

## Štúdium kinetiky substitučných reakcií chromitých komplexov (V)\* Akvatácia nitro-pentamochromitých iónov

V. HOLBA

*Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty- Univerzity Komenského,  
Bratislava*

Akvatácia nitro-pentachromitých iónov sa vyšetrovala za rozličných podmienok. Zistilo sa, že reakčná rýchlosť prakticky nezávisí od koncentrácie vodíkových iónov v rozmedzí koncentrácií 0,005—0,1 M a nemá na ňu vplyv ožarovanie svetlom v oblasti  $d-d$  pásov centrálného iónu v priebehu reakcie. Pre aktivačnú energiu sa zistila hodnota 11 kcal/mol. Navrhuje sa mechanizmus, pri ktorom sa uplatňuje substitúcia bez prerušenia väzby ligand—kov.

Substitučné reakcie chromitých komplexov acido-pentamínového radu sú predmetom intenzívneho štúdia [1—6]. Pri najobvyklejšom type týchto reakcií, pri akvatácii, dochádza spravidla k pomalej substitúcii koordinačne viazaného aniónu vodou. Uvedené reakcie možno experimentálne skúmať sledovaním prírastku koncentrácie uvoľňujúceho sa aniónu vhodnou analytickou metódou. Pretože sa absorpčné spektrum rezultujúceho akvokomplexu spravidla líši od absorpčného spektra pôvodného komplexného iónu, možno priebeh týchto reakcií sledovať aj spektrofotometricky. Reakčná rýchlosť akvatácie uvedených zlúčenín môže výrazne závisieť od koncentrácie vodíkových iónov [6]. Niektoré údaje o alkalickéj hydrolyze nitro-pentamochromitých iónov možno nájsť v práci [7]. Cieľom predkladanej práce je prispieť pomocou získaného experimentálneho materiálu k objasneniu mechanizmu akvatácie tohto komplexného iónu.

### Experimentálna časť a výsledky

Dusičnan nitro-pentamochromitý sa pripravil postupom opísaným v [8]. Analýza: Cr vypočítané 16,92 %, zistené 16,7 % a 16,9 %. Absorpčné spektrum vodného roztoku komplexnej soli sa zhodovalo so spektrom uvedeným v práci [8]. Ostatné použité chemikálie boli čistoty p. a. Absorpčné spektrá sa merali na univerzálnom spektrofotometri Carl Zeiss, Jena. Reakcia prebiehala v termostatovanej nádobke. Teplota sa udržiavala na konštantnej hodnote s presnosťou  $\pm 0,05$  °C. Pri meraní sa postupovalo tak, že sa z reakčnej zmesi odoberali vzorky, ochladili sa na izbovú teplotu a zmerala sa ich absorbancia. Ako vidieť na obr. 1, spektrum roztoku nitro-pentamochromitého iónu sa v kyslom prostredí mení na spektrum akvo-pentamochromitého iónu, čo poukazuje na to, že v roztoku prebieha reakcia



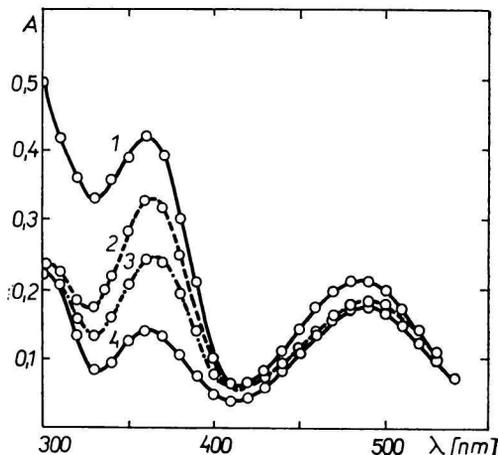
Okrem spektrofotometrického vyšetrenia sa v reakčnej zmesi stanovili aj voľné dusitanové ióny na dôkaz toho, že v skúmanom systéme prebieha reakcia (A). Pri tomto stanovení sa postupovalo tak, že sa z temperovanej reakčnej zmesi v danom čase odobrala vzorka komplexu, pridal sa 1 ml 0,6 % roztoku kyseliny sulfanilovej a 1 ml 0,6 % roztoku

\* IV. časť: *Chem. zvesti* 20, 161 (1966).

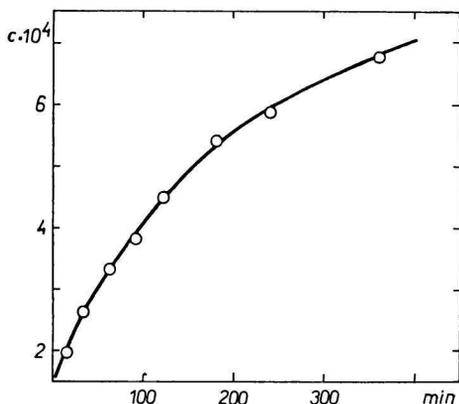
Obr. 1. Absorpčné spektrum nitro-pentamochromitého iónu (krivka 1) a akvo-pentamochromitého iónu (krivka 4).

Koncentrácia obidvoch komplexov 0,005 M. Krivka 2: 60 minút; krivka 3: 180 minút po príprave roztoku nitro-pentamochromitej soli.

Koncentrácia kyseliny dusičnej 0,01 M, teplota 32 °C, hrúbka kyvety 1,000 cm.

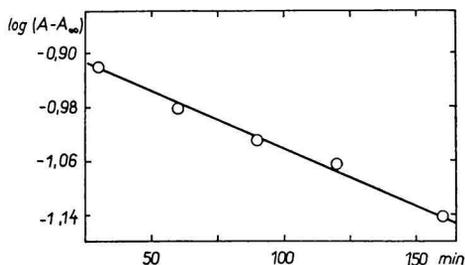


$\alpha$ -naftylamínu (na 100 ml roztoku) a po vyfarbení sa zmerala absorbancia (fotometrom FEK-56). Ako porovnávacie prostredie sa použil roztok komplexu zriedený destilovanou vodou tak, aby koncentrácia komplexu v porovnávacom a meranom roztoku bola rovnaká. Tým sa vylúčil vplyv zmeny sfarbenia roztoku, ktoré sprevádza premenu nitro-pentamochromitých iónov na akvo-pentamochromité ióny. Ako vyplýva z obr. 2, v priebehu reakcie vzrastá koncentrácia voľných dusitanových iónov. Nevýhodou tejto metódy je okolnosť, že na vyfarbenie roztoku, v ktorom sa majú stanoviť voľné dusitanové ióny, treba 20–30 minút, čo je dosť dlhý čas na to, aby zatiaľ aj v ochladených roztokoch pokračovala akvatácia do tej miery, že spomínané zmeny nemožno zanedbať. Výsledky získané touto metódou sú pre kinetické merania málo presné. S ohľadom na to sa v ďalšom priebehu reakcie vyšetroval spektrofotometricky meraním absorbancie reakčnej zmesi v závislosti od času. Meralo sa pri 360 nm, kde je rozdiel medzi absorbanciou nitro-pentamochromitého a akvo-pentamochromitého iónu najväčší. Ako vidieť na obr. 3, pri tejto vlnovej dĺžke sa mení absorbancia takým spôsobom, že jednotlivé hodnoty vyhovujú vzťahu pre reakciu prvého poriadku:

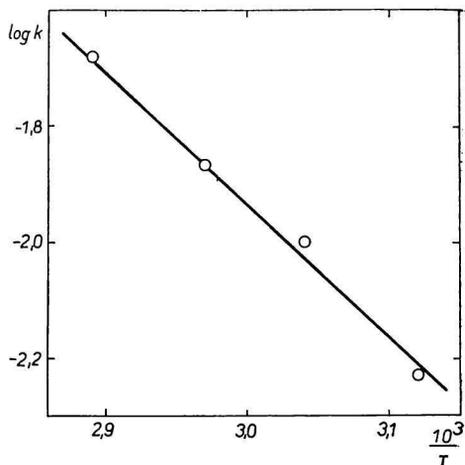


Obr. 2. Závislosť koncentrácie voľných dusitanových iónov od času pri akvatácii nitro-pentamochromitých iónov.

Koncentrácia komplexu 0,001 M, teplota 20 °C.



Obr. 3. Závislost  $\log(A - A_{\infty})$  od času. Koncentrácia komplexu 0,005 M,  $\text{HClO}_4$  0,1 M, teplota 30 °C, vlnová dĺžka 360 nm, hrúbka kvety 0,506 cm.



Obr. 4. Závislost experimentálnej rýchlostnej konštanty od teploty. Koncentrácia komplexu 0,005 M,  $\text{HClO}_4$  0,01 M.

$$kt = 2,303 \log \frac{A_0 - A_{\infty}}{A_t - A_{\infty}}, \quad (1)$$

kde  $A_0$  = absorbanca východiskového roztoku dusičnanu nitro-pentamochromitého,  
 $A_t$  = absorbanca roztoku v čase  $t$ .

Hodnota  $A_{\infty}$  sa získala výpočtom zo známej hodnoty koeficienta absorbanie akvo-pentamochromitého iónu, na ktorý sa podľa rovnice ( $A$ ) mení východisková látka. Najprv sa vyšetrovala závislosť experimentálnej rýchlostnej konštanty od koncentrácie vodíkových iónov. Zistilo sa, že reakcia prebieha prakticky rovnako, ak sa použije kyselina dusičná alebo chloristá. Ukázalo sa, že experimentálna rýchlostná konštantá len málo závisí od koncentrácie kyseliny v rozmedzí koncentrácií  $\text{HClO}_4$  0,005–0,5 M (tab. 1). Okrem toho pri koncentrácii kyseliny 0,001 M alebo menšej pomerne rýchlo prebehne

Tabuľka 1

Závislosť experimentálnej rýchlostnej konštanty od koncentrácie kyseliny chloristej. Koncentrácia  $[\text{CrNO}_2(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_2$  0,005 M;  $c_{\text{HClO}_4} + c_{\text{NaClO}_4} = 0,1$  M; teplota 50 °C

$c_{\text{HClO}_4}$ mol/l	$k \cdot 10^2 \text{ min}^{-1}$
0,005	$1,7 \pm 0,1$
0,010	$1,4 \pm 0,1$
0,075	$1,2 \pm 0,2$
0,100	$1,2 \pm 0,2$
0,500	$1,1 \pm 0,2$

rozklad komplexu za vzniku zrazeniny. Pri koncentrácii kyseliny vyššej než 0,01 M zákal nevznikne ani po dlhšom čase (niekoľko hodín) a reakciu možno dobre sledovať. Teplotná závislosť rýchlostnej konštanty sa merala v rozmedzí 48,0—72,4 °C (obr. 4). Pre aktivačnú energiu za daných podmienok vychádza hodnota 11 kcal/mol. Vyšetřil sa aj vplyv svetla na rýchlosť reakcie. Reakčná nádoba sa v priebehu reakcie ožarovala ortuťovou výbojkou Osram HWA 500 zo vzdialenosti asi 3 cm. Zistilo sa, že ožarovaním sa rýchlosť reakcie prakticky nemení. Malé zvýšenie hodnoty experimentálnej rýchlostnej konštanty leží v rámci experimentálnych chýb.

## Diskusia

Ako vyplýva z experimentálnej časti práce, možno pri akvatácii nitro-pentamochromitého iónu pozorovať odchýlky v porovnaní s inými analogickými komplexnými iónmi chromitými. Sú to predovšetkým rozdielne vlastnosti tohto iónu pri vyšetřovaní kinetiky jeho akvatácie v závislosti od koncentrácie vodíkových iónov, ďalej hodnota aktivačnej energie a vplyv svetla na rýchlosť reakcie. Aktivačné energie reakcií, pri ktorých dochádza k prerušeniu väzby ligand—kov a k vzniku podobnej väzby s iným ligandom, majú hodnotu, ktorá sa pri väčšine doteraz vyšetřovaných reakcií akvatácie chromitých komplexov pohybuje v rozmedzí 20 až 30 kcal/mol ([9] str. 128). Podobne ožarovanie svetlom, ktorého vlnová dĺžka je totožná s vlnovou dĺžkou  $d-d$  prechodov centrálného iónu, má v prípade chromitých komplexov spravidla za následok zvýšenie reakčnej rýchlosti.

Všetky tieto okolnosti ukazujú, že vo vyšetřovanom prípade prebieha akvatácia bez prerušenia väzby ligand—kov. Takýto mechanizmus dokázali R. K. Murmann a H. Taube pre substitúciu vody dusitanom v akvo-pentamokobaltitome ióne [10] a navrhuje sa aj pre niektoré iné reakcie [11]. M. Linhard a spolupracovníci na základe spektroskopického štúdia zistili, že skupina  $\text{NO}_2$  sa v nitro-pentamochromitome ióne viaže na centrálny ión cez kyslík [8]. Táto skutočnosť hovorí v prospech navrhovaného mechanizmu, pretože kyslík taktó vystupuje ako atóm, bezprostredne viazaný na centrálny ión v ligande, ktorý sa substituuje, ako aj v ligande, ktorého väzba na centrálny ión je výsledkom substitúcie. Pri vyšetřovaní vzniku kobaltitých a chromitých komplexov s väzbou  $\text{M—ONO}$  ( $\text{M} = \text{Co}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ ) z pôvodných komplexov  $\text{M—OH}_2$  sa zistilo, že väzba  $\text{M—O}$  sa v priebehu reakcie zachováva na 79—99 % [11]. Možno predpokladať, že podobne sa zachováva väzba kov—kyslík aj pri opačnom procese, t. j. pri akvatácii komplexu  $\text{M—ONO}$ . Závislosť reakčnej rýchlosti od koncentrácie vodíkových iónov možno vysvetliť predpokladom o kyslej disociácii komplexného iónu, pričom v disociovej forme — konjugovanej zásade — dochádza k vzniku  $\pi$  väzby ([9] str. 115). Posledná skutočnosť potom vplyva na labilitu aktivovaného komplexu, ktorý sa rozpadáva disociačným mechanizmom, pričom sa štiepi väzba ligand—kov. Pretože k takémuto štiepeniu podľa predpokladu vo vyšetřovanom prípade nedochádza, ani zmena acidity prostredia prakticky nevplyva na reakčnú rýchlosť.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ  
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА (V)  
АКВАТАЦИЯ НИТРОПЕНТАММИНИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

В. Гольба

Кафедра физической химии Естественного факультета Университета им. Коменского,  
Братислава

В работе изучалась акватация нитропентамминионов трёхвалентного хрома. Нашли, что скорость реакции практически не зависит от концентрации водородных ионов в интервале концентраций 0,005—0,1 м и не влияет на нее облучение светом в области  $d-d$  полос центрального иона во время реакции. Энергия активации равна 11 ккал/моль. Это значение гораздо ниже, чем значения энергий активации для большинства аква- таций комплексов трёхвалентного хрома. Предлагается механизм, по которому реакция протекает без разрыва связи лиганд—металл.

*Перевела Т. Диллингерова*

KINETICS STUDY OF SUBSTITUTION REACTIONS OF CHROMIUM(III)  
COMPLEXES (V)  
ON AQUATION OF NITROPENTAAMMINECHROMIUM(III) IONS

V. Holba

Department of Physical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Komenský University,  
Bratislava

The paper deals with the study of the aquation of the nitropentaamminechromium(III) ions. The reaction rate was found to be practically on concentration within 0.005—0.1 M independent and also no influence of radiation in the region  $d-d$  bands of the central atom during the reaction was observed. It has been found that the activation energy value is about 11 kcal/mole which is lower, in comparison, with the activation energy values found, in general, for chromium(III) complexes. A reaction mechanism without the cleavage of ligand—metal bond has been suggested.

*Translated by Š. Kováč*

LITERATÚRA

1. Freundlich H., Bartels R., *Z. physik. Chem.* **101**, 177 (1922).
2. Adamson A. W., Wilkins R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3379 (1954).
3. Ikuta M., Mc Adie H. G., Mac Smith F. W., *Canad. J. Chem.* **34**, 1361 (1956).
4. Lewin M. A., Jones T. P., Harris W. E., Wallace W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 4253, (1961).
5. Jones T. P., Harris W. E., Wallace W. J., *Canad. J. Chem.* **39**, 2371 (1961).
6. Holba V., Ševčík P., *Chem. zvesti* **20**, 161 (1966).
7. Liberti A., Ciavatta L., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **8**, 365 (1958).

8. Linhard M., Siebert H., Weigel M., *Z. anorg. allgem. Chem.* **278**, 287 (1955).
9. Stranks D. R. v knihe *Modern Coordination Chemistry* (Editors: J. Lewis, R. G. Wilkins). Interscience Publishers, New York 1960.
10. Murmann R. K., Taube H., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4866 (1956).
11. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 157. J. Wiley, New York 1958.

Do redakcie došlo 15. 7. 1966

V revidovanej podobe 22. 9. 1967

*Adresa autora:*

*Doc. RNDr. Vladislav Holba, CSc., Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, Šmeralova 2.*