

Štúdium kinetiky substitučných reakcií chromitých komplexov (III)* O akvatácii *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitého iónu

V. HOLBA

*Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,
Bratislava*

Spektrofotometricky sa vyšetrovala kinetika akvatácie *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitého iónu v prostredí 0,01 M kyseliny dusičnej pri 50 °C. Navrhuje sa mechanizmus, podľa ktorého akvatácia prebieha v dvoch stupňoch, pričom v prvom stupni, ktorému prináleží rýchlostná konštanta $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, uvoľňuje sa jedna molekula etyléndiamínu; rodanidový ión sa uvoľňuje v následnej reakcii, ktorej prislúcha rýchlostná konštanta $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Kinetika substitúcie koordinačne viazaných rodanidových iónov v chromitých komplexoch sa vyšetrovala vo viacerých prípadoch [1—3]. V prípade akvatácie *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitého iónu sa pozorovalo, že uvoľňovanie rodanidových iónov v kyslom prostredí neprebíha ako jednoduchá reakcia prvého poriadku, ale že ide o zložitejší systém [4]. Na zložitejší priebeh poukazujú aj zmeny absorpčného spektra komplexného iónu v oblasti ligandového pásu rodanidu [4]. Ukázalo sa potrebným ďalej študovať akvatáciu tohto komplexného iónu a hľadať vysvetlenie pre pozorované skutočnosti. V tejto súvislosti je zaujímavé, že podobný zložitý priebeh má aj akvatácia dirodanobis(etyléndiamín)kobaltitého iónu [1].

Experimentálna časť

Rodanid *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitý sa pripravil a previedol na dušičnan postupom opísaným v literatúre [5, 6]. Pretože sa pri sledovaní reakcie stanovovala koncentrácia uvoľnených rodanidových iónov, bolo potrebné komplexnú soľ čo najúplnejšie zbaviť voľného rodanidu, čo sa dosiahlo viacnásobným prekryštalizovaním. Absorpčné spektrá roztokov sa merali na univerzálnom spektrofotometri fy Zeiss-Jena, pH roztokov sa meralo kompenzačným laboratórnym pH-metrom PHK-1 v spojení so sklenenou elektródou.

Výsledky a diskusia

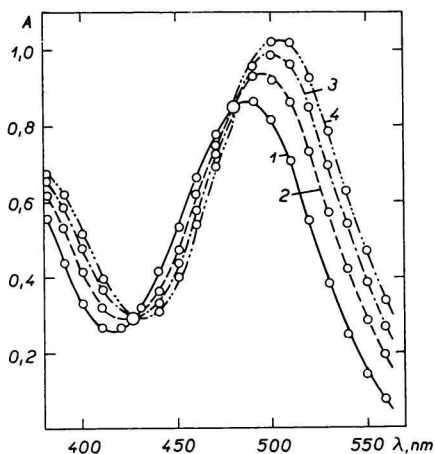
Po rozpustení komplexnej soli v prostredí 0,01 M kyseliny dusičnej možno po určitom čase pozorovať zmenu sfarbenia roztoku. Súčasne pomaly rastie koncentrácia voľných rodanidových iónov. Preto sa najprv podrobnejšie vyšetrili zmeny spektra vo viditeľnej oblasti. Ako vidieť na obr. 1, absorpčné

* II. časť: *Chem. zvesti* 18, 823 (1964).

Obr. 1. Zmena absorpčného spektra *trans*- $[\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{en}_2]^+$ s časom.

1. ihneď po príprave roztoku; 2. 20 minút po príprave; 3. 40 minút po príprave; 4. 60 minút po príprave.

Hrúbka kvety 1,000 cm, koncentrácia komplexu 10^{-2} M.

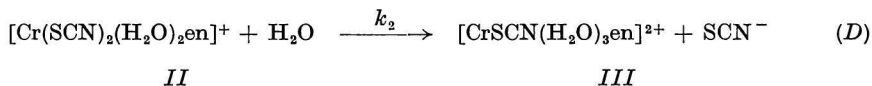
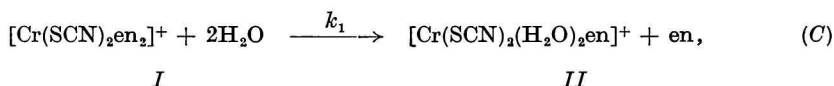


maximum sa pri 486 nm posúva smerom k väčším vlnovým dĺžkam, pričom zároveň rastie absorbcia. Súčasne možno na absorpčných krivkách pozorovať izosbestické body pri vlnových dĺžkach 425 a 480 nm, ktoré sa v danom prípade udržiavali asi po dobu 150 minút (reakcia prebiehala pri 50 °C). V ďalšom sa merala závislosť absorbcie od času pri vlnovej dĺžke 520 nm, kde bolo možné pozorovať najväčšie zmeny. Z priebehu časovej zmeny absorbcie pri tejto vlnovej dĺžke možno usudzovať, že reakcia, s ktorou sú zmeny spojené, prebehne v danom časovom intervale viac než na 50 %. Súčasne s týmito meraniami sa v systéme stanovovala koncentrácia voľného rodanidu fotometricky pomocou rodanoželezitanového komplexu. Vo vzorkách komplexnej soli, dokonale zbavených voľného rodanidu, hneď po príprave roztoku a po pridaní železitej soli sa nezistila prítomnosť rodanoželezitanového komplexu. Z toho vyplýva, že pridané železité ióny nereagujú s koordinačne viazaným rodanidom. Zatiaľ čo reakcia, spojená so zmenami absorbcie pri 520 nm, prebehne v uvedenom rozsahu, uvoľní sa v tom istom čase menej než 5 % celkového koordinačne viazaného rodanidu. Ďalej sa zistilo, že kým zmena absorbcie pri 520 nm má logaritmický priebeh, poukazujúci na jednoduchú reakciu prvého poriadku, rastie koncentrácia rodanidových iónov spôsobom, ktorý nasvedčuje tomu, že sa rodanidové ióny uvoľňujú v následnej reakcii. Pre takýto prípad by bolo možné navrhnúť analogicky s inými reakciami, pri ktorých sa substituujú aniónové ligandy, reakčnú schému:



Podrobnejším vyšetrením celého systému sa však zistilo, že pred substitúciou

rodanidových iónov dochádza k inej substitučnej reakcii, ktorou môže byť v danom prípade len substitúcia etyléndiamínu vodou. O tom svedčí aj zmena pH roztoku, ku ktorej dochádza súčasne so zmenou absorpcie roztoku vo viditeľnej oblasti (tab. 1). Reakcia pri týchto meraniach opäť prebiehala pri 50 °C a pri tej istej teplote sa meralo aj pH. Okrem toho sa urobil i dôkaz voľného etyléndiamínu v roztoku metódou van Slykeovou v modifikácii podľa Kainza [7]. Táto metóda však neposkytuje v danom prípade výsledky, ktoré by boli dostatočne presné pre kinetické merania, preto samotný priebeh reakcie sa sledoval spektrofotometricky. Na základe uvedených skutočností možno navrhnúť reakčnú schému:



Pritom platí, že $k_1 > k_2$ (zmeny spektra vo viditeľnej oblasti prebiehajú väčšou rýchlosťou, než je rýchlosť, s akou rastie koncentrácia voľného rodanidu). Vzhľadom na túto podmienku možno vysvetliť existenciu izosbestických bodov v určitom časovom intervale na začiatku reakcie. Výskyt izosbestických bodov totiž poukazuje na to, že v tomto časovom intervale absorbujú svetlo v roztoku prakticky len dve látky, t. j. východisková látka *I* a medziprodukt *II*. Až keď koncentrácia látky *III* nadobudne merateľnú hodnotu, poruší sa podmienka existencie izosbestických bodov. Vzhľadom na to možno reakciu (C) vyšetřovať oddelene v časovom intervale, v ktorom existujú izosbestické body. Pri tomto vyšetřovaní sa merali zmeny absorbancie pri vlnovej dĺžke 520 nm v intervale 0–150 minút. Rýchlostná konštanta prvého poriadku sa získala pomocou metódy E. A. Guggenheima [8]. Ako vidieť na obr. 2, namerané hodnoty vyhovujú rovnici

Tabuľka 1

<i>t</i> (min.)	pH
0	2,00
30	2,14
60	2,23
90	2,30
120	2,35
150	2,41

Tabuľka 2

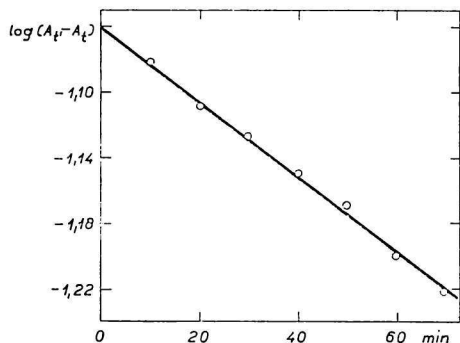
<i>t</i> (°C)	<i>k</i> 10 ³ min ⁻¹
45,1	4,0
50,0	5,3
56,7	15,4
57,3	17,9
61,6	23,0

$$2,303 \log (A_{t'} - A_t) = -kt + \text{const}, \quad (1)$$

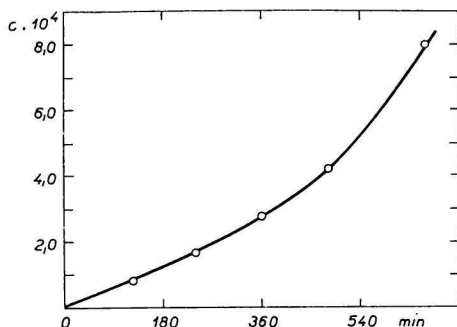
kde $A_{t'}$ = absorbanca v čase t' ,

A_t = absorbanca v čase t ,

pričom konštantný časový interval $\tau = t' - t$ bol 90 minút.



Obr. 2. Závislosť logaritmu rozdielu extinkcií od času pre reakciu (C). Bližšie v texte.



Obr. 3. Závislosť koncentrácie voľných rodanidových iónov od času. Koncentrácia komplexu 10^{-2} M, teplota 50°C .

Pri 50°C v $0,01$ M kyseline dusičnej vychádza takto hodnota rýchlostnej konštanty reakcie (C) $k_1 = 5,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Zo závislosti rýchlostnej konštanty tejto reakcie od teploty (tab. 2) sa vypočítala aktivačná energia reakcie, pre ktorú vychádza $E_A = 24,4 \text{ kcal/mol}$.

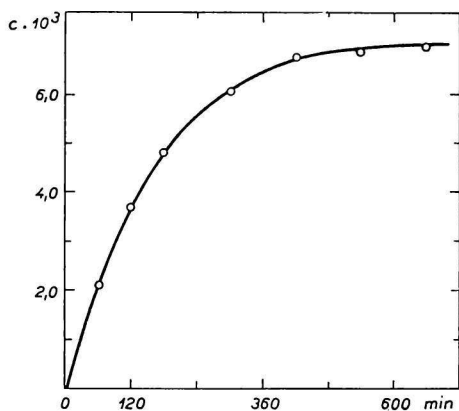
Za tých istých podmienok ako zmena extinkcie pri 520 nm vyšetrovala sa aj zmena koncentrácie voľných rodanidových iónov (obr. 3). Pomocou známej hodnoty rýchlostnej konštanty reakcie (C) je možné zo závislosti koncentrácie voľných rodanidových iónov od času vypočítať časový priebeh koncentrácie medziproduktu II. Pre následnú reakciu (D) platí diferenciálna rovnica:

$$\frac{dc_{II}}{dt} = k_1 c_I \cdot e^{-k_1 t} - k_2 c_{II}. \quad (2)$$

Pretože poznáme k_1 a časovú závislosť c_{II} v intervale $0-660$ minút (obr. 4), môžeme túto rovnicu integrovať a z integrovanej rovnice vypočítať rýchlostnú konštantu k_2 :

$$\int_0^{660} c_{II} dc_{II} + \int_0^{660} c_{II} dt = k_1 c_I \int_0^{660} e^{-k_1 t} dt, \quad (3)$$

$$k_2 = \frac{c_I(1 - e^{-k_1 t}) - (c_{II})_{660}}{\int_0^{660} c_{II} dt} \quad (4)$$



Obr. 4. Závislosť koncentrácie medziproduktu II (rovnicia C) od času.

Hodnota integrálu v menovateli sa získala pomocou empirického Simpsonovho vzorca. Pre rýchlostnú konštantu následnej reakcie vychádza $k_2 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$.

Ďakujem prom. matematikovi M. Gerovi z Katedry matematickej analýzy PFUK za pomoc pri matematickom spracovaní výsledkov.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА (III) АКВАТАЦИЯ ТРАНС-ДИРОДАНОБИС(ЭТИЛЕНДИАМИН)ХРОМИТОГО ИОНА

В. Гольба

Кафедра физической химии Естественного факультета Университета им. Коменского, Братислава

В работе изучалась акватация *транс*-дироданобис(этилендиамин)хромитого иона. При реакции происходит изменение спектра поглощения в видимой области и в области лигандовой полосы роданида. Изменения в видимой области происходят намного быстрее, чем скорость, с которой освобождаются роданидные ионы из координационной сферы. На основе экспериментальных данных этот эффект объясняется замещением координационно связанного этилендиамина. Для скорости этой реакции при 50° в 0,01 м растворе азотной кислоты константа скорости равна $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$. Для скорости освобождения роданидных ионов, которое происходит в виде последовательной реакции, величина константы скорости в тех же самых условиях равна $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$.

Preložila T. Dillingarová

STUDIUM DER KINETIK DER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN VON CHROM(III)-KOMPLEXEN (III) ÜBER DIE AQUATATION DES TRANS-DIRHODANOBIS(ÄTHYLENDIAMIN)CHROM(III)-IONS

V. Holba

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

In der vorliegenden Arbeit wird die Aquatation des *trans*-Dirhodanobis(äthylen-diamin)chrom(III)-ions untersucht. Bei der Reaktion kommt es zu einer Veränderung des Absorptionsspektrums im sichtbaren Bereich und im Gebiet der Ligandenbande

des Rhodanids. Die Veränderungen im sichtbaren Bereich schreiten viel rascher vorwärts als die Geschwindigkeit, mit der die Rhodanidionen aus der Koordinationssphäre freigesetzt werden. Auf der Grundlage der experimentell festgestellten Tatsachen wird dieser Effekt der Substitution des koordinativ gebundenen Äthylendiamins zugeschrieben. Für die Geschwindigkeit dieser Reaktion wurde bei 50 °C in einer 0,01 M Salpetersäure die Geschwindigkeitskonstante von $5,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ gemessen. Für die Geschwindigkeit der Freisetzung der Rhodanidionen, die als Folgereaktion verläuft, wurde der Wert für die Geschwindigkeitskonstante unter den gleichen Bedingungen mit $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ ermittelt.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Adamson A. W., Wilkins R. G., *J. Am Chem. Soc.* **76**, 3379 (1954).
2. Postmus C., King E. L., *J. Phys. Chem.* **59**, 1217 (1955).
3. Adamson A. W., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3183 (1958).
4. Holba V., *Z. physik. Chem. (Leipzig)* **226**, 408 (1964).
5. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Enke, Stuttgart 1954; ruský preklad *Rukovodstvo po preparativnoj neorganičeskoj chimii*, 624. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1956.
6. Pfeiffer P., *Ber.* **37**, 4255 (1904).
7. Jureček M., *Organická analyza II*, 391. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
8. Guggenheim E. A., *Phil. Mag.* **2**, 538 (1926).

Do redakcie došlo 3. 12. 1964

Adresa autora:

Prom. chemik Vladislav Holba, CSc., Katedra fyzikálnej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.