

Štúdium kinetiky substitučných reakcií chromitých komplexov (II)* O akvatácii dibromo-tetrakvochromitého a bromo-pentakvochromitého iónu

V. HOLBA, M. DILLINGER, G. ČUNDERLÍKOVÁ

Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Vyšetrovala sa kinetika akvatácie dibromo-tetrakvochromitého a bromo-pentakvochromitého iónu v závislosti od pH stanovovaním uvoľnených bromidových iónov potenciometrickou titráciou. Pre pozorovanú rýchlostnú konštantu v prvom prípade pri 15 °C platí v rozmedzí pH 1,0—2,0 vzťah $k_{\text{poz}}[\text{min}^{-1}] = 1,60 \cdot 10^{-2} + 5,39 \cdot 10^{-4}/[\text{H}^+]$ a v druhom prípade pri 25 °C v rozmedzí pH 1,80—3,3 $k_{\text{poz}}[\text{min}^{-1}] = 1,20 \cdot 10^{-2} + 5,61 \cdot 10^{-5}/[\text{H}^+]$.

Vplyv pH na rýchlosť akvatácie komplexných iónov prechodných kovov s koordinačne viazanými molekulami vody vyšetrovali viacerí autori [1 — 6]. J. N. Brönsted po prvý raz vysvetlil vplyv pH na rýchlosť akvatácie pomocou predstavy o rovnováhe medzi akvoiónom a hydroxoiónom, ktorá je predradená pomalejšie substitučnej reakcii [3]. Väčšiu rýchlosť akvatácie hydroxoiónu v porovnaní s akvoiónom vysvetľuje rozdielnym nábojom obidvoch iónov. V tejto práci sme vyšetrovali závislosť rýchlosti akvatácie dibromo-tetrakvochromitého a bromo-pentakvochromitého iónu od pH.

Experimentálna časť a výsledky

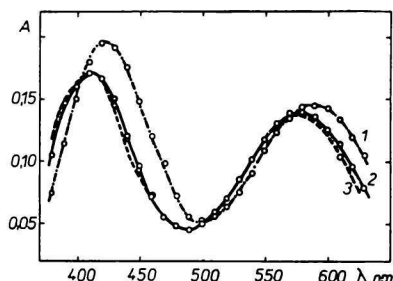
Na meranie sa používal bromid dibromo-tetrakvochromitý**. Pripravili sa roztoky komplexu o koncentrácii 0,001 M v prostrediach o rôznom pH. Na nastavenie pH sa použili tlmivé roztoky podľa Brittona a Robinsona, ktorých pH sa kontrolovalo kompenzačným pH-metrom fy Radiometer. Takto pripravené roztoky sa v priebehu reakcie temperovali v ultratermostate, ktorý udržiaval nastavenú teplotu s presnosťou $\pm 0,05$ °C. Z temperovaných roztokov sa v priebehu reakcie odoberali vzorky, v ktorých sa obsah voľných bromidových iónov stanovil potenciometrickou titráciou 0,01 N dusičnanom strieborným. Titrovalo sa za stáleho chladenia vzorky ľadom, čím sa reakcia dostatočne spomalila, takže chyba vzniknutá pokračovaním reakcie v priebehu titrácie bola zanedbateľne malá. Pri titracii sa používal technický kompenzátor QTK so zrkadlovým galvanometrom ako nulovým prístrojom. Spektrofotometrické meranie sa robilo na univerzálnom spektrofotometri fy Zeiss-Jena.

Po rozpustení komplexnej soli možno po určitom čase pozorovať zmenu farby roztoku zo zelenej na fialovú. Preto sa sprvu vyšetril časový priebeh extinkcie spektrofotometricky (obr. 1). Na obr. 1 vidieť, že už po tridsiatich minútach dochádza k výraznej zmene spektra vo viditeľnej oblasti. Ďalšie zmeny sú oveľa pomalšie. Potenciometrickou titráciou sa zistilo, že výrazná zmena na začiatku reakcie prislúcha uvoľneniu jedného bromi-

* I. časť: *Chemické zvesti* 18, 561 (1964).

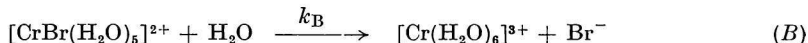
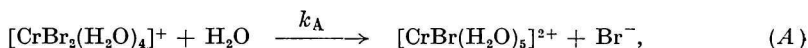
** Autori dakujú dr. H. Matschinerovi z Univerzity M. Luthera v Halle n. S. za poskytnutie vzorky komplexnej soli.

dového iónu z koordinačnej sféry. Ďalej sa zistilo, že rýchlosť zmien spektra závisí od acidity prostredia. Podrobnejším vyšetrowaním sa zistilo, že pri teplote 25 °C a pri pH väčšom než 2,0 dochádza k uvoľneniu prvého koordinačne viazaného bromidu prakticky okamžite po príprave roztoku. Ďalšie zmeny spektra prislúchajú substitúcii druhého



Obr. 1. Závislosť extinkcie od času.
Koncentrácia $[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Br}$ 10^{-2}M , teplota 20 °C, hrúbka kvety 1,000 cm.
1. ihneď po príprave roztoku; 2. 30 minút po príprave roztoku; 3. 90 minút po príprave roztoku.

bromidového iónu vodou a premene pôvodného komplexného iónu na hexakvochromitý ión, čo sa opäť potvrdilo potenciometrickou titráciou. V systéme teda prebiehajú dve reakcie:



Vhodnou úpravou experimentálnych podmienok možno nezávisle vyšetrowať kinetiku obidvoch reakcií. Ukázalo sa, že pri teplote 25 °C a pri $\text{pH} > 2$ prebehne reakcia (A) prakticky okamžite po rozpustení komplexnej soli, takže za týchto podmienok možno sledovať kinetiku akvatácie bromo-pentakvochromitého iónu, ktorý vzniká *in situ*. Na druhej strane znížením pH pod 2,0 a znížením teploty možno reakciu (A) spomaliť natoľko, že možno jej priebeh vyšetrowať bežnými experimentálnymi metódami reakčnej kinetiky. Pri vyšetrowaní reakcie (A) sa pracovalo v rozmedzí pH 1,0—2,0 a pri teplote 15 °C. Za uvedených podmienok možno v obidvoch prípadoch použiť pre výpočet rýchlostnej konštanty vzťah platný pre reakcie prvého poriadku:

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{V_\infty - V_0}{V_\infty - V_t}, \quad (1)$$

kde V_∞ je spotreba titračného činidla po skončení reakcie, V_t jeho spotreba pri titrácii vzorky odobratej v čase t od začatia reakcie, V_0 je spotreba na začiatku reakcie, pretože komplexná soľ sa používala vo forme bromidu. Pre prvý stupeň reakcie teda platí, že $V_\infty = 2V_0$. Pozorovaná rýchlostná konštantá závisí od pH tak, že jej hodnota rastie so zvyšovaním pH. Zistilo sa, že pre túto závislosť platí rovnica

$$k_{\text{poz}} = k_0 + \frac{k'_1}{[\text{H}^+]}. \quad (2)$$

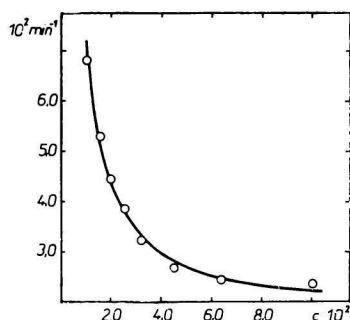
Grafické znázornenie závislosti pre reakciu (A) je na obr. Na obr. 3 je závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty reakcie (A) od prevrátenej hodnoty koncentrácie

vodíkových iónov, ktorá musí byť podľa vzťahu (2) lineárna. Z rovnice (2) sa metódou najmenších štvorcov vyčíslili hodnoty konštant k_0 a k'_1 z podmienok:

$$\frac{\partial}{\partial k_0} \sum_i \left((k_{\text{poz}})_i - k_0 - \frac{k'_1}{[\text{H}^+]_i} \right)^2 = 0, \quad (3)$$

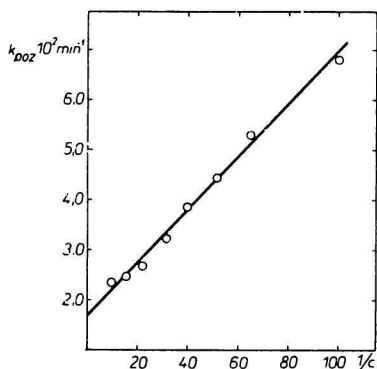
$$\frac{\partial}{\partial k'_1} \sum_i \left((k_{\text{poz}})_i - k_0 - \frac{k'_1}{[\text{H}^+]_i} \right)^2 = 0, \quad (4)$$

pričom $i = 1$ až 10.



Obr. 2. Závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od koncentrácie vodíkových iónov pre reakciu (A).

Body vyjadrujú experimentálne hodnoty, priebeh krivky sa vypočítal metódou najmenších štvorcov.



Obr. 3. Závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty koncentrácie vodíkových iónov pre reakciu (A).

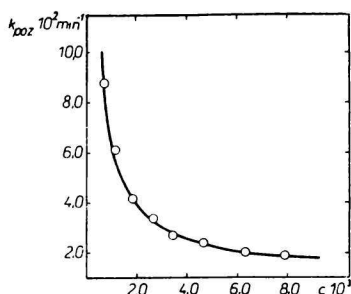
Pre konštanty vychádzajú v prípade reakcie (A) pri 15 °C hodnoty:

$$k_0 = 1,60 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1},$$

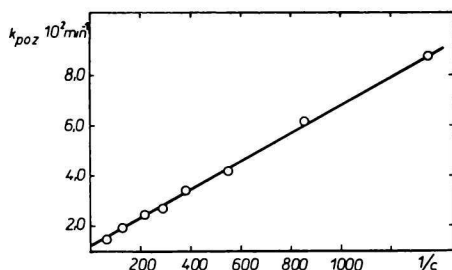
$$k'_1 = 5,39 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}(\text{mól/l})^{-1}.$$

Reakcia (B) sa vyšetrovala pri teplote 25 °C a v rozsahu pH 1,80—3,13. Za týchto podmienok bola spotreba dusičnanu strieborného 0,01 N na 10 ml 0,001 M roztoku komplexnej soli 2 ml hneď po príprave roztoku, čo svedčí o tom, že substitúcia prvého bromidového iónu v koordinačnej sfére vodou prebehla prakticky okamžite, t. j. už pri rozpúšťaní komplexu. Ďalší prírastok koncentrácie bromidových iónov, ktoré sa stanovovali v priebehu reakcie, zodpovedá teda akvatácii bromo-pentakvochromitého iónu. Rýchlostná konštant sa opäť vypočítala podľa vzťahu (1), pričom $V_\infty = 1,5 V_0$. Pozorovaná rýchlostná konštant závisela aj v tomto prípade od koncentrácie vodíkových iónov podľa vzťahu (2). Grafické znázornenie závislosti je na obr. 4, závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty koncentrácie vodíkových iónov je na

obr. 5. Metódou najmenších štvorcov z podmienok (3) a (4) sa vypočítali hodnoty konštánt k_0 a k'_1 , pre ktoré v tomto prípade vychádza: $k_0 = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $k'_1 = 5,61 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}(\text{mól/l})^{-1}$.



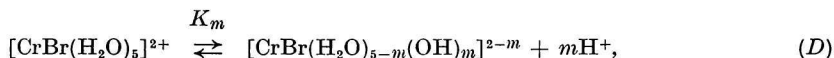
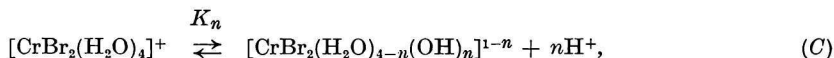
Obr. 4. Závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od koncentrácie vodíkových iónov pre reakciu (B). Body vyjadrujú experimentálne hodnoty, priebeh krivky sa vypočítal metódou najmenších štvorcov.



Obr. 5. Závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty koncentrácie vodíkových iónov pre reakciu (B).

Diskusia

Skutočnosť, že rýchlosť, s akou prebieha substitúcia koordinačne viazaného bromidu v dibromo-tetrakvochromitom, resp. bromo-pentakvochromitom ióne, závisí od pH, možno vysvetliť za predpokladu, že substituenej reakcii predchádzajú rovnováhy:



kde $1-n$, resp. $2-m$ sú náboje disociovaných komplexných iónov. V priebehu reakcie sa bromidové ióny uvoľňujú jednak z pôvodného komplexného iónu, jednak z disociovaného iónu, ktorý je v zmysle Brönstedovej teórie kyselín a zásad zásadou konjugovanou s pôvodným komplexným iónom. S ohľadom na to platia pre pozorovanú rýchlostnú konštantu vzťahy:

$$k_{\text{poz}} = k_0 + \sum_n \frac{k'_n}{[\text{H}^+]^n}, \quad (5)$$

resp.

$$k_{\text{poz}} = k_0 + \sum_m \frac{k'_m}{[\text{H}^+]^m} \quad (6)$$

pre akvatáciu dibromo-tetrahvokhromitého, resp. bromo-pentakvokhromitého iónu, pričom n vo vzťahu (5) môže nadobúdať hodnoty 1—4, m vo vzťahu (6) hodnoty 1—5 s ohľadom na počet koordinačne viazaných molekúl vody v jednotlivých prípadoch. Pritom k_0 je rýchlostná konštanta substitúcie bromidového iónu v pôvodnom nedisociovanom komplexnom ióne, sumované členy predstavujú príspevky konjugovaných zásad k výslednej rýchlosti reakcie. Konštanty k'_n , resp. k'_m nie sú pravými rýchlostnými konštantami reakcie konjugovaných zásad, ale ide o súčiny pravých rýchlostných konštánt a príslušných disociačných konštánt:

$$k'_n = k_n \cdot K_n, \quad (7)$$

$$k'_m = k_m \cdot K_m, \quad (8)$$

kde k_n a k_m sú pravé rýchlostné konštanty.

V našom prípade vystihuje závislosť pozorovanej rýchlostnej konštanty od koncentrácie vodíkových iónov dvojčlenný výraz, čiže zo sumovaných členov stačí vziať iba jeden pre n , resp. m rovné jednej. To znamená, že bromidové ióny sa v našom prípade uvoľňujú z pôvodného komplexného iónu a z konjugovanej zásady, ktorá vznikla disociáciou dibromo-tetrahvokhromitého, resp. bromo-pentakvokhromitého iónu do prvého stupňa. Konjugované zásady, vzniknuté disociáciou komplexného iónu do vyšších stupňov, neovplyvňujú v pozorovateľnej miere reakčnú rýchlosť zrejme preto, že ich koncentrácia je v oblasti pH, v ktorej sme boli nútení reakcie vyšetrovať, zanedbateľne malá. Právě rýchlostné konštanty substitúcie konjugovaných zásad by bolo možné vyčíslieť, keby boli presne známe hodnoty disociačných konštánt K_n a K_m . Ak vezmeme ako orientačnú hodnotu konštantu kyslej disociácie dichloro-tetrahvokhromitého iónu, ktorá je pri 25 °C poriadku 10^{-6} [7], môžeme podľa vzťahu (7) zo známej hodnoty k'_1 odhadnúť poriadok pravej rýchlostnej konštanty akvatácie konjugovanej zásady, pre ktorú vychádza $k_1 \approx 10^2$. Z toho vidieť, že $k_1 > k_0$, čiže konjugovaná zásada reaguje rýchlejšie než pôvodný komplexný ión, čo je v súlade s predstavami o príspevku konjugovanej zásady k celkovej reakčnej rýchlosti [8].

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ
ЗАМЕЩЕНИЯ ХРОМИСТЫХ КОМПЛЕКСОВ (II)
АКВАТАЦИЯ ДИБРОМТЕТРАКВОХРОМИСТОГО
И БРОМПЕНТАКВОХРОМИСТОГО ИОНОВ

В. Гольба, М. Диллингер, Г. Чундерликова

Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета
Университета Коменского, Братислава

В работе изучалась акватация дибромтетрахвохромистого и бромпентаквохромистого ионов в зависимости от pH, причем выделившиеся ионы брома определялись потенциометрическим титрованием. Наблюдавшаяся константа скорости акватации

дибромтетравохромистого иона при 15° в интервале pH 1,0—2,0 описывается уравнением

$$k_{\text{наб}} [\text{мин}^{-1}] = 1,60 \cdot 10^{-2} + 5,39 \cdot 10^{-4}/[\text{H}^+],$$

а константа скорости акватации бромпентавохромистого иона при 25° в интервале pH 1,80—3,13 описывается уравнением

$$k_{\text{наб}} [\text{мин}^{-1}] = 1,20 \cdot 10^{-2} + 5,61 \cdot 10^{-5}/[\text{H}^+].$$

Полученные результаты говорят о том, что конечная скорость реакции зависит от сопряженного основания, которое образуется при кислой диссоциации координативно связанных молекул воды из первоначального комплексного иона.

Preložila T. Dillingerová

STUDIUM DER KINETIK DER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN VON CHROM(III)-KOMPLEXEN (II) ZUR AQUOTISIERUNG DES DIBROMO-TETRAQUO-CHROM(III)- UND BROMO-PENTAQUO-CHROM(III)-IONS

V Holba, M. Dillinger, G. Čunderlíková

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

In der vorliegenden Arbeit wurde die Aquotisierung des Dibromo-tetraquo-chrom(III)- und des Bromo-pentaquo-chrom(III)-Ions in Abhängigkeit vom pH untersucht, u. zw. auf Grund der, durch potentiometrische Titration erfolgten, Bestimmung von freiwerdenden Bromid-Ionen. Für die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der Aquotisierung des Dibromo-tetraquo-chrom(III)-Ions bei 15 °C im pH-Bereich zwischen 1,0 und 2,0 gilt die Beziehung

$$k [\text{min}^{-1}] = 1,60 \cdot 10^{-2} + 5,39 \cdot 10^{-4}/[\text{H}^+],$$

und für die Aquotisierung des Bromo-pentaquo-chrom(III)-Ions bei 25 °C im pH-Bereich zwischen 1,80 und 3,13 die Beziehung

$$k [\text{min}^{-1}] = 1,20 \cdot 10^{-2} + 5,61 \cdot 10^{-5}/[\text{H}^+].$$

Die ermittelten Abhängigkeiten beweisen, daß die, durch Säuredissoziation der in ursprünglichem Komplex-Ion koordinativ gebundenen Wassermoleküle gebildete, konjugierte Base zur gesamten Reaktionsgeschwindigkeit beiträgt.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Bjerrum N., *Z. physik. Chem.* **59**, 336, 581 (1907).
2. Bjerrum N., *Z. anorg. allgem. Chem.* **118**, 131 (1921).
3. Brönsted J. N., *Z. physik. Chem.* **122**, 383 (1926).
4. Lamb A. B., Fonda G. R., *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1154 (1921).
5. Hamm R. E., Shull C. M., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1240 (1951).
6. Merideth C. W., Mathews W. D., Orlemann E. F., *Inorg. Chem.* **3**, 320 (1964).
7. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 387. Wiley, New York 1958.
8. Stranks D. R. v knihe *Modern Coordination Chemistry* (Editors J. Lewis, R. G. Wilkins), 120. Interscience Publishers, New York 1960.

Do redakcie došlo 12. 6. 1964

Adresa autorov:

Prom. chemik Vladislav Holba, C. Sc., prof. dr. Miloslav Dillinger, Gabriela Čunderlíková, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.