

## 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  $[Cr(SCN)_{6-x}(CN)_x]^{3-x}$  ( $x = 0, 1, \dots, 6$ ) 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)<sup>1,2</sup> sowie gemischte Aquo-Cyanochromate(III)<sup>3-6</sup> 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 Gemischligandkomplexe in der neu entwickelten Trennschlauchapparatur<sup>7</sup> zu gewinnen. Im Gegensatz zur Darstellung der Komplexionen kann ihre papierionophoretische Trennung in wässriger Lösung durchgeführt werden, da sie bei 0° kinetisch stabil sind und keine Hydrolyse eintritt. Zur ersten Charakterisierung der Komplexionen dienen die ermittelten  $R_B$ -Werte. In einer späteren Arbeit wird beschrieben, wie die Komplexionen 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<sup>8,9</sup> 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 berichtet<sup>10</sup>. Alle anderen Substanzen waren pro analysi-Präparate der Fa. Merck. Die Hochspannungspapierionophorese-Apparatur wurde mehrfach beschrieben<sup>11-13</sup>. Die Trennbedingungen für das vorliegende Problem sind:

Lösungsmittel: Wasser

Leitelektrolyt: 0.5 M CH<sub>3</sub>COOK/0.5 M CH<sub>3</sub>COOH

Spannung: 2.9 kV

Stromstärke: 30 mA pro Streifen

Elektrodenabstand: 90 cm

Trennzeit: 5/4 h

Kühltemperatur: -4°

Trägermaterial: Filterpapier 2043 Bmgl der Fa. Schleicher & Schüll.

Die Identifizierung der Zonen von [Cr(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> und [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> erfolgt durch Laufstreckenvergleich. Hierzu werden die Komplexsalze K<sub>3</sub>[Cr(SCN)<sub>6</sub>] und K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] 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

[Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> als sehr stabiles Komplexion reagiert nicht mit KSCN. In Lösungen von Acetonitril, Formamid, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid mit verschiedenen Gehalten an K<sub>3</sub>[Cr(CN)<sub>6</sub>] und KSCN, die mehrere Tage im Bombenrohr auf 100° erhitzt werden, ist auf den Ionopherogrammen nur die eine Zone von [Cr(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> zu erkennen.

Dagegen entstehen unter gleichen Bedingungen bei der Umsetzung von  $K_3[Cr(SCN)_6]^{3-}$  mit KCN Reaktionsprodukte. Dies erkennt man an der Farbänderung der violetten  $K_3[Cr(SCN)_6]^{3-}$ -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  $K_3[Cr(SCN)_6]^{3-}$  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  $K_3[Cr(SCN)_6]^{3-}$  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  $K_3[Cr(SCN)_6]^{3-}$  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  $K_3[Cr(CN)_6]^{3-}$ ) bzw. 260 mg des Filtratrückstandes (0.5 mMol bezogen auf  $K_3[Cr(SCN)_6]^{3-}$ ) werden je in 1 ml Wasser aufgenommen und papierionophoretisch untersucht.

*Temperatureinfluss.* Bei Temperaturen < 70° 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.

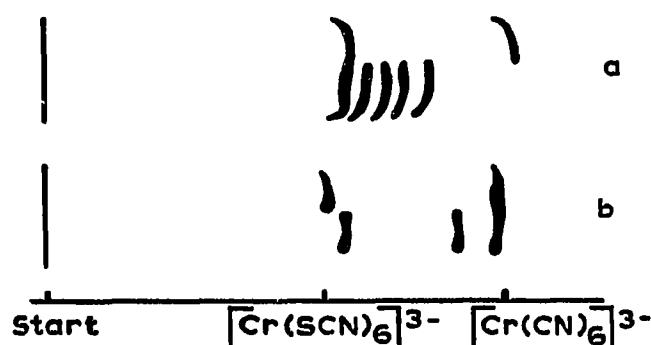


Fig. 1. Ionopherogramm sämtlicher Gemischtligandkomplexe. (a) Komplexgruppe a, (b) Komplexgruppe b; Reaktionstemperatur 81°;  $CN^- : [Cr(SCN)_6]^{3-} = 4 : 1$ ; Reaktionszeit 1 h.

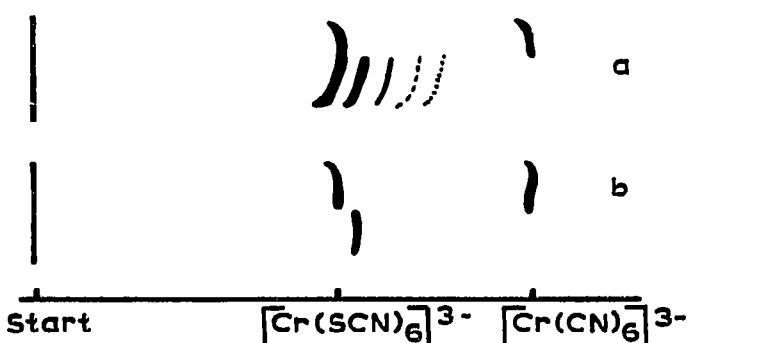


Fig. 2. Ionopherogramm der Gemischtligandkomplexe. (a) Komplexgruppe a, (b) Komplexgruppe b; Reaktionstemperatur 81°; CN<sup>-</sup>: [Cr(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ≤ 2:1; Reaktionszeit 3 h

*Molverhältnisse der Reaktionspartner.* Es werden 2.5 mMol K<sub>3</sub>[Cr(SCN)<sub>6</sub>] 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 CN<sup>-</sup>:[Cr(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ≤ 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 CN<sup>-</sup>:[Cr(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> > 2:1 entstehen zwei weitere (gelbe) Komplexionen der Komplexgruppe b (Fig. 3). Liegt CN<sup>-</sup> gegenüber [Cr(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> in neunfachem Überschuss vor, bilden sich ausschliesslich die drei Komplexionen der Komplexgruppe b.

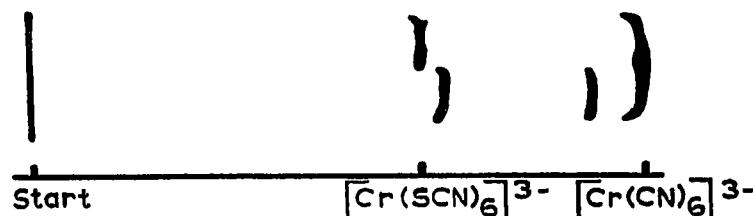


Fig. 3. Ionopherogramm der Komplexgruppe b Reaktionstemperatur 81°; CN<sup>-</sup>, [Cr(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> > 2:1; Reaktionszeit 3 h.

*Reaktionsdauer.* 1.3 g (2.5 mMol) K<sub>3</sub>[Cr(SCN)<sub>6</sub>] 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.

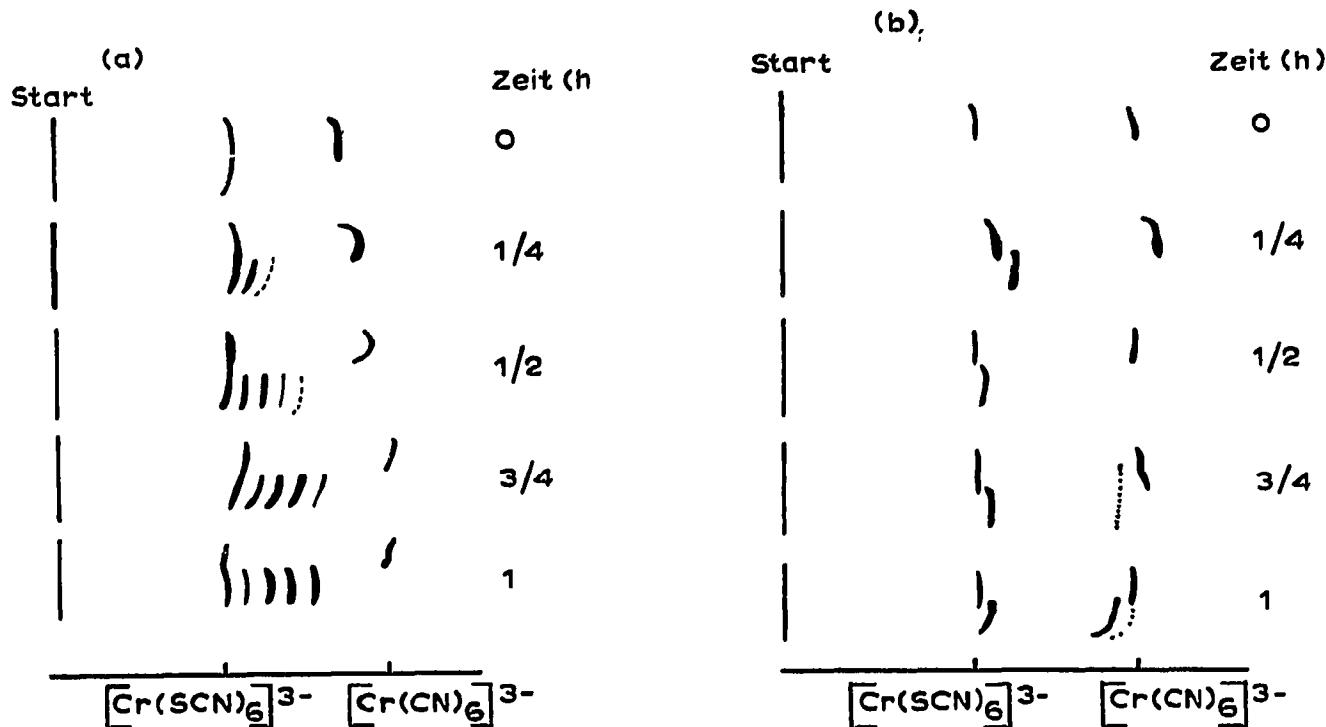


Fig. 4. Ionopherogramme der Gemischtligandkomplexe bei verschiedenen Reaktionszeiten. Reaktionstemperatur 81°; CN<sup>-</sup> [Cr(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> = 3:1; (a) Komplexgruppe a, (b) Komplexgruppe b.

### $R_B$ -Werte

Auf Grund der Ergebnisse der Hochspannungspapierionophorese verläuft die Reaktion ausgehend von  $[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$  durch sukzessiven Ligandaustausch SCN<sup>-</sup> gegen CN<sup>-</sup> über sämtliche Gemischtligandkomplexe bis zum  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Die  $R_B$ -Werte der einzelnen Komplexe in Abhängigkeit von  $M^{-\frac{1}{2}}$  ( $M$  = 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

	$M$	$M^{-\frac{1}{2}} \cdot 10^2$	$R_B$	$\pm \Delta R_B$
<i>Komplexgruppe a</i>				
$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$	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
<i>Komplexgruppe b</i>				
$[\text{Cr}(\text{SCN})(\text{CN})_5]^{3-}$	240	6.455	1.40	0.02
$[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$	208	6.934	1.55 (1.06)	0.03
$X^{n-}$				

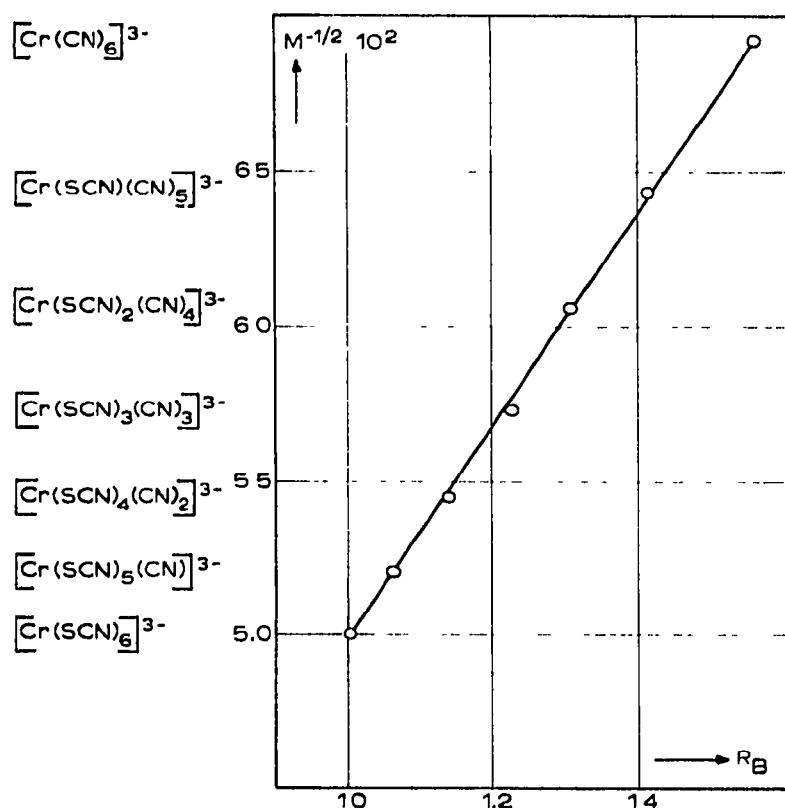


Fig. 5.  $R_B$ -Werte als Funktion von  $M^{-1/2}$  ( $M^{-1/2} \cdot 10^2$ ).

BERG *et al.*<sup>14</sup> 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  $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ . 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  $[Cr(SCN)_5(CH)]^{3-}$  wandert, kann kein  $R_B$ -Wert angegeben werden, da seine Ladung nicht bekannt ist. Der in Klammern angezeigte Wert gilt von der Annahme einer Ionenladung von 3- aus.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Gemische sämtlicher Komplexionen  $[Cr(SCN)_{6-x}(CN)_x]^{3-}$  ( $x = 0, 1, \dots, 6$ ) entstehen bei der Umsetzung von  $K_3[Cr(SCN)_6]$  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