

POLAROGRAFICKÉ ŠTÚDIUM KINETIKY SUBSTITUČNÝCH REAKCIÍ TROJMOCNÉHO CHRÓMU S ANIÓNMI ORGANICKÝCH KYSELÍN

E. TREINDL, P. HRDLOVIČ

Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského v Bratislave

V poslednom desaťročí sa popri syntéze a výskume štruktúry komplexných zlúčenín venuje značná pozornosť i štúdiu kinetiky a mechanizmu reakcií komplexov v roztoku. Výsledky týchto prác okrem teoretického významu sú dôležité aj pre analytickú prax.

Komplexy trojmocného chrómu s aniónmi organických kyselín sú známe už pomerne dlho. Ich zloženie pre octany je podľa J. Weinlanda [1] $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$. Podobné zloženie majú aj komplexy s inými jednosýtnymi organickými kyselinami. Tvorbu komplexov s mravčanmi a octanmi vyšetrovali A. Küntzel a spolupracovníci [2], ktorí zistili postupné tvorenie jednoduchých i viacjadrových komplexov. Spektrá hexaakvochromitého iónu za prítomnosti aniónov kyseliny octovej, hydroxyoctovej, monochlóroctovej alebo aminooctovej vyšetrovali E. J. Serfass a spolupracovníci [3]. Viacsýtne organické kyseliny vytvárajú tiež komplexy s trojmocným chrómom. Konduktometricky tvorbu komplexov s aniónmi viacsýtnych organických kyselín študoval S. G. Shuttleworth [4], pričom zistil tvorenie šesťčlenných až sedemčlenných kruhov s centrálnym atómom chrómu.

Reakciu medzi octanmi a hexaakvochromitými iónmi len veľmi neúplne vyšetrovali polarograficky J. A. Friend a P. W. Smith [5]. Vnikanie malonátov, štavelanov, glykolátov, laktátov, citrátov, vínanov, ftalátov a octanov do koordinačnej sféry hexaakvochromitého iónu polarograficky vyšetrovali R. E. Hamm a spolupracovníci [6—8]. Na základe vyšetrovania uvedených reakcií navrhol Hamm pravdepodobný všeobecný mechanizmus vnikania aniónov organických kyselín do koordinačnej sféry hexaakvochromitého iónu.

V predkladanej práci sme polarograficky vyšetrovali kinetiku vnikania aniónov niektorých vyšších dikarbónových kyselín, ktorých reakcia nebola ešte v literatúre opísaná. Uvedené reakcie sme vyšetrovali pre overenie a doplnenie všeobecného mechanizmu reakcie, ktorý navrhli R. E. Hamm a spolupracovníci [8].

Experimentálna časť

Kinetiku reakcií medzi hexaakvochromitým iónom a jantarátmi, adipátmi alebo glutarátmi sme vyšetrovali polarograficky na základe merania poklesu výšky prvej vlny hexaakvochromitého iónu s polvlnovým potenciálom $-0,90$ V proti potenciálu nasýtenej kalomelovej elektródy v tlmivých roztokoch uvedených organických kyselín s časom. Pri

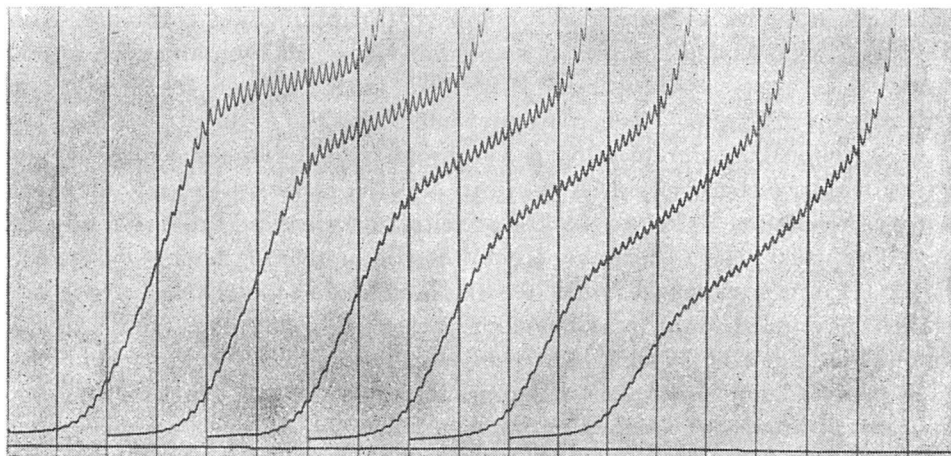
vyšetrovaní kinetiky sme využili prednosti polarografickej metódy, ktoré spočívajú v značnej analytickej citlivosti metódy a v možnosti vyšetrovať priebeh reakcie bez zásahu do reakčnej sústavy aj v prípade reakcií, ktoré prebiehajú dost rýchlo.

Na polarografické merania sme použili polarograf typu V 301, systém Heyrovský. Používaná ortuťová kvapková elektróda mala dobu kvapky 3,5 s a prietokovú rýchlosť 2,66 mg/s pri výške ortuťového stĺpca 50 cm. Meralo sa v Kalouskovej nádobke s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. Počas všetkých meraní bola nádobka umiestená v termostate, ktorý dodržiaval stanovenú teplotu na $\pm 0,1$ °C presne. Merania sa robili v inertnej atmosfére dusíka.

pH hodnoty tlmivých roztokov sme merali pH metrom firmy Radiometer, Kodaň, Dánsko. Sklenená elektróda pH metra bola okalibrovaná štandardným tlmivým roztokom podľa Sørensen.

Použité chemikálie boli domáceho pôvodu čistoty p. a. Tlmivé roztoky použité ako základné elektrolyty sme pripravili titráciou 0,2 M roztokov organických kyselín 0,4 M lúhom sodným do určitého stupňa. Požadovanú hodnotu iónovej sily sme dosiahli pridaním vhodného množstva chloristanu sodného. Na merania sme upotrebili roztoky chloristanu chromitého $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pripraveného z chromitého kamenca [9]. Ďalšie použité komplexné soli $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ a $[\text{Cr en}_3]\text{Cl}_3$ sme pripravili podľa [10].

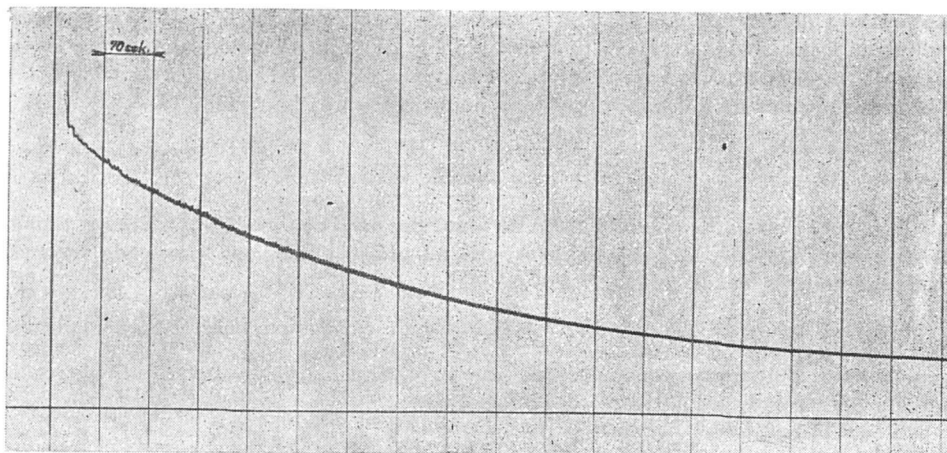
Kinetické merania sme uskutočnili dvoma spôsobmi. Ak reakcia prebiehala pomaly, postupovali sme tak, že do tlmivého roztoku prebublaného dusíkom sme pridalí odmeraný roztok chromitej soli, prúdom dusíka dôkladne premiešali a hneď zaznamenávali krivky



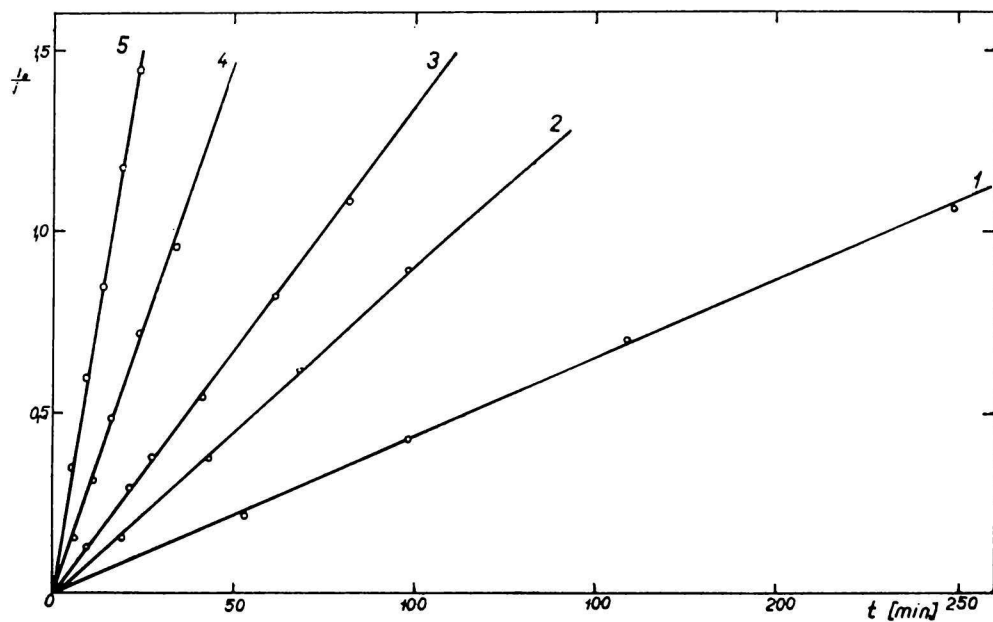
Obr. 1. Závislosť vlny hexaakvochromitých iónov od času. $2 \cdot 10^{-3}$ M- $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_3$; tlmivý roztok: kyselina jantárová, jantarát sodný; $\mu = 0,2$; pH = 5,13; $t = 25$ °C. Krivky (zľava doprava) sú zaznamenané za 2, 7, 12, 17, 23 a 34 minút po namiešaní. Začiatok krivky 0,7 V proti SCE; citl. 1/30; 100 mV/absc.

(obr. 1). Pri vyššom pH a teplote, ak reakcia prebiehala rýchlejšie, registrovali sme závislosť difúzneho prúdu od času pri konštantnom potenciáli (obr. 2).

Priebeh reakcie hexaakvochromitého iónu s aniónmi organických kyselín sa riadi kinetickou rovnicou prvého poriadku. Priebeh reakcie medzi hexaakvochromitým iónom a jantarátmi pri rôznych hodnotách pH je na obr. 3. Závislosť rýchlosti reakcie medzi



Obr. 2. Závislost difúzného prúdu hexaakvochromitých iónov od času. $5 \cdot 10^{-3}$ M- $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{ClO}_4)_3$; tlmivý roztok: kyselina glutarová, glutarát sodný; $\mu = 0,2$; pH = 6,11; $t = 29$ °C. Difúzný prúd pri potenciáli $-1,0$ V proti SCE; citl. 1/20; 100 mV/absc.



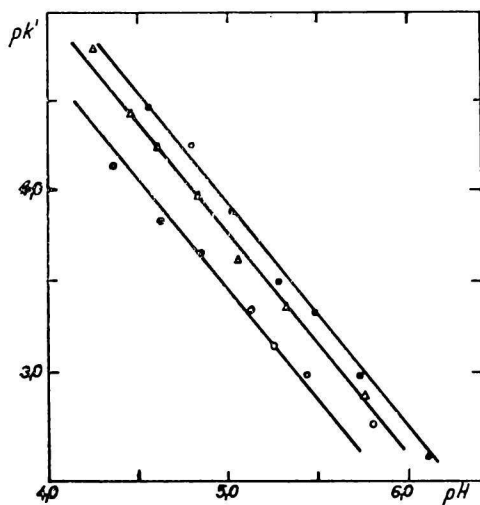
Obr. 3. Závislost $\ln i_0/i$ od času. 1. pH = 4,36; 2. pH = 4,62; 3. pH = 4,85; 4. pH = 5,13; 5. pH = 5,44 ($\mu = 0,2$; $t = 25$ °C).

jantarátmi, glutarátmi, adipátmi a hexaakvochromitým iónom od pH je numericky zachytená v tab. 1. V tab. 1 vystupujúce symboly pk' a pk sú definované týmito rovnicami: $pk' = -\log k'$, kde k' je rýchlostná konštanta závislá od pH, a $pk = -\log k$, kde k je pravá rýchlostná konštanta, počítaná podľa Hammovho vzťahu [8]:

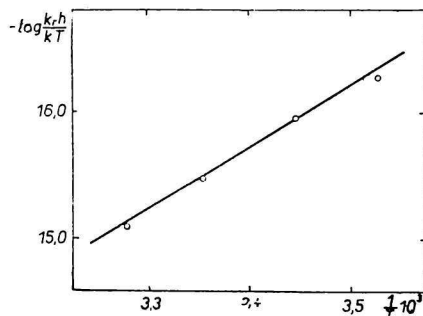
$$k = k' \frac{K + [H^+]}{K},$$

kde K je rovnovážna disociačná konštanta iónového páru ako medzi produktu pri teplote 25 °C a rovná sa $1,0 \cdot 10^{-6}$ [8]. Závislosť pk' od pH je analogická v prípade všetkých troch skúmaných reakcií (obr. 4).

Zo závislosti $-\log \frac{k_r h}{k T}$ od hodnoty $1/T$, kde k_r je rýchlostná konštanta, h Planckova konštanta, k Boltzmannova konštanta, sme vo všetkých prípadoch počítali aktivačnú energiu ΔH^* a entropiu aktivácie ΔS^* (obr. 5).



Obr. 4. Závislosť pk' od pH. Reakcia hexaakvochromitých iónov s (○) jantarátmi, (△) adipátmi, (◻) glutarátmi.



Obr. 5. Závislosť $-\log k_r h / k T$ od $1/T$ pre reakciu hexaakvochromitých iónov s glutarátmi.

Hodnoty ΔH^* a ΔS^* pre všetky študované reakcie sú zhrnuté v tab. 2.

Presnosť stanovenia aktivačnej energie ΔH^* je +2 kcal/mól. Hodnota aktivačnej entropie ΔS^* sa stanovila s presnosťou ± 3 cal/mól grad.

Vplyv iónovej sily na reakčné rýchlosti bol malý. Napríklad rýchlostná konštanta v prípade reakcie kyseliny adipovej pri iónovej sile $\mu = 0,2$ bola $k' = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, pri iónovej sile $\mu = 2$ bola $k' = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (pH = 5,32; $t = 25$ °C).

Znižovaním koncentrácie aniónov organickej kyseliny sa znižovala rýchlosť reakcie pri konštantnej iónovej sile. V prípade reakcie s jantarátmi klesla rýchlostná konštanta hodnoty $k' = 8,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pri $c = 0,1 \text{ M}$, $\mu = 0,2$, pH = 5,31 a teplote 25 °C na $k' = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ pri $c = 0,005 \text{ M}$.

Tabuľka 1
Závislosť rýchlostnej konštanty k' od pH;
 $\mu = 0,2$; $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

	s jantarátmi			s glutarátmi			s adipátmi		
	pH	pK'	pK	pH	pK'	pK	pH	pK'	pK
1	4,36	4,14	2,49	4,58	4,47	3,06	4,25	4,80	3,04
2	4,62	3,83	2,43	4,79	4,25	3,05	4,46	4,43	2,89
3	4,85	3,65	2,47	5,01	3,88	2,89	4,61	4,24	2,84
4	5,13	3,33	2,40	5,28	3,50	2,77	4,84	3,97	2,71
5	5,25	3,13	2,31	5,48	3,32	2,80	5,05	3,62	2,67
6	5,44	2,98	2,32	5,75	2,98	2,75	5,32	3,36	2,68
7	5,80	2,71	2,30	6,11	2,54	2,70	5,78	2,87	2,65

Tabuľka 2

Reakcia hexaakvochromitého iónu s aniónmi	ΔH^* kcal/mól	ΔS^* cal/mól grad
kyseliny jantárovej	14,2	-22
kyseliny glutarovej	22,5	+4
kyseliny adipovej	22,9	+6

Napokon sme zistili, že analogická reakcia, ako je reakcia hexaakvochromitého iónu s aniónmi organických kyselín, v prípade iných koordinovaných molekúl, a to amoniaku alebo etyléndiamínu, za podobných podmienok neprebíha.

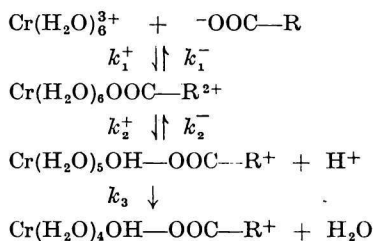
Diskusia

Hexaakvochromitý ión má podľa H. Taubeho a R. A. Planeho [11] elektrónovú konfiguráciu d^2sp^3 a nemá nijaký orbit úplne neobsadený. Podľa H. Taubeho rozdelenia [12] patrí z tohto hľadiska medzi inertné komplexy. Zadeniu medzi inertné komplexy zodpovedá i pomalý priebeh reakcie medzi aniónmi organických kyselín a hexaakvochromitým iónom.

Závislosť reakčnej rýchlosti od pH je v prípade všetkých kyselín prakticky rovnaká. V zmysle uvedeného Hammovho vzťahu rýchlostná konštanta k' s rastúcou koncentráciou vodíkových iónov lineárne klesá v danom obore pH, ak je splnená podmienka $[\text{H}^+] \gg K$. Skutočnosť, že lineárne závislosti pK' od pH vytínajú rozličné úseky na osi y , možno vysvetliť rôznou hodnotou rovno-

vážnej disociačnej konštanty K medziproduktu, ktorý vzniká v prvom stupni nižšie uvedeného reakčného mechanizmu. Prakticky rovnaká závislosť rýchlostných konštánt od pH a približne rovnaká hodnota aktivačných energií oprávňuje predpokladať rovnaký pravdepodobný mechanizmus. Aktivačná energia vypočítaná zo závislosti reakčnej rýchlosti od teploty sa pohybuje s výnimkou reakcie s jantarátmi okolo 22 kcal/mól. Táto hodnota dobre súhlasí s hodnotami aktivačných energií pre reakcie hexaakvochromitého iónu s aniónmi kyseliny octovej, šťavelovej, malónovej a citrónovej [8], ako aj s hodnotou aktivačnej energie pre výmenu vody v koordinačnej sfére hexaakvochromitého iónu [11]. Malá závislosť reakčnej rýchlosti od iónovej sily poukazuje na vznik mimosféreho komplexu, tzv. iónového páru.

Ak uvážime všetky uvedené skutočnosti, môže byť mechanizmus v súhlase s R. E. Hammom a spolupracovníkmi [8] nasledujúci:



Za najpomalší stupeň reakčného mechanizmu sa považuje tretí stupeň, oddisociovanie vody. Anomálna hodnota aktivačnej energie reakcie s kyselinou jantárovou na základe doterajších výsledkov sa nedá uspokojivo vysvetliť.

Hexaamochromitý a trietyléndiaminochromitý ión nereagovali za podobných podmienok ako hexaakvochromitý ión s aniónmi organických kyselín, hoci v obidvoch prípadoch ide o komplexy analogickej elektrónovej štruktúry. Uvedenú skutočnosť možno vysvetliť tesnejším geometrickým usporiadaním molekúl amoniaku, resp. etyléndiamínu okolo centrálného atómu trojmocného chrómu a menšou možnosťou vzniku aktivovaného komplexu, pri ktorom pravdepodobne dôležitú úlohu majú vodíkové mostíky.

Súhrn

Polarograficky sa sledovala kinetika vnikania jantarátov, adipátov a glutarátov do koordinačnej sféry hexaakvochromitého iónu. Reakcia sa vyšetrovala v závislosti od pH , teploty, iónovej sily a koncentrácie aniónov organickej kyseliny. Získané výsledky sa posudzujú z hľadiska všeobecného mechanizmu, ktorý navrhli R. E. Hamm a spolupracovníci. Zistilo sa, že za rovnakých podmienok neprebíhala reakcia aniónov uvedených kyselín s amokomplexmi trojmocného chrómu.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ЗАМЕЩЕННЫХ РЕАКЦИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА С АНИОНАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Л. ТРЕЙНДЛ, П. ГРДЛОВИЧ

Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета
Университета имени Коменского в Братиславе

Полярографическим методом изучалась кинетика проникания янтаратов, адипинатов и глутаратов в координационную сферу гексааквохромитого иона. Реакция исследовалась в зависимости от pH, температуры, ионной силы и концентрации анионов органической кислоты. Полученные результаты были обсуждены с точки зрения общего механизма, предложенного Р. Е. Гаммом и его сотрудниками. Было определено, что при одинаковых условиях реакция анионов, приведенных кислот с аммокомплексами трехвалентного хрома не протекает.

Поступило в редакцию 26. 10. 1961 г.

POLAROGRAPHISCHES STUDIUM DER KINETIK VON SUBSTITUTIONSREAKTIONEN DES DREIWERFIGEN CHROMS MIT ANIONEN ORGANISCHER SÄUREN

E. TREINDL, P. HRDLOVIČ

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Es wurde polarographisch die Kinetik des Eindringens der Säurereste der Bernstein-säure, Adipinsäure und Glutarsäure in die Koordinationshülle des Hexa-aquochrom(III)-ions untersucht. Diese Reaktion wurde in Abhängigkeit vom pH-Wert, von der Ionenstärke und der Anionenkonzentration der organischen Säure untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse werden vom Gesichtspunkt des von R. E. Hamm u. Mitarb. vorgeschlagenen allgemeinen Mechanismus diskutiert. Es wurde festgestellt, dass unter gleichen Bedingungen eine Reaktion der Anionen der angeführten Säuren mit den Ammokomplexen des dreiwertigen Chroms nicht verläuft.

In die Redaktion eingelangt den 26. 10. 1961

LITERATÚRA

1. Weinland J., Z. anorg. allem. Chem. 39, 256 (1904). — 2. Küntzel A., Erdman H., Spahrkas H., Das Leder 14, 73 (1953). — 3. Serfass E. J., Wilson C. D., Theis E. R., J. Am. Leather Chemists' Assoc. 44, 647 (1949). — 4. Shuttleworth S. G., J. Am. Leather Chemists' Assoc. 45, 302 (1950). — 5. Friend J. A., Smith P. W., J. Phys. Chem. 63, 314 (1959). — 6. Hamm R. E., Davis R. E., J. Am. Chem. Soc. 75, 3085 (1953). — 7. Hamm R. E., Perkins R. H., J. Am. Chem. Soc. 77, 2083 (1955). — 8. Hamm R. E., Johnson R. L., Perkins R. H., Davis R. E., J. Am. Chem. Soc. 80, 4469 (1958). — 9. Schläfer H. L., Kohlrack R., Z. phys. Chem., Neue Folge 18, 348

(1958). — 10. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Stuttgart 1954.

11. Plane R. A., Taube H., *J. Phys. Chem.* 56, 33 (1952). — 12. Taube H., *Chem. Revs.* 50, 69 (1952).

Do redakcie došlo 26. 10. 1961

Adresa autorov:

Ludovít Treindl, C. Sc., prom. chemik Pavol Hrdlovič, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK.