöldi, Mh. Chem. **99**, 2235 (1968).
- 17 J. Zsakó, Cs. Várhelyi, I. Gănescu und J. Turós, Acta chim. Acad. Sci. Hung. **61**, 167 (1969).
- 18 J. Zsakó, I. Gănescu, Cs. Várhelyi und Al. Popescu, Z. anorg. Chem. **380**, 216 (1971).