Substitutionsreaktionen an Thiocyanatokomplexen (IV) [1] Der kinetische Isotopeneffekt bei der Aquotisierung des Tetraisothiocyanato-dianilino-chromates(III)

G. THOMAS*, Ľ. TREINDL

Institut für physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava

Die Aquotisierung von $NH_4[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]$ unter Substitution des Anilins wird in schwerem Wasser polarographisch zwischen 46—58 °C verfolgt und der kinetische Isotopeneffekt k_{H_2O}/k_{D_2O} durch Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 mit entsprechenden Werten in H_2O bestimmt. Ein Reaktionsschema der beiden ersten Solvolyseschritte wird aufgestellt.

Die Interpretation kinetischer Experimente in wässriger Lösung wird durch verschiedene Eigenschaften des Lösungsmittels wie primäre und sekundäre Solvatation, Wasserstoffbrükkenbindung, Autoprotolyse oder Nucleophilität erschwert. Die Unterscheidung zwischen einem dissoziativen S_N1- und einem S_N2-Mechanismus ist besonders bei Solvolysereaktionen nicht immer eindeutig. In diesen Fällen kann ein Studium der Aquotisierung in schwerem Wasser zusätzliche Aussagen ermöglichen.

Obgleich derartige Untersuchungen vorwiegend an organischen Verbindungen durchgeführt wurden, beispielsweise die Hydrolyse von Alkylhalogeniden [2—7], lassen sich die dabei gewonnenen Vorstellungen über den kinetischen Isotopeneffekt k_{H_2O}/k_{D_2O} auf die Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen übertragen. Zwar widerspricht der beobachtete Isotopeneffekt der sauren und basischen Hydrolyse von Chlorokomplexen des Co(III) nicht dem vorgeschlagenen S_N1 CB-Mechanismus, stellt aber auch keinen eindeutigen Beweis dar [8, 9]. Bei der Solvolyse des $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^-$ in hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (H_2O, D_2O, CH_3OH, C_2H_5OH) wird eine spezifische Solvatation zwischen Amin-Liganden, einem Solvensmolekül und einem benachbarten SCN^- postuliert [10], sodaß letzteres nach einem S_N2 FS-Mechanismus leicht substituiert werden kann. Im Falle des $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$ ist der Isotopeneffekt im Einklang mit einem der Aquotisierung vorgelagertem Gleichgewicht entsprechend Gl. (*A*) [11]:

$$[Cr(C_2O_4)_3]^{3-} + H_3O^+ \rightleftharpoons [Cr(C_2O_4)_2C_2O_4H \quad H_2O]^{2-}. \qquad (A)$$

Analoges gilt für das *cis*-$[Cr\,en_2(N_3)_2]^+$ [12]. Schließlich machen eingehende Untersuchungen des Deuterium-Isotopeneffektes an Bisäthylendiamin-cobalt-

* Studienaufenthalt 1967—1968.

(III)-Komplexen einen gleichen Mechanismus der sauren und basischen Hydrolyse über Ionenpaare wahrscheinlich [13—15].

In diesem Zusammenhang war es von Interesse, die Aquotisierung des Tetraisothiocyanato-dianilino-chromates(III) gemäß Gl. (*B*) und (*C*) [1]:

$$\underset{A}{[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^-} + H_2O \rightarrow Cr\,(NCS)_4(C_6H_5NH_2)H_2O]^- + C_6H_5NH_2, \quad (B)$$

$$\underset{B}{[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)H_2O]^-} + H_2O \rightarrow \underset{C}{[Cr(NCS)_4(H_2O)_2]^-} + C_6H_5NH_2 \quad (C)$$

auch in D_2O zu studieren, um detailierte Angaben hinsichtlich des Reaktionsmechanismus machen zu können.

Experimenteller Teil

Der Komplex $NH_4[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2] \cdot 2H_2O$ wird nach Literaturangaben [16] hergestellt und durch mehrmaliges Umfällen aus eiskaltem Methanol/Wasser gereinigt (*Analyse*: Cr ber. 9,91 %, gef. 9,95 %; SCN ber. 44,6 %, gef. 44,5 %). $NaClO_4$ ist von p. a. Qualität, das schwere Wasser ein Handelsprodukt (ÚVVVR Praha) und enthält 99,8 % D_2O.

Die Aquotisierung des $[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^-$ wird polarographisch in 0,1 M-$NaClO_4$ verfolgt. Zum Registrieren der Stromspannungskurve dient ein Polarograph LP-55. Als Elektrolysezelle wird ein Kalousek-Gefäß mit getrennter Kalomelelektrode (ges. NaCl in D_2O) benutzt. Ihr Potential ist bei Zimmertemperatur um 10 mV positiver als das der ges. KCl/H_2O-Kalomelelektrode. Die Quecksilbertropfelektrode hat bei einer Behälterhöhe von $h = 50$ cm eine Durchflußgeschwindigkeit von $m = 2{,}2$ mg/sec und die Tropfzeit von $t = 2{,}1$ sec. Zum Entlüften dient reiner, wasserdampfgesättigter Stickstoff. Die Lösung wird während der kinetischen Messung vor Licht geschützt und ihre Temperatur mit einem Ultrathermostaten UT-10 (VEB Prüfgerätewerk Medingen/Dresden) auf 0,1 °C konstant gehalten.

Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Der Wechsel des Lösungsmittels vom leichten zum schweren Wasser ist ohne sichtlichen Einfluß auf das polarographische Verhalten des $[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^-$ [1]. Aus der Zeitabhängigkeit des Grenzstromes resultiert, daß nur die anilinhaltigen Komplexe A und B beim gleichen Potential der polarographischen Reduktion unterliegen. Die Geschwindigkeitskonstanten der vorliegenden, aus zwei Schritten bestehenden Konsekutivreaktion

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

jeweils pseudo-erster Ordnung werden analog einem von R. E. Hamm [17] beschriebenen Verfahren aus der zeitlichen Änderung des Grenzstromes berechnet. Es gilt:

$$i_d(t) = i_{d,A} + i_{d,B} = c_1 e^{-k_1 t} + c_2 e^{-k_2 t},$$

wobei sich die Konstanten c_1 bzw. c_2 aus der Charakteristik der Tropfelektrode, den Geschwindigkeitskonstanten und den Diffusionskoeffizienten D_A bzw. D_B zusammensetzen.

Beim Auftragen von log i_d gegen die Zeit t erhält man $k_2/2{,}303$ aus der Steigung der Geraden für hinreichend grosses t. Nach Verlängerung dieser Geraden bis $t = 0$ ist die Differenz zwischen dem extrapolierten und gemessenen Grenzstrom wieder linear von t abhängig, die Neigung ist gleich $k_1/2{,}303$. Bedingt durch die graphische Extrapolation beträgt der maximale Fehler von $k_1 \pm 8$ %, die größte Unsicherheit in k_2 macht ± 3 % aus.

Ergebnisse

Tab. 1 enthält die Geschwindigkeitskonstanten der Aquotisierung in H_2O und D_2O. Die eingeklammerten Werte sind aus den Aktivierungsparametern berechnet und werden zur Angabe des Isotopeneffektes benötigt. Log k_1 bzw. log k_2 ist linear von $1/T$ abhängig (Abb. 1), mit Hilfe der Eyringschen Gleichung:

$$-\boldsymbol{R} \ln \frac{k_r h}{\boldsymbol{k} T} = \frac{\Delta H^{\neq}}{T} - \Delta S^{\neq}$$

Tabelle 1

Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 in leichtem und schwerem Wasser (Anfangskonzentration 10^{-3} M-$NH_4[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]$; Mittelwerte aus 4 Messungen)

T [°K]	D_2O		H_2O	
	k_1 [10^2 min^{-1}]	k_2 [10^3 min^{-1}]	k_1 [10^2 min^{-1}]	k_2 [10^3 min^{-1}]
310,65	(0,58)	(1,22)	0,80	1,48
314,15	(0,97)	(2,06)	1,30	2,80
318,15	(1,72)	(3,73)	$2{,}0_0$	5,65
319,15	$2{,}0_5$	4,27	(2,25)	(6,59)
323,15	3,2	7,77	3,7	12,7
327,15	6,2	13,3	(5,85)	(24,8)
331,15	10,0	23,0	(9,16)	(46,9)

Tabelle 2

Aktivierungsparameter der Anilinsubstitution in $NH_4[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]$

Parameter	D_2O	H_2O
$\Delta G_1^{\neq}$ [kcal/Mol] (T = 323,15 °K)	18,5 ± 0,1*	18,4 ± 0,1
$\Delta H_1^{\neq}$ [kcal/Mol]	27,8 ± 1,6	23,3 ± 0,7
$\Delta S_1^{\neq}$ [cal/Mol grad]	28,7 ± 4,8	15,6 ± 2,0
$\Delta G_2^{\neq}$ [kcal/Mol] (T = 323,15 °K)	19,4 ± 0,1	19,1 ± 0,1
$\Delta H_2^{\neq}$ [kcal/Mol]	28,7 ± 0,3	33,7 ± 0,4
$\Delta S_2^{\neq}$ [cal/Mol grad]	28,6 ± 1,0	45,0 ± 1,2

* Mittlerer Fehler.

werden die Aktivierungsparameter $\Delta H^{\neq}$ und $\Delta S^{\neq}$ bestimmt (Tab. 2; zum Vergleich die entsprechenden Werte für H_2O). Die Temperaturabhängigkeit des kinetischen Isotopeneffektes k_{H_2O}/k_{D_2O} ist in Abb. 2 dargestellt.

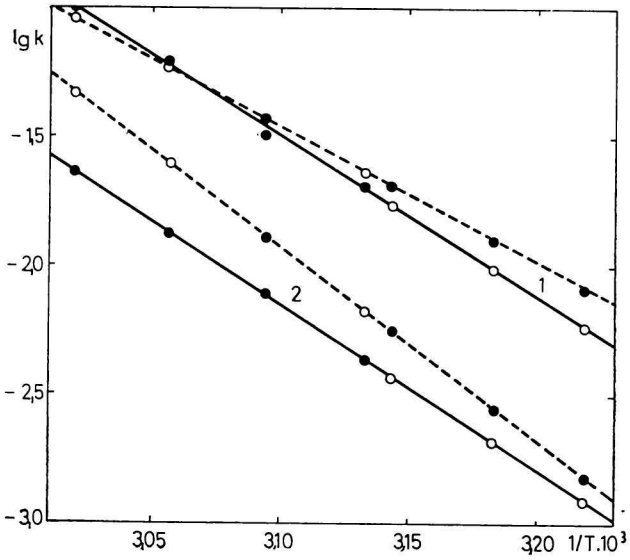

Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten für die Substitution des ersten (*1*) und zweiten (*2*) Anilinmoleküls. Lösungsmittel: ——— D_2O, — — — H_2O; ● experimentelle bzw. ○ berechnete Werte.

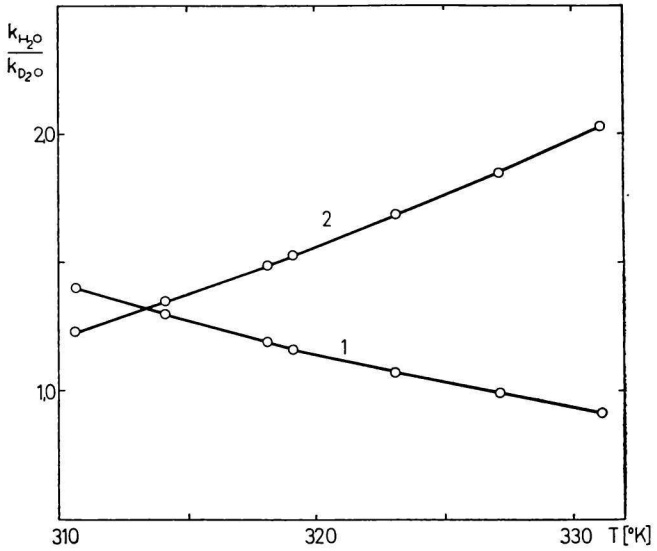

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit des kinetischen Isotopeneffektes k_{H_2O}/k_{D_2O} für die Substitution des ersten (*1*) bzw. zweiten (*2*) Anilinmoleküls.

Diskussion

Der kinetische Isotopeneffekt wird gewöhnlich unter zwei Gesichtspunkten betrachtet, dem „Solvenseffekt" und dem „β-Deuterium-Isotopeneffekt" Graduelle Unterschiede zwischen den Lösungsmitteln H_2O und D_2O sind zum Solvenseffekt zusammengefaßt. Eine Interpretation der Verlangsamung von Reaktionen in D_2O im Vergleich zu H_2O geht von der größeren Strukturstabilität des schweren Wassers aus. Die geordnete Struktur der Solvathülle wird von den im Verlauf einer Reaktion entstehenden Ionen schwerer aufgebrochen als beim leichten Wasser, was eine geringere Reaktionsfähigkeit zur Folge hat (Eisberg-Theorie). Eine andere Erklärung des Solvenseffektes führt die Kompaktheit der Solvathülle auf zwei entgegengerichtete Faktoren zurück. Die geringere Solvatationsfähigkeit des schweren Wassers bedingt eine langsamere Bildung von Ionen und ist allein bestimmend für die relative Geschwindigkeit einer Umsetzung in H_2O und D_2O. Dem entgegen wirken Unterschiede in der Solvatationsenergie von H_2O bzw. D_2O, die die abweichenden Isotopeneffekte für H- und D-substituierte Komplexverbindungen verursachen [13]. Als direkten Hinweis auf ein vermindertes Solvatationsvermögen wird die geringere Löslichkeit von Salzen in D_2O angesehen [3, 18]. Beispielsweise ist die relative Löslichkeit von Chlorokomplexen des Co(III) in leichtem und schwerem Wasser in Übereinstimmung mit der relativen Hydrolysegeschwindigkeit [9]. Aus Messungen der Stabilitätskonstanten von Cu- und Cd-Oxalato-Komplexen resultiert ebenfalls eine schlechtere Solvatation in D_2O als in H_2O [19].

Wesentlich ist, daß durch den Solvenseffekt des D_2O eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit auf Grund der geringeren Solvatationsfähigkeit [13] bzw. größerer Unterschiede zwischen der Stabilität der Solvathülle im Ausgangs- und aktivierten Komplex [7] verursacht wird, aber keinerlei Aufschluß über den Mechanismus der betrachteten Reaktion gibt.

Der β-Deuterium-Isotopeneffekt ist der zweite Grund für eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit in D_2O. Der Ersatz von H durch D im Reaktanten beeinflußt durch unterschiedliche Nullpunktsenergien die Eigenschaften des aktivierten Komplexes. Die hauptsächlich an organischen Verbindungen entwickelten Vorstellungen nehmen größere Hyperkonjugation eines β-ständig zum austretenden Substituenten befindlichen Deuteriumatoms im Übergangszustand an. Verläuft die Substitution nach einem S_N2-Mechanismus, so ist dieser Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante gering, da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt keine Dissoziation stattfindet. Bei einer S_N1-Reaktion hingegen wird die Dissoziation unterstützt, die Geschwindigkeitskonstante wird kleiner. Zur Deutung des β-Deuterium-Isotopeneffektes von Komplexverbindungen wird außerdem die unterschiedliche Stabilität

von H- bzw. D-Brücken berücksichtigt. Bildet sich zwischen dem austretenden Substituenten, dem eintretenden Solvensmolekül und einem N-gebundenen, β-ständig zum Zentralion befindlichen Wasserstoffatom eine substitutionsbegünstigende Wasserstoffbrücke aus [10, 20], dann nimmt wegen der labileren D-Brückenbindung die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Beide Erklärungen sind zur Interpretation der an Komplexverbindungen gewonnenen Daten über der β-Deuterium-Isotopeneffekt geeignet [13].

Bei der Aquotisierung des Tetraisothiocyanato-dianilino-chromates(III) in D_2O müssen beide Faktoren des kinetischen Isotopeneffektes für die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit in schwerem Wasser berücksichtigt werden. Infolge rascher H/D-Austauschreaktionen von Amine, die auch koordinativ gebunden sein können [21], stellt sich in neutraler oder schwach saurer Lösung ein Gleichgewicht entsprechend Gl. (*D*) ein:

$$[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^- + 2D_2O \rightleftharpoons [Cr(NCS)_4(C_6H_5ND_2)_2]^- + 2H_2O. \qquad (D)$$

Die geringe Menge des gebildeten H_2O bzw. HDO ($<0{,}1$ %) ist vernachlässigbar.

Anhand der kinetischen Daten konnte in der vorangegangenen Mitteilung [1] keine Entscheidung zwischen einem S_N1- bzw. S_N2-Mechanismus der Anilinsubstitution getroffen werden. Die Differenz der Aktivierungsparameter des ersten und zweiten Schrittes (Gl. *B* und *C*) liessen für die Substitution des ersten Anilinmoleküls einen größeren S_N2-Anteil vermuten. Auf Grund der vorliegenden Untersuchung können die größeren Aktivierungsparameter in D_2O als in H_2O ($\delta\Delta H_1^{\neq} = \Delta H_{1,\,D_2O}^{\neq} - \Delta H_{1,\,H_2O}^{\neq} = 4{,}3$ kcal/Mol; entsprechend $\delta\Delta S_1^{\neq} = 13{,}1$ cal/Mol grad) als Hinweis für einen S_N1-Mechanismus angesehen werden [22]. Auch aus sterischen Gründen sowie ligandenfeldtheoretischen Überlegungen ist für Cr(III)-Komplexe ein S_N1-Mechanismus wahrscheinlicher.

Die Abnahme des Isotopeneffektes mit steigender Temperatur (Abb. 2) wird allgemein beobachtet [15, 23]. Sie folgt aus dem Unterschied zwischen der strukturbildenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der strukturabbauenden thermischen Aktivierung im Lösungsmittel. Letztere überwiegt mit ansteigender Temperatur und bewirkt eine Strukturangleichung zwischen H_2O und D_2O. Abgesehen vom β-Deuterium-Isotopeneffekt sollte deshalb das Verhältnis k_{H_2O}/k_{D_2O} immer stärker gegen 1 gehen. Der gefundene Werte $k_{H_2O}/k_{D_2O} < 1$ für $T > 327$ °K ist damit nicht vereinbar. Dies, die grosse Temperaturabhängigkeit des Isotopeneffektes sowie die Abhängigkeit von k_1 bzw. k_2 von der Anfangskonzentration des Komplexes (Tab. 3) deutet auf ein vorgelagertes Gleichgewicht (Assoziation oder Ionenpaarbildung), in welchem erst die monomere bzw. anionische Form gemäß Gl. (*B*) reagiert.

Tabelle 3

Konzentrationsabhängigkeit der Aquotisierung in H_2O (T = 323,15 °K)

c [10^3 M/L]	k_1 [10^2 min^{-1}]	k_2 [10^3 min^{-1}]
0,5	7,0	1,40
0,8	5,0	1,34
1,0	3,7	1,25
2,0	3,5	0,89
2,3	3,3	1,02
4,0	2,8	0,85

Die zweite Reaktion (Gl. C) unterscheidet sich durch einen positiven Temperaturkoeffizienten des Isotopeneffektes und negative $\delta\Delta H_2^{\neq}$- bzw. $\delta\Delta S_2^{\neq}$--Werte (−5,0 kcal/Mol bzw. −16,4 cal/Mol grad) vom vorangegangenen. Beide Resultate wiesen auf ein acido-basisches Vorgleichgewicht hin (Gl. E):

$$[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)H_2O]^- \overset{K}{\rightleftharpoons} [Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)OH]^{2-} + H^+. \qquad (E)$$

Allgemein sind die Dissoziationskonstanten von in D_2O gelösten Säuren kleiner als in H_2O [18], wegen der größeren Reaktivität der konjugierten Base verläuft die Umsetzung im schweren Wasser langsamer. Die rasche Zunahme des Isotopeneffektes mit steigender Temperatur sollte aus einer unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes (Gl. E) in H_2O bzw. D_2O resultieren, d. h. wegen

$$\left(\frac{dk}{dT}\right)_{H_2O} < \left(\frac{dk}{dT}\right)_{D_2O} \qquad [15, 23]$$

muß $\left(\frac{dK}{dT}\right)_{H_2O}$ wesentlich größer als $\left(\frac{dK}{dT}\right)_{D_2O}$ sein. Leider sind Angaben über den Temperaturkoeffizienten von Dissoziationskonstanten schwacher Säuren in D_2O sehr lückenhaft und lassen keine Verallgemeinerung zu, die obige Annahme stützen könnte.

Unter Einbeziehung des Gleichgewichtes Gl. E ist auch eine Erklärung der im Vergleich zu leichtem Wasser niedrigeren Aktivierungsparameter möglich. Die Enthalpie des vorgelagerten Gleichgewichtes ist in $\Delta H_2^{\neq}$ mit enthalten und nach bisherigen Ergebnissen für H_2O größer als für D_2O, sodaß $\delta\Delta H_2^{\neq}$ zusätzlich die Enthalpiedifferenz der Säuredissoziation in beiden Medien enthält.

Da aus experimentellen Gründen polarographische Messungen in Abhängigkeit von der Säurekonzentration nur in einem engen pH-Intervall möglich

sind, fehlt der direkte Nachweis des acido-basischen Gleichgewichtes. pH-Messungen während der Aquotisierung des $[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^-$ in ungepufferter Lösung zeigen jedoch eine kontinuierliche Zunahme der $[H^+]$-Konzentration.

Für die ersten Stufen der Aquotisierung des Tetraisothiocyanato dianilino-chromates(III) ergibt sich damit folgendes Schema:

$$[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]_n^{n-} \rightleftharpoons n\,[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^-$$

bzw. $$\text{Kation}^+ \ldots [Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^- \rightleftharpoons \text{Kation}^+ + [Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^-,$$

$$[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^- + H_2O \xrightarrow[K]{k_1} [Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)H_2O]^- + C_6H_5NH_2,$$

$$\begin{array}{ccc} [Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)H_2O]^- & \rightleftharpoons & [Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)OH]^{2-} + H^+ \\ + H_2O \downarrow k & & + H_2O \downarrow k' \\ [Cr(NCS)_4(H_2O)_2]^- & \rightleftharpoons & [Cr(NCS)_4(OH)H_2O]^{2-} + H^+ \\ + C_6H_5NH_2 & & + C_6H_5NH_2 \end{array}$$

mit $k_2\,(\text{beob.}) = k + \dfrac{k'K}{[H^+]}$.

Das koordinativ gebundene Anilin wird in beiden Reaktionen nach einem S_N1-Mechanismus substituiert. Eine Unterscheidung zwischen Ionenpaar- oder konjugiertem Base-Mechanismus bei der Solvolyse des zweiten Anilinmoleküls ist vorerst nicht möglich.

SUBSTITUČNÉ REAKCIE RODANIDOVÝCH KOMPLEXOV (IV) KINETICKÝ IZOTOPOVÝ EFEKT PRI AKVATÁCII TETRARODANIDO-DIANILÍNCHROMITANOVÉHO IÓNU

G. Thomas, E. Treindl

Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Polarograficky sa sledovala akvatácia iónu $[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^-$ v ťažkej vode v rozmedzí 46—58 °C, sprevádzaná substitúciou amínových ligandov. Vyhodnocoval sa kinetický izotopový efekt rozpúšťadla ako pomer rýchlostných konštánt k_1 a k_2 a príslušných rýchlostných konštánt v ľahkej vode. Vypočítali sa aktivačné parametre $\Delta H^{\neq}$ a $\Delta S^{\neq}$ pri obidvoch reakčných stupňoch.

Výrazný pokles izotopového efektu so stúpajúcou teplotou pre substitúciu prvej anilínovej molekuly, ako aj koncentračná závislosť rýchlostnej konštanty k_1 poukazujú na predradenú asociačnú rovnováhu, pri ktorej monomérna (aniónová) forma je reaktívnejšia. Rozdiel aktivačných parametrov $\delta\Delta H^{\neq}$, $\delta\Delta S^{\neq}$ je v súhlase s mechanizmom S_N1.

Acidobázická rovnováha predradená substitúcii druhej anilínovej molekuly sa potvrdila meraním pH počas akvatácie. Rýchlejšie narastanie reakčnej rýchlosti v ľahkej vode než v ťažkej vode môže byť spôsobené rozdielnym teplotným koeficientom disociačných konštánt. Uvádzajú sa reakčné schémy pre obidva prvé stupne solvolýzy.

РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ (IV) КИНЕТИЧЕСКИЙ ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ АКВАТАЦИИ ТЕТРАРОДАНИДО-ДИАНИЛИНО-ХРОМИСТОКИСЛОГО ИОНА

Г. Томас, Л. Трейндл

Кафедра физической химии Естественного факультета Университета им. Коменского, Братислава

Полярографическим методом изучалась акватация иона $[Cr(NCS)_4(C_6H_5NH_2)_2]^-$ тяжелой воде в интервале 46—58°, сопровождаемая замещением аминных лигандов. Обсуждается кинетический изотопный эффект растворителя как соотношение констант скоростей k_1 и k_2 и соответствующих констант скоростей в легкой воде. Вычислены также активационные параметры $\Delta H^{\neq}$ и $\Delta S^{\neq}$ у обеих стадий реакции.

Значительное падение изотопного эффекта с повышением температуры для замещения первой анилиновой молекулы, а также концентрационная зависимость константы скорости k_1, указывают на существование предвключенного ассоциированного равновесия, при котором мономерная (анионная) форма является более реакционно-способной. Различие активационных параметров $\delta\Delta H^{\neq}$ и $\delta\Delta S^{\neq}$ находится в согласии с механизмом S_N1.

При замещении второй анилиновой молекулы также существует предвключенное кислотно-основное равновесие, которое подтверждается косвенно, путем измерения pH в течение акватации. Более быстрое нарастание скорости реакции в легкой воде в сравнении с тяжелой водой может быть обусловлено раздельным температурным коэффициентом констант диссоциации. Приведены схемы реакций для обеих первых стадий сольволиза.

Перевел М. Федоронько

LITERATUR

1. Thomas G., Treindl E., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* (im Druck).
2. Laughton P. M., Robertson R. E., *Canad. J. Chem.* ***34***, 1714 (1956).
3. Robertson R. E., Laughton P. M., *Canad. J. Chem.* ***35***, 1319 (1957).
4. Laughton P. M., Robertson R. E., *Canad. J. Chem.* ***37***, 1491 (1959).
5. Laughton P. M., Robertson R. E., *Canad. J. Chem.* ***39***, 2155 (1961).
6. Robertson R. E., *Canad. J. Chem.* ***42***, 1707 (1964).
7. Laughton P. M., Robertson R. E., *Canad. J. Chem.* ***43***, 154 (1965).
8. Adamson A. W., Basolo F., *Acta Chem. Scand.* ***9***, 1261 (1955).
9. Pearson R. G., Stellwagen N. C., Basolo F., *J. Am. Chem. Soc.* ***82***, 1077 (1960).
10. Adamson A. W., *J. Am. Chem. Soc.* ***80***, 3183 (1958).
11. Krishnamurty K. V., Harris G. M., *J. phys. Chem.* ***64***, 346 (1960).
12. Holba V., *Collection Czech. Chem. Commun.* ***31***, 1453 (1966).
13. Chan S. C., *J. Chem. Soc. (London)* ***1965***, 418.
14. Chan S. C., *J. Chem. Soc. (London)* ***A 1966***, 1310.
15. Chan S. C., Leh F., *J. Chem. Soc. (London)* ***A 1967***, 2010.
16. Bergmann M., *J. Biol. Chem.* ***110***, 476 (1935).
17. Ashley K. R., Hamm R. E., *Inorg. Chem.* ***5***, 1645 (1966).
18. Brodsky A. E., *Isotopenchemie*, 283, 287. Akademie-Verlag, Berlin 1961.
19. McMasters D. L., Diraimondo J. C., Jones L. H., Lindley R. P., Zeltmann E. W., *J. Phys. Chem.* ***66***, 249 (1962).

20. Tobe M. L., *J. Chem. Soc. (London)* **1959**, 3776.
21. Basolo F., Palmer J. W., Pearson R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1073 (1960).
22. Treindl Ľ., Robertson R. E., Sugamori S., *J. Am. Chem. Soc.* (im Druck).
23. Heppolette R. L., Robertson R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1834 (1961).

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1968

Adresse der Autoren:

Dr. Günther Thomas, Institut für anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität, Halle—Wittenberg, 402 Halles /S., Weinbergweg 2.
Doz. Dr. Ľudovít Treindl, CSc., Institut für physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava, Šmeralova 2.