

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A

Polarografické štúdium kinetiky redukcie bromičnanov rodanidmi

L. TREINDL, L. KOSTROVÁ

*Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského, Bratislava*

Študovala sa kinetika redukcie bromičnanov rodanidmi. Na základe kinetických údajov získaných polarograficky sa diskutuje o pravdepodobnom mechanizme reakcie. Podľa neho rýchlosť určujúcim stupňom reakcie je rozpad prechodne vzniknutej zlúčeniny $\text{BrO}_2 \cdot \text{SCN}$.

Kinetikou redukcie bromičnanov kyselinou soľnou sa zaoberali M. Lewin a M. Avrahami [1], pričom dokázali, že reakcia je prvého poriadku vzhľadom na bromičnanové i chloridové ióny a druhého poriadku vzhľadom na vodíkové ióny. Podľa nich rýchlosť určujúcim stupňom reakcie je tvorba bromitanu a kyseliny chlórnej. Mechanizmus redukcie bromičnanov halogenidmi podrobnejšie skúmal J. Sigalla [2]. Na základe kinetického štúdia usudzuje na tvorbu prechodnej adičnej zlúčeniny medzi reagujúcimi činidlami. Vplyv solného efektu na reakcie bromičnanov s jodidovými iónmi skúmal A. Indelli so spolupracovníkmi [3]. Oxidáciu rodanidov peroxidom vodíka nedávno skúmali L. J. Csányi a G. Horváth [4]. Reakcia je prvého poriadku vzhľadom na obidva reaktanty. Oxidáciu rodanidov jodičnanmi sa zaoberali J. Flores de Ligandes a J. Gonzales Carrero [5]. Na základe potenciometrickej titrácie stanovili sumárnu rovnicu reakcie. Oxidáciu rodanidov jódod študoval V. S. Jakovlev [6], peroxosíranovými iónmi J. Balej a J. Vondrák [7], jodičnanmi R. Gauguin [8], manganistanovými iónmi K. Györbiró [9], železitými iónmi R. H. Betts a F. S. Dainton [10].

Oxidáciu rodanidov bromičnanmi študovali viacerí autori [11—13] z hľadiska jej použitia pri redoxných titráciách. Kinetika a mechanizmus redoxnej reakcie bromičnanov s rodanidmi sa doteraz podrobnejšie neskúmali. Štúdium tejto reakcie je predmetom predkladanej práce.

Experimentálna časť

Kinetické merania sa uskutočnili pomocou Heyrovského polarografu, typ V 301 so zrkadlovým galvanometrom o citlivosti $3,8 \cdot 10^{-9}$ A/mm/m a dobe kyvu 3 s.

Ako elektrolytická nádobka sa použila nádobka podľa Kalouska s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. Ortuťová kvapková elektróda mala tieto konštanty: prítokovú rýchlosť $m = 7,3$ mg/s pri výške ortuťového stĺpca $h = 50$ cm, dobu kvapky $t = 1,5$ sek. v destilovanej vode za bezprúdového stavu. Jednotlivé merania sa robili pri konštantnej teplote, ktorú udržiaval termostat s presnosťou $\pm 0,1$ °C. Konštantná hodnota iónovej sily roztokov sa udržiavala vhodným prídavkom chloristanu sodného. Polarografické stanovenia sa vykonali v atmosfére čistého dusíka.

Použité chemikálie boli čistoty p. a. (Lachema, Brno a Spolek pro chemickou a hutní výrobu, Praha).

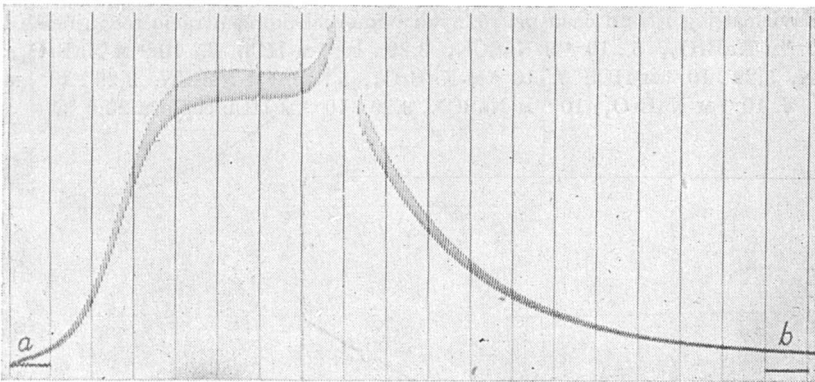
Kinetické merania sa robili registráciou polarografickej vlny bromičnanov v jednotlivých časových intervaloch alebo kontinuítne registráciou časovej závislosti limitného prúdu bromičnanov pri konštantnom potenciáli. Jednotlivé rýchlostné konštanty sa určili s presnosťou $\pm 10\%$. Rýchlostné konštanty vystupujúce v jednotlivých závislostiach sú priemerom piatich meraní.

Výsledky pokusov

Kinetika redukcie bromičnanov rodanidmi sa môže študovať polarograficky sledovaním časovej závislosti vlny bromičnanov alebo limitného prúdu bromičnanov pri konštantnom potenciáli (obr. 1). Pri rozličných pomeroch koncentrácie reagujúcich látok študovaná reakcia sa riadi kinetickou rovnicou prvého poriadku (obr. 2):

$$kt = 2,303 \log \frac{i_0}{i},$$

kde i_0 = limitný difúzny prúd bromičnanov na začiatku chemickej reakcie,
 t = čas,
 k = nameraná rýchlostná konštanta.

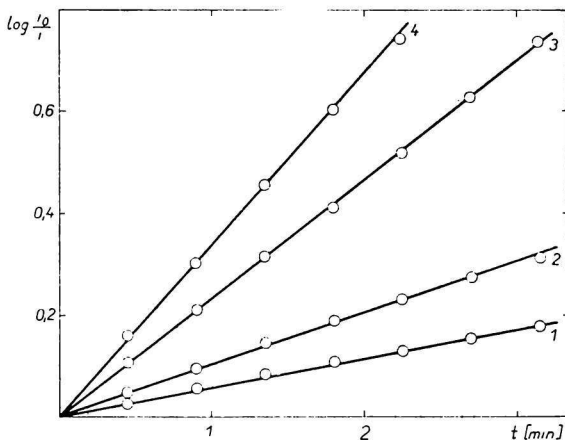


Obr. 1. Závislosť limitného prúdu bromičnanov od času.

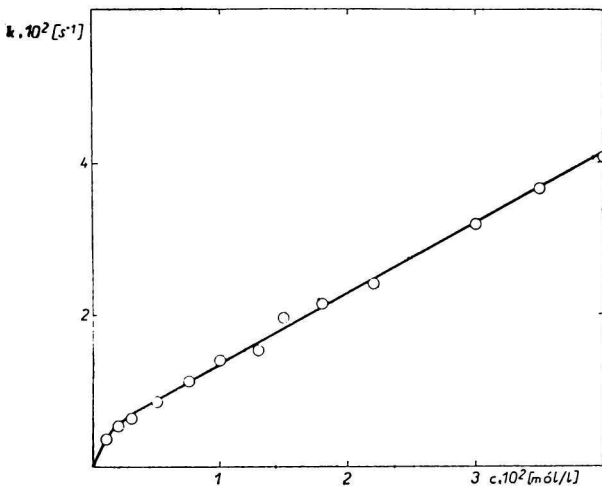
a) polarografická vlna bromičnanov: 10^{-3} M-NaBrO₃, $3 \cdot 10^{-1}$ M-HCl, od 0 V proti SKE, 200 mV/absc., citl. 1/300; b) časová závislosť 10^{-3} M-NaBrO₃, $3 \cdot 10^{-1}$ M-HCl, 10^{-2} M-NaSCN, pomocný potenciál $E = -1,0$ V proti SKE, 27 s/absc., citl. 1/200.

Nameraná rýchlostná konštanta redukcie bromičnanov rastie lineárne s rastúcou koncentráciou rodanidov v koncentračnej oblasti 10^{-3} M až $4 \cdot 10^{-2}$ M (obr. 3). Ak je koncentrácia rodanidov v nadbytku, nameraná rýchlostná konštanta nezávisí od koncentrácie bromičnanov. S rastúcou koncentráciou kyseliny soľnej pri konštantnej iónovej sile nameraná rýchlostná konštanta vzrastá lineárne so štvorcem koncentrácie vodíkových iónov (obr. 4). Hodnota rýchlostnej konštanty redukcie bromičnanov rodanidmi pri vyšších koncentráciách kyseliny soľnej nie je ovplyvnená redukciou bromičnanov kyselinou soľnou. Napríklad rýchlostná konštanta redukcie bromičnanov rodanidmi pri koncentrácii rodanidov 10^{-2} M a pri koncentrácii kyseliny soľnej $4 \cdot 10^{-1}$ M je $2,48 \cdot 10^{-2}$ s⁻¹, zatiaľ čo rýchlostná konštanta redukcie bromičnanov kyselinou soľnou pri tej istej kon-

centracii kyseliny soľnej je iba $9,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Rýchlostná konštanta sa mení s iónovou silou len málo (tab. 1). Ak sa iónová sila zvýši desaťnásobne, rýchlostná konštanta sa zmenší približne len o 50 %.



Obr. 2. Závislosť $\log i_0/i$ od času pri rôznych pomeroch koncentrácie reagujúcich látok. 1. $5 \cdot 10^{-4} \text{ M-NaBrO}_3$, $5 \cdot 10^{-4} \text{ M-NaSCN}$, $3,29 \cdot 10^{-1} \text{ M-HCl}$; 2. $10^{-3} \text{ M-NaBrO}_3$, 10^{-3} M-NaSCN , $3,29 \cdot 10^{-1} \text{ M-HCl}$; 3. $10^{-3} \text{ M-NaBrO}_3$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M-NaSCN}$, $3,29 \cdot 10^{-1} \text{ M-HCl}$; 4. $10^{-3} \text{ M-NaBrO}_3$, 10^{-2} M-NaSCN , $3,29 \cdot 10^{-1} \text{ M-HCl}$; teplota $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$.



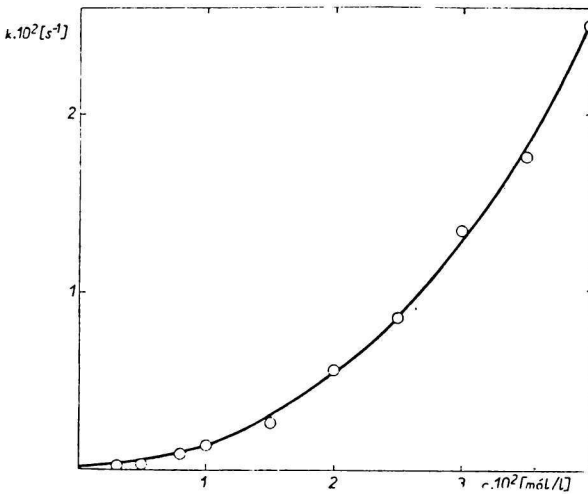
Obr. 3. Závislosť rýchlostnej konštanty od koncentrácie rodanidov $10^{-3} \text{ M-NaBrO}_3$, $3,29 \cdot 10^{-1} \text{ M-HCl}$; teplota $20,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Termodynamické kinetické veličiny študovanej reakcie sa určili zo závislosti nameranej rýchlostnej konštanty od teploty (obr. 5) pomocou rovnice

$$-\ln \frac{kh}{kT} = \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R},$$

- kde k = nameraná rýchlostná konštanta,
 k = Boltzmannova konštanta,
 R = plynová konštanta,
 T = absolútna teplota,
 ΔH^\ddagger = aktivačná energia,
 ΔS^\ddagger = aktivačná entropia.

Aktivačná energia študovanej reakcie je $\Delta H^\ddagger = 11,4$ kcal/mól a aktivačná entropia $\Delta S^\ddagger = 28,01$ cal/gmól.

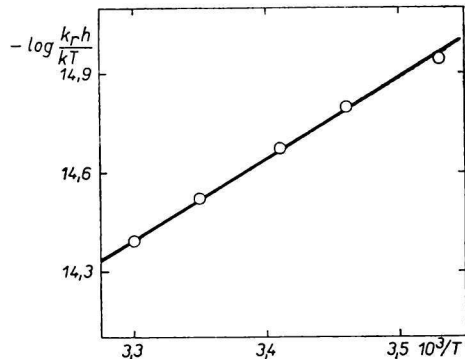


Obr. 4. Závislosť rýchlostnej konštanty od koncentrácie vodíkových iónov 10^{-3} M-NaBrO₃, 10^{-2} M-NaSCN; teplota 20,0 °C.

Tabuľka 1

Závislosť rýchlostnej konštanty od iónovej sily 10^{-3} M-NaBrO₃, 10^{-2} M-NaSCN, $2 \cdot 10^{-2}$ M-HCl

μ	$10^5 \cdot k$ (s ⁻¹)
0,03	6,85
0,08	5,14
0,13	4,71
0,23	4,00
0,33	3,45
0,43	3,45
0,53	3,45



Obr. 5. Závislosť rýchlostnej konštanty od teploty.

k_r je rýchlostná konštanta, k je Boltzmannova konštanta, h je Planckova konštanta, T je absolútna teplota.

Diskusia

Úlohou tejto práce bolo prispieť k objasneniu mechanizmu študovanej reakcie na základe kinetických údajov. Skutočnosť, že redukcia bromičnanov rodanidmi sa riadi kinetickou rovnicou prvého poriadku aj pri rovnakých koncentráciách bromičnanov a rodanidov, privádza k náhľadu, že rýchlosť určujúcim stupňom reakcie je rozpad medziproduktu vzniknutého z obidvoch reaktantov. Všetky opísané experimentálne výsledky možno vysvetliť pravdepodobným mechanizmom:



Najpomalším stupňom pravdepodobne je reakcia (C), ktorá určuje rýchlosť celého deja. Bázickú disociáciu kyseliny bromičnej v silne kyslom prostredí (reakcia A) uvažujú viacerí autori [14, 15]. Tvorbu analogického medziproduktu $\text{BrO}_2 \cdot \text{X}$, resp. $\text{BrO}_2 \cdot \text{X} + \text{H}_2\text{O}$, kde X je halogén, predpokladá aj J. Sigalla [2] v práci o redukcii bromičnanov halogenidmi.

Rovnovážnu koncentráciu medziproduktu reakcie $\text{BrO}_2 \cdot \text{SCN}$ definuje rovnica

$$[\text{BrO}_2 \cdot \text{SCN}] = K'_1 K'_2 [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]^2 [\text{SCN}^-],$$

kde K'_1 = rovnovážna konštanta reakcie (A),

K'_2 = rovnovážna konštanta reakcie (B).

Reakčná rýchlosť je potom daná rovnicou

$$-\frac{d[\text{BrO}_2 \cdot \text{SCN}]}{dt} = k' K'_1 K'_2 [\text{H}^+]^2 [\text{SCN}^-] [\text{BrO}_3^-]$$

a pre nameranú rýchlostnú konštantu platí rovnica

$$k = k' K'_1 K'_2 [\text{H}^+]^2 [\text{SCN}^-] = \text{const} [\text{H}^+]^2 [\text{SCN}^-].$$

Na základe predpokladaného mechanizmu odvodená rovnica pre nameranú rýchlostnú konštantu zodpovedá opísaným experimentálnym výsledkom.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ БРОМАТОВ РОДАНИДАМИ

Л. Траиндл, Л. Кострова

Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета
Университета им. Коменского, Братислава

Изучалась кинетика восстановления броматов роданидами на основе временной зависимости предельного диффузионного тока броматов. Скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка и при одинаковых концентрациях обоих реагентов. Измеренная константа скорости реакции растет линейно с повышением концентрации роданидов и с квадратом концентрации водородных ионов. На основе температурной зависимости константы скорости была найдена энергия активации $\Delta H^\ddagger = 11,4$ ккал/моль и энтропия активации $\Delta S^\ddagger = 28,01$ ккал/гмоль.

На основе кинетических данных, полученных полярографически, обсуждается вероятный механизм реакции, причем разложение промежуточно получившегося вещества $\text{BrO}_2 \cdot \text{SCN}$ определяет скорость целой реакции. Выведенное уравнение для константы скорости на основе предполагаемого механизма соответствует экспериментально найденным зависимостям.

Preložila T. Dillingerová

POLAROGRAPHISCHES STUDIUM DER KINETIK DER REDUKTION VON
BROMATEN DURCH RHODANIDE

E. Treindl, E. Kostrová

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

Es wurde die Kinetik der Reduktion von Bromaten durch Rhodanide einem polarographischen Studium unterworfen, u. zw. auf der Grundlage der Zeitabhängigkeit des Grenzstroms der Bromate. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die kinetische Gleichung erster Ordnung auch bei gleichen Konzentrationen beider Reaktanten gesteuert. Die gemessene Geschwindigkeitskonstante wächst linear mit der anwachsenden Konzentration der Rhodanide und mit dem Quadrat der Wasserstoffionenkonzentration an. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wird die Aktivierungsenergie $\Delta H^\ddagger = 11,4$ kcal/Mol und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = 28,01$ cal/gMol ermittelt.

Auf der Grundlage der polarographisch erhaltenen kinetischen Angaben wird der wahrscheinliche Mechanismus diskutiert, nach welchem die die Geschwindigkeit bestimmende Reaktionsstufe der Zerfall der vorübergehend gebildeten Verbindung $\text{BrO}_2 \cdot \text{SCN}$ ist. Auf der Grundlage des angenommenen Mechanismus entspricht die abgeleitete Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante den experimentell ermittelten Abhängigkeiten.

Preložil K. Ullrich

LITERATÚRA

1. Lewin M., Avrahami M., *Bull. Research Council Israel* **5A**, 56 (1955); *Chem. Abstr.* **50**, 8305i (1956).
2. Sigalla J., *J. chim. phys.* **55**, 758 (1958).
3. Indelli A., Nollan G., Amis E. S., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3233 (1960).
4. Csányi L. J., Horváth G., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **34**, 1 (1962).
5. Flores de Ligandes J., Gonzales Carrero J., *Annales Real. Soc. Espan. Fis. Quim.*, Ser. **57B**, 697 (1961); *Chem. Abstr.* **57**, 9448g (1962).
6. Jakovlev V. S., *Ukrain. chim. ž.* **28**, 911 (1962).
7. Balej J., Vondrák J., *Collection Czech. Chem. Commun.* **26**, 1251 (1961).
8. Gaguin R., *Anal. Chim. Acta* **3**, 272 (1949).
9. Györbiró K., *Magyar Kém. Folyóirat* **60**, 201 (1954).
10. Betts R. H., Dainton F. S., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5721 (1953).
11. Treadwell F. P., Mayr C., *Z. anorg. Chem.* **92**, 127 (1915).
12. Kurténacker A., Kubina H., *Z. anal. Chem.* **64**, 442 (1924).
13. Nakasano T., Inoko S., *Science Repts. Tōhoku Imp. Univ.*, First Ser. **26**, 303 (1937).
14. Abel E., *Helv. Chim. Acta* **33**, 785 (1950).
15. Peard M. G., Cullis C. F., *Trans. Faraday Soc.* **47**, 616 (1951).

Do redakcie došlo 10. 6. 1964

Adresa autorov:

Doc. Ludovít Treindl, CSc., prom. chem. Ľubica Kostrová, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.