

## Kinetik der Säurehydrolyse von Tris(salicylaldehydato)chrom(III)

Gerald Lang, Horst Elias\* und Walter Kirchner

Anorganische Chemie III, Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, Hochschulstr. 4, D-6100 Darmstadt

Eingegangen am 16. Dezember 1975

Die Kinetik der Säurehydrolyse von Tris(salicylaldehydato)chrom(III) wurde in Gemischen von 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 N  $\text{HClO}_4$  bzw. 6 N  $\text{HClO}_4$  und Äthanol im Temperaturbereich 30–50°C spektrophotometrisch untersucht. Die Aquotisierung verläuft über eine Folge von drei Reaktionen 1. Ordnung und führt schließlich zum hydratisierten Chrom(III)-Kation. Dabei werden zwei Zwischenprodukte beobachtet, deren Absorptionsspektren berechnet wurden. – Für die Geschwindigkeitskonstanten der drei Teilschritte gilt bei 40°C (Äthanol : 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 1 : 1)  $k_1 : k_2 : k_3$  = 61 : 6.5 : 1. Die Aktivierungsparameter wurden bestimmt.  $k_3$  ist stark abhängig von der Art der eingesetzten Säure.

### Kinetics of the Acid Hydrolysis of Tris(salicylaldehydato)chromium(III)

The kinetics of the acid hydrolysis of tris(salicylaldehydato)chromium(III) were studied spectrophotometrically in mixtures of 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1 N  $\text{HClO}_4$ , and 6 N  $\text{HClO}_4$  with ethanol, and in the temperature range 30–50°C. The aquation proceeds *via* a sequence of three consecutive steps of first order and finally leads to hydrated chromium(III) cation. Two intermediates are observed, the absorption spectra of which were calculated. – At 40°C the following ratio of rate constants for the three steps of aquation was obtained (ethanol : 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = 1 : 1)  $k_1 : k_2 : k_3$  = 61 : 6.5 : 1. The activation parameters were determined.  $k_3$  is strongly dependent on the type of acid applied.

Über die Säurehydrolyse von Chrom(III)-Komplexen mit zweizähligen Chelatliganden wurden bereits zahlreiche Untersuchungen durchgeführt. Die meisten Arbeiten über solche Aquotisierungen liegen für Oxalato-<sup>1–5)</sup> und Malonatokomplexe<sup>6–9)</sup> des Chroms(III) vor. Dabei wurde, mit Ausnahme des Tris(methylmalonato)chromats(III)<sup>10)</sup>, bisher nicht untersucht, wie der kinetische Verlauf der Säurehydrolyse durch verschiedenartige Substituenten am Ligandmolekül beeinflusst wird.

Ein Chelatligand, an dem leicht Substitutionen durchgeführt werden können, ist der Salicylaldehyd. Durch Einführung entsprechender Substituenten in 3- oder 5-Stellung kann die Elektronendichte am phenolischen Donorsauerstoff sehr stark variiert werden, ohne daß die Koordina-

<sup>1)</sup> V. Krishnamurty und G. M. Harris, J. Phys. Chem. **64**, 346 (1960).

<sup>2)</sup> C. A. Buntton, J. H. Carter, D. R. Llewellyn, A. L. Odell und S. Y. Yih, J. Chem. Soc. **1964**, 4622.

<sup>3)</sup> D. Banerjee und M. S. Mohan, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 613 (1964).

<sup>4)</sup> D. Banerjee und M. S. Mohan, J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 1643 (1965).

<sup>5)</sup> D. Banerjee und S. D. Chaudhuri, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 2985 (1970).

<sup>6)</sup> D. Banerjee und C. Chatterjee, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 2387 (1967); **30**, 3354 (1968).

<sup>7)</sup> J. C. Chang, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 945 (1968); **32**, 1402 (1970).

<sup>8)</sup> E. Mantovani und C. Furlani, Z. Anorg. Allg. Chem. **364**, 322 (1969).

<sup>9)</sup> M. J. Frank und D. Huchital, Inorg. Chem. **11**, 776 (1972).

<sup>10)</sup> J. C. Chang, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 221 (1972).

tionsgeometrie des Komplexes sich ändert. In dieser Arbeit wird über die Kinetik der Säurehydrolyse des neutralen Chrom(III)-Komplexes mit dem Liganden Salicylaldehyd berichtet; entsprechende Untersuchungen an Komplexen mit substituiertem Salicylaldehyd als Ligand sind im Gange. Sie dienen dem Studium der Frage, wie die Spaltung der Chrom-Ligand-Bindung im einzelnen erfolgt und welche Zwischenprodukte im Zuge der Hydrolyse entstehen.

## Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt ein typisches Beispiel für die zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums bei der Säurehydrolyse von Tris(salicylaldehydato)chrom(III) ( $= [\text{Cr}(\text{SA})_3]$ ). Die Extinktion im Maximum bei  $\lambda = 413 \text{ nm}$  sinkt bei Reaktionsende (etwa 50 h) bis fast auf den Wert Null ab. Gleichzeitig nimmt die Extinktion im UV-Bereich zu, entsprechend der Zunahme des bei der Reaktion freigesetzten Salicylaldehyds. Die spektrophotometrische Bestimmung der Konzentration an Salicylaldehyd ergibt, daß bei Reaktionsende der Ligand vollständig freigesetzt wird. Die Aquotisierungsreaktion läuft also bis zur letzten Aquotisierungsstufe ab, dem  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation (partieller Ersatz des Liganden Wasser durch Sulfato-Gruppen ist hier nicht ausgeschlossen). Dieses hat bei  $\lambda = 406 \text{ nm}$  ein Absorptionsmaximum, doch der Extinktionskoeffizient<sup>11)</sup> ist so gering ( $\lg \epsilon = 1.20$ ), daß die Absorption bei den gegebenen Konzentrationen nicht gemessen wird.

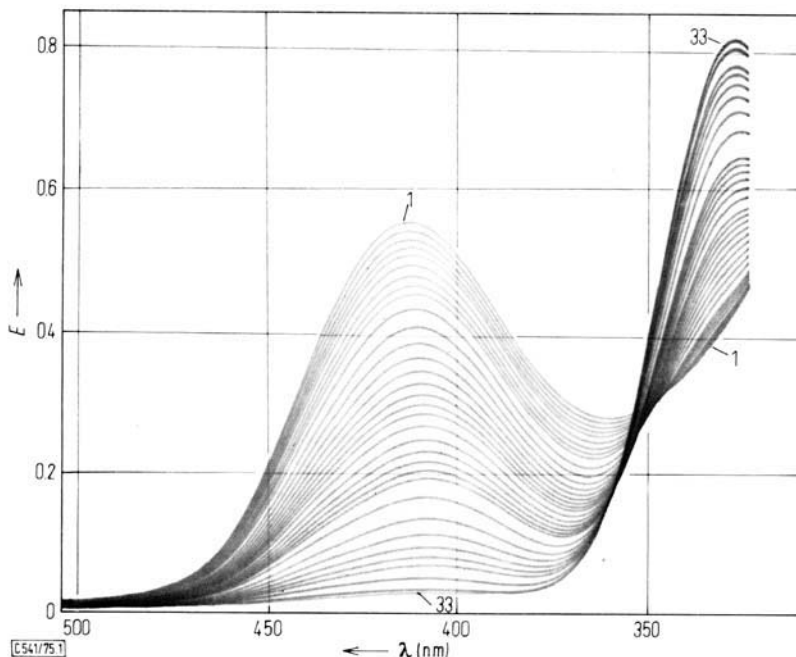


Abb. 1. Zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums bei der Aquotisierung von  $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$  ( $c_0 = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/Liter}$ ;  $d = 2 \text{ cm}$ ) bei  $40^\circ\text{C}$  im 1 : 1-Lösungsmittelgemisch Äthanol/1  $\text{N H}_2\text{SO}_4$  (Reaktionszeit  $t = 1 \text{ min}$  für Spektrum 1 und  $t = 3093 \text{ min}$  für Spektrum 33)

<sup>11)</sup> H. L. Schläfer, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 11, 65 (1957).

Während der Reaktion verschiebt sich das Absorptionsmaximum von  $\lambda = 413$  nm bis etwa  $\lambda = 405$  nm. Zu Beginn der Reaktion scheint sich bei  $\lambda = 345$  nm ein isosbestischer Punkt auszubilden, der sich jedoch im Verlauf der Reaktion zu größeren Wellenlängen hin verschiebt. Daraus kann geschlossen werden, daß die Reaktion nicht dem einfachen Übergang  $[\text{Cr}(\text{SA})_3] \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  entspricht, sondern in mehreren Schritten erfolgt. Trägt man die Extinktion logarithmisch gegen die Zeit auf (s. Kurve (3) in Abb. 2), erkennt man, daß es sich zu Beginn der Reaktion offenbar um eine Überlagerung von mehreren  $e$ -Funktionen handelt, die nach etwa 500 Minuten in einen einfachen exponentiellen Abfall übergeht.

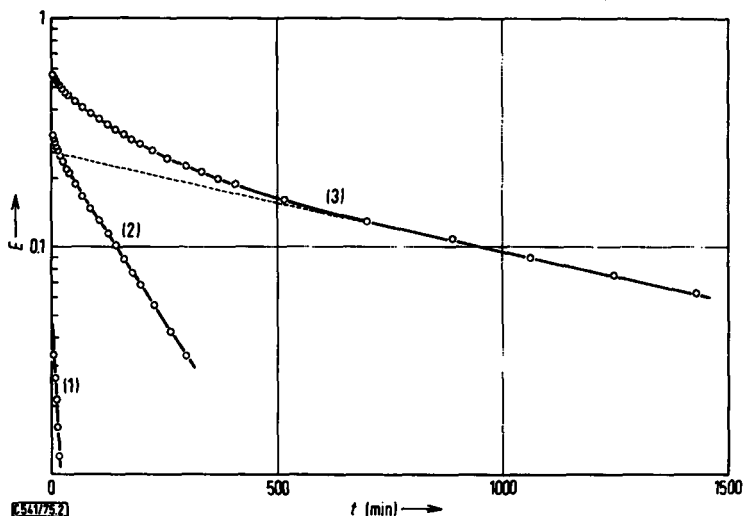
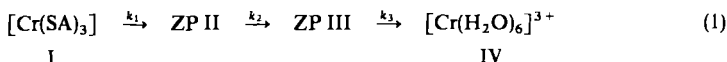


Abb. 2. Zeitliche Änderung der Extinktion  $E$  ( $\lambda = 415$  nm) bei der Aquotisierung von  $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$  in Äthanol/1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1) bei  $40^\circ\text{C}$

Aus diesen Befunden kann gefolgert werden, daß die Aquotisierung von  $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$  zum  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ -Kation über eine Folge von mehreren Reaktionen abnehmender Geschwindigkeit abläuft. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung der einzelnen Schritte können durch ein graphisches Verfahren (Extrapolation auf  $t = 0$  und anschließende Subtraktion des jeweils langsamsten Reaktionsschrittes) entsprechend der Analyse von radioaktiven Zerfallsreihen ermittelt werden<sup>12, 13</sup>. Man stellt dabei fest, daß die Reaktion in drei aufeinanderfolgende Teilschritte 1. Ordnung zerlegt (s. Kurven (1)–(3) in Abb. 2) und durch folgendes Schema beschrieben werden kann (ZP = Zwischenprodukt):



<sup>12</sup>) G. Friedlander, J. W. Kennedy und J. M. Miller, Nuclear and Radiochemistry, Second Edit., S. 75, Wiley, New York 1964.

<sup>13</sup>) Y. Narusawa, M. Kanazawa, S. Takahashi, K. Morinaga und K. Nakano, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 123 (1967).

Hierbei gilt, daß  $k_1 > k_2 > k_3$ , d. h. die Abspaltung der Salicylaldehyd-Liganden erfolgt umso langsamer, je weniger Salicylaldehyd koordiniert ist.

Für die zeitliche Änderung der Konzentration der einzelnen Reaktionspartner gilt für  $c_0 = c(\text{I})$  bei  $t = 0$  und  $c(\text{II}) = c(\text{III}) = c(\text{IV}) = 0$  bei  $t = 0$ <sup>14, 15</sup>:

$$c(\text{I}) = c_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (2)$$

$$c(\text{II}) = \frac{c_0 \cdot k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (3)$$

$$c(\text{III}) = k_1 \cdot k_2 \cdot c_0 \left( \frac{e^{-k_1 t}}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{e^{-k_2 t}}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} + \frac{e^{-k_3 t}}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right) \quad (4)$$

$$c(\text{IV}) = c_0 - c(\text{I}) - c(\text{II}) - c(\text{III}) \quad (5)$$

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der in dieser Arbeit nicht näher untersuchten Zwischenprodukte II und III sollen in einer späteren Mitteilung<sup>16</sup>) beschrieben werden. Der Reaktionsverlauf in drei Stufen deutet jedoch darauf hin, daß bei jedem Einzelschritt einer der insgesamt 3 Chelatliganden des Tris-Komplexes abgegeben wird. Demnach könnte es sich bei den Zwischenprodukten II und III um die Kationen  $[\text{Cr}(\text{SA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  bzw.  $[\text{Cr}(\text{SA})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  handeln, und zwar bei  $[\text{Cr}(\text{SA})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$  vermutlich um den *cis*-AquoKomplex.

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstanten für die 3 Teilschritte der Aquotisierung von  $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$  bei verschiedenen Temperaturen im Lösungsmittelgemisch Äthanol/1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 1)

Temp. (°C)	$[\text{Cr}(\text{SA})_3]_0 \cdot 10^4$ (mol/Liter)	$k_1 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	$k_3 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )
40	0.60	$101.8 \pm 13.9$	$10.8 \pm 0.4$	$1.67 \pm 0.01$
40	1.20	$97.4 \pm 14.8$	$11.9 \pm 0.5$	$1.65 \pm 0.01$
40	0.35	$103.6 \pm 16.0$	$11.9 \pm 0.5$	$1.65 \pm 0.01$
30	1.31	$19.0 \pm 4.0$	$3.0 \pm 0.1$	$0.52 \pm 0.01$
45	1.58	$107.6 \pm 9.5$	$21.1 \pm 1.1$	$2.89 \pm 0.08$
50	1.69	$120.5 \pm 23.3$	$27.8 \pm 1.4$	$4.76 \pm 0.01$

Tab. 1 enthält die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  bei verschiedenen Temperaturen. Ein Vergleich zeigt, daß  $k_1$  je nach Temperatur um den Faktor 5–10 größer ist als  $k_2$ . Der zweite Schritt mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  läuft wiederum um etwa den Faktor 6 schneller ab als der letzte Schritt. Bei diesem Vergleich muß berücksichtigt werden, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k_3$  für die langsamste Reaktion aus den Meßdaten recht genau bestimmt werden kann, während die Werte für  $k_2$  und insbesondere für  $k_1$ , die durch ein- bzw. zweimalige graphische Extrapolation erhalten werden, mit einem relativ großen Fehler behaftet sind. Dies zeigt sich auch bei der Auftragung von log

<sup>14</sup>) A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 154, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

<sup>15</sup>) N. M. Rodiguin und E. N. Rodiguina, Consecutive Chemical Reactions, S. 9, Van Nostrand, New York 1964.

<sup>16</sup>) G. Lang, H. Elias und W. Gass, in Vorbereitung.

$k = f(1/T)$  zur Bestimmung der Aktivierungsparameter: der Fehler für  $\Delta H^\ddagger$  bzw.  $\Delta S^\ddagger$  ist für den  $k_3$ -Schritt am kleinsten, für den  $k_1$ -Schritt hingegen wegen der Streuung der Werte am größten (s. Tab. 2). Die Aktivierungsentropien für alle drei Teilschritte sind negativ. Dieser Befund deutet darauf hin, daß diese drei Schritte nach einem ähnlichen Mechanismus verlaufen. Eine Aussage darüber, nach welchem Mechanismus der Übergang vom Grundzustand in den aktivierten Komplex erfolgt (z. B. assoziativ unter Beteiligung des Lösungsmittels oder dissoziativ unter Lösung einer Chrom-Ligand-Bindung), ist aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht möglich.

Tab. 2. Aktivierungsparameter für die 3 Teilschritte der Aquotisierung von  $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$  im 1:1-Lösungsmittelgemisch Äthanol/1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$

$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (cal/mol · grad)
$\Delta H_1^\ddagger = 17.8 \pm 5.7$	$\Delta S_1^\ddagger = -16.5 \pm 13.0$
$\Delta H_2^\ddagger = 21.7 \pm 2.2$	$\Delta S_2^\ddagger = -7.5 \pm 6.7$
$\Delta H_3^\ddagger = 21.0 \pm 0.2$	$\Delta S_3^\ddagger = -13.8 \pm 0.7$

Tab. 3. Geschwindigkeitskonstanten für die 3 Teilschritte der Aquotisierung von  $[\text{Cr}(\text{SA})_3]$  bei 40°C in verschiedenen Lösungsmittelgemischen

Lösungsmittelgemisch	$k_1 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	$k_2 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )	$k_3 \cdot 10^5$ (s <sup>-1</sup> )
Äthanol/1 N $\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1)	101.8 ± 13.9	10.8 ± 0.4	1.67 ± 0.01
Äthanol/1 N $\text{HClO}_4$ (1:1)	63.4 ± 8.5	9.4 ± 0.5	} sehr langsam ( < 0.05)
	75.6 ± 5.3	11.0 ± 0.2	
Äthanol/6 N $\text{HClO}_4$ (1:1)	418.0 ± 8.7	32.4 ± 0.6	0.14 ± 0.01

Bei einigen Versuchen wurde die 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im 1:1-Gemisch mit Äthanol durch 1 N  $\text{HClO}_4$  ersetzt (s. Tab. 3). Man beobachtet dabei ebenfalls eine Überlagerung von drei Einzelschritten bei der Aquotisierung. Es ergibt sich, daß die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  in beiden Systemen nicht sehr verschieden sind, während  $k_3$  in  $\text{HClO}_4$ -saurer Lösung erheblich kleiner ist. Sogar bei einer Erhöhung der Perchlorsäure-Konzentration auf das 6-fache der Schwefelsäure-Konzentration ist der Wert für  $k_3$  noch wesentlich kleiner als für Schwefelsäure. Man muß daraus schließen, daß das Sulfat- bzw. Hydrogensulfat-Anion eine stark beschleunigende Wirkung auf den 3. Reaktionsschritt ( $k_3$ ) ausübt, während die beiden ersten Schritte offensichtlich unabhängig von der Natur der Säureanionen sind. Eine genauere Untersuchung dieses Effekts, der möglicherweise auf die Bildung von Chrom(III)-sulfato-Komplexen hinweist, sowie der aus Tab. 3 ersichtlichen  $[\text{H}^+]$ -Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird zur Zeit durchgeführt.

Mit Hilfe der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$ ,  $k_2$  und  $k_3$  können die Konzentrationen der einzelnen Reaktionspartner nach den Gleichungen (2)–(5) berechnet werden. Die bei 40°C resultierenden Konzentrations-Zeit-Kurven sind in Abb. 3 angegeben.

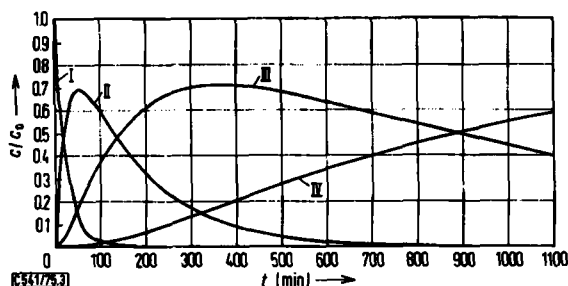


Abb. 3. Berechnete Konzentrations-Zeit-Kurven für die Reaktionspartner I bis IV bei 40°C (Äthanol/1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> im 1:1-Gemisch)

Mit diesen Kurven ist es möglich, die Extinktionskoeffizienten der Zwischenprodukte II und III zu berechnen. Die Gesamttextinktion  $E$  zu einem bestimmten Zeitpunkt der Reaktion und bei einer bestimmten Wellenlänge setzt sich aus den Extinktionen der Verbindungen I–IV zusammen (Schichtdicke  $d = 1$  cm):

$$E = \varepsilon_I \cdot c(I) + \varepsilon_{II} \cdot c(II) + \varepsilon_{III} \cdot c(III) + \varepsilon_{IV} \cdot c(IV) \quad (6)$$

Die Konzentrationen  $c(I)$  bis  $c(IV)$  lassen sich aus den Konzentrations-Zeit-Kurven entnehmen (Abb. 3). Von den 4 Extinktionskoeffizienten ist  $\varepsilon_I$  (Ausgangsverbindung) bekannt und  $\varepsilon_{IV}$  (Endprodukt) im untersuchten Wellenlängenbereich vernachlässigbar klein. Der Wert für  $\varepsilon_{III}$  kann aus dem linearen Bereich der Kurve (3) in Abb. 2 bestimmt werden, da die in diesem Bereich gemessene Extinktion ausschließlich vom Zwischenprodukt III herrührt (nach Abb. 3 gilt für  $t > 700$  min:  $c(I) = c(II) = 0$ ). Damit kann aus Gleichung (6) der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{II}$  ermittelt werden.

Die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{II}$  und  $\varepsilon_{III}$  wurden im Wellenlängenbereich von 390 bis 430 nm für sieben Wellenlängen berechnet. Die daraus resultierenden Absorptionsspektren zeigen Maxima bei 410 nm (II;  $\varepsilon_{II} = 5870$  Liter  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>  $\cdot$  cm<sup>-1</sup>) und bei 407 nm (III;  $\varepsilon_{III} = 2870$  Liter  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>  $\cdot$  cm<sup>-1</sup>). Beim Übergang vom Ausgangskomplex I, [Cr(SA)<sub>3</sub>], zu den Zwischenprodukten II und III verschiebt sich also das Absorptionsmaximum von 413 nm ( $\varepsilon_I = 8035$  Liter  $\cdot$  mol<sup>-1</sup>  $\cdot$  cm<sup>-1</sup>) ein wenig zu kürzeren Wellenlängen; gleichzeitig nimmt die Intensität der Absorption deutlich ab.

Für das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten ergibt sich mit recht guter Näherung  $\varepsilon_I : \varepsilon_{II} : \varepsilon_{III} = 3 : 2 : 1$ . Die beobachtete Absorption im Wellenlängenbereich 407–413 nm kann wegen der sehr hohen Intensität nicht auf d-d-Übergänge des Chroms(III) zurückgeführt werden. Es erscheint vernünftig, sie als Absorption des gebundenen Salicylaldehydato-Anions zu interpretieren<sup>17)</sup> (charge-transfer-Banden für Chrom(III)-Komplexe sind in diesem Wellenlängenbereich nicht zu erwarten<sup>18)</sup>). Dies bietet eine Erklärung für die beobachtete Abstufung der  $\varepsilon$ -Werte im Verhältnis 3:2:1 und ist gleichzeitig eine Stütze für die Annahme, daß es sich bei den Zwischenprodukten II und III um die Kationen [Cr(SA)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> und [Cr(SA)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> handelt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

<sup>17)</sup> M. J. O'Connor und B. O. West, Aust. J. Chem. 21, 369 (1968).

<sup>18)</sup> A. W. Adamson, J. Phys. Chem. 71, 798 (1967).

## Experimenteller Teil

*Tris(salicylaldehydato)chrom(III)*: Der Komplex wurde nach einem in Lit.<sup>17)</sup> beschriebenen Verfahren hergestellt, das in einigen Punkten modifiziert wurde. Eine Lösung von 5.3 g (0.020 mol) Chrom(III)-chlorid-6-Wasser und 40 g (0.67 mol) Harnstoff in 200 ml Wasser wird etwa 15 min auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließend wird eine Lösung von 14.7 g (0.12 mol) frisch dest. Salicylaldehyd in 50 ml Methanol tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wird 22 h bei 85°C unter Rückfluß gerührt. Der braune, feinkristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit etwa 50 ml Äthanol in kleinen Portionen gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird das Rohprodukt bei Raumtemp. in 50 ml Chloroform gelöst und die Lösung nach Abfiltrieren der unlöslichen Bestandteile tropfenweise in 200 ml Äthanol unter Rühren eingebracht. Nach einer Woche kristallisiert der Komplex in feinkristalliner Form mit grünlich-brauner Farbe aus, wird abgesaugt und einmal mit Äthanol gewaschen. Ausb. 5.6 g (67%). Schmp. 222–223°C (Lit.<sup>17)</sup>: 215–216°C). – UV (Äthanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 273 (4.55), 413 nm (3.91).

$C_{21}H_{15}CrO_6$  (415.3) Ber. C 60.73 H 3.64 Cr 12.52 Gef. C 60.33 H 3.66 Cr 12.45

### Kinetische Messungen

Die Aquotisationsreaktion von  $[Cr(SA)_3]$  wurde wegen der Unlöslichkeit des Komplexes in Wasser in einem Gemisch von Äthanol (p. a.) und Schwefelsäure bzw. Perchlorsäure verschiedener Konzentration im Volumenverhältnis 1:1 verfolgt. Vor Reaktionsbeginn wurden 50 ml einer Lösung des Komplexes in Äthanol und 50 ml der entsprechenden Säure bei der gewünschten Versuchstemperatur thermostatisiert. Danach wurden diese Lösungen in einem thermostatisierbaren Zweihalsgefäß mit Innenthermometer gemischt (Reaktionsbeginn,  $t = 0$ ). Das Reaktionsgefäß war zur Ausschaltung photochemischer Effekte mit Aluminiumfolie umwickelt. In bestimmten Zeitabständen wurden mit einer Pipette Proben entnommen und in einem Eisbad zum Abstoppen der Reaktion schnell abgekühlt. Anschließend wurde die Extinktion der Probe mit dem Spektralphotometer DB-GT der Fa. Beckman bestimmt.

Bei einigen Versuchen wurde die Extinktion der Lösung während der Reaktion direkt gemessen. Dazu wurde das Spektralphotometer DMR-22 der Fa. Zeiss benutzt. Die Reaktionslösung befand sich in einer thermostatisierbaren Küvette; eine Schaltung ermöglichte die automatische Aufnahme der Absorptionsspektren in bestimmten Zeitabständen.

[541/75]