

## Štúdium asociácie tris(etyléndiamín)chromitého iónu s halogenidovými iónmi

V. HOLBA

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

V práci sa spektrofotometricky vyšetruje asociácia tris(etyléndiamín)chromitého iónu s chloridovými, bromidovými a jodidovými iónmi. Z posunu zmesného maxima extinkcie zložiek sa vypočítavajú hodnoty konštánt asociácie. Poradie hodnôt pre chloridový, bromidový a jodidový ión súhlasí s Bjerrumovou teóriou asociácie iónov.

Asociácia komplexného katiónu s aniónom sa na absorpčnom spektre spravidla prejaví vznikom nového maxima v ultrafialovej oblasti alebo aspoň posunom zmesného maxima extinkcie zložiek smerom k väčším vlnovým dĺžkam [1—7]. Ak je zmena extinkcie dostatočne veľká, možno z nej vypočítať hodnotu konštanty asociácie [2, 7, 8]. Zmeny spektra možno zistiť hneď po zmiešaní roztokov a v prípade substitučne inertných komplexov ich možno odlíšiť od zmien, ktoré sprevádzajú pomalé substitučné reakcie.

Hodnota konštanty asociácie závisí od veľkosti iónov, ktoré tvoria iónový pár, od dielektrickej konštanty rozpúšťadla a od teploty. Tieto vplyvy uvažuje N. Bjerrum [9] vo svojej teórii a pre konštantu asociácie odvádza vzťah, ktorý možno v zjednodušenom tvare napísať [4]:

$$K_{as} = A_0 \exp\left(-\frac{z_1 z_2 e^2}{DkTa}\right), \quad (1)$$

kde  $A_0$  = konštanta, do ktorej sú zahrnuté neelektrostatické faktory,  
 $z_1, z_2$  = náboje iónov,  
 $a$  = vzdialenosť najtesnejšieho priblíženia iónov,  
 $D$  = dielektrická konštanta rozpúšťadla.

Ostatné symboly majú obvyklý význam. Podľa toho bude teda hodnota konštanty klesať so zväčšujúcim sa polomerom iónov, teplotou a dielektrickou konštantou. Z doterajších výskumov vyplýva, že so zreteľom na hodnoty polomerov oktaedrických komplexných iónov kobaltitých a chromitých možno priamymi metódami zistiť prítomnosť iónových párov vo vodnom prostredí iba v prípadoch, pre ktoré platí  $-z_1 z_2 \geq 3$  (pozri [4]). Vzhľadom na túto skutočnosť možno oprávnenne predpokladať, že pri vyšetrovaní asociácie komplexného katiónu o náboji 3+ s halogenidovými aniónmi vzniká prevažne útvar o pomere zložiek 1 1 a že vznik asociátov s iným pomerom iónov je s ohľadom na ich malú koncentráciu zanedbateľný. Tento predpoklad robia viacerí autori [1, 3, 10].

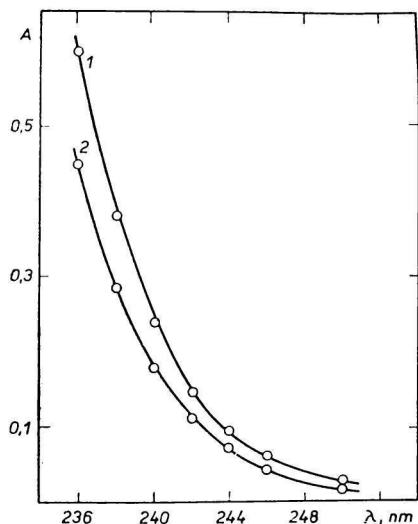
V tejto práci sa spektrofotometricky vyšetruje vznik iónových párov tris(etyléndiamín)chromitého iónu s chloridovými, bromidovými a jodidovými iónmi vo vodnom prostredí.

### Experimentálna časť

Pri vyšetrovaní asociácie je potrebné používať komplexné zlúčeniny vo forme chloristanov. Chlorid tris(etyléndiamín)chromitý sa pripravil obvyklým spôsobom [11] a na chloristan sa previedol zrážaním nasýteného roztoku koncentrovanou kyselinou chloristou. Čistota kyseliny bola p. a., produkt sa prečistil prezrážaním. Použitý chlorid, bromid a jodid sodný boli takisto čistoty p. a. Na úpravu iónovej sily sa použil chloristan sodný, ktorý sa prečistil prekryštalizovaním. Extinkcia roztokov sa merala univerzálnym spektrofotometrom Zeiss Jena.

### Výsledky a diskusia

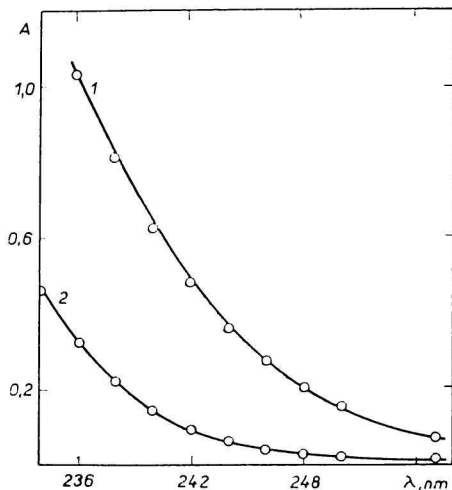
Pri vyšetrovaní asociácie tris(etyléndiamín)chromitého iónu s chloridovým a bromidovým iónom sa sledovala zmena extinkcie v oblasti 236—250 nm. V tejto oblasti silne absorbuje komplexný kation, zatiaľ čo absorpcia chlori-



Obr. 1. Závislosť extinkcie od vlnovej dĺžky v zmesi  $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+} + \text{Cl}^-$

1. extinkcia zmesi 0,005 M- $\text{Cr}(\text{en})_3(\text{ClO}_4)_3$  a 0,2 M-NaCl; 2. extinkcia samotnej komplexnej soli.

Hrúbka kvety 1,000 cm. Extinkcia NaCl je zanedbateľná.



Obr. 2. Závislosť extinkcie od vlnovej dĺžky v zmesi  $\text{Cr}(\text{en})_3^{3+} + \text{Br}^-$

1. extinkcia zmesi 0,0025 M- $\text{Cr}(\text{en})_3(\text{ClO}_4)_3$  a 0,5 M-NaBr zmenšená o extinkciu NaBr; 2. extinkcia samotnej komplexnej soli.

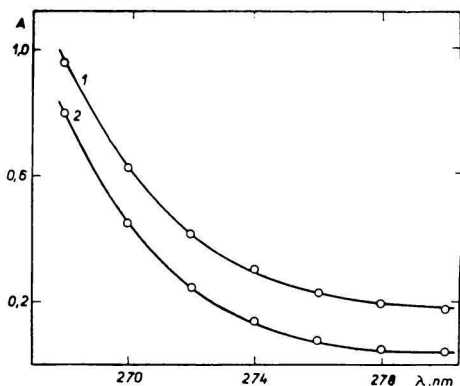
Hrúbka kvety 1,000 cm.

dových a bromidových iónov je malá. Po pridaní chloridu, resp. bromidu sodného do roztoku chloristanu tris(etyléndiamín)chromitého extinkcia v tejto oblasti vzrastie, pričom prírastok je väčší než súčet extinkcií jednotlivých zložiek samotných (obr. 1 a 2). V prípade jodidu sa nemohol vznik iónových párov sledovať v uvedenej oblasti vlnových dĺžok, pretože jodid tu má sám veľkú absorpciu, pri daných koncentračných pomeroch nemerateľnú. V tomto prípade sa preto merala extinkcia v oblasti 268—280 nm. Po zmiešaní komplexnej soli s jodidom bol prírastok extinkcie opäť väčší než súčet extinkcií jednotlivých zložiek (obr. 3). Pri vyšetřovaní závislosti  $\Delta A$ , čo je spomínaný rozdiel medzi extinkciou zmesi komplexného katiónu a halogenidového aniónu a súčtom extinkcií jednotlivých zložiek samotných, volila sa taká vlnová dĺžka, aby výsledná extinkcia ležala v rozmedzí hodnôt najpresnejšie merateľných.

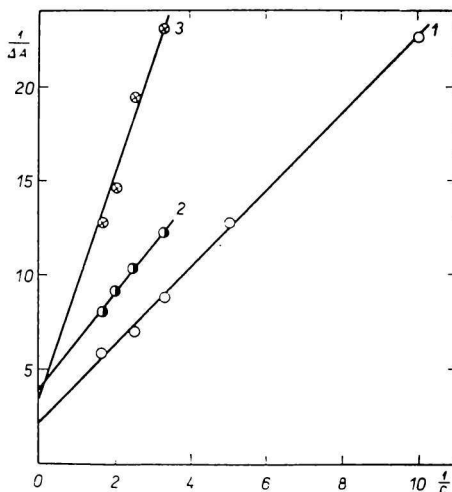
Rozdiel extinkcií  $\Delta A$  je úmerný koncentrácii iónového páru. Pre rovnovážnu konštantu asociácie možno písať:

$$K_{as} = \frac{[\text{Cr(en)}_3^{3+}, \text{X}^-]}{[\text{Cr(en)}_3^{3+}] \cdot [\text{X}^-]}, \quad (2)$$

kde  $[\text{Cr(en)}_3^{3+}, \text{X}^-]$  = rovnovážna koncentrácia iónového páru,  
 $[\text{Cr(en)}_3^{3+}]$  a  $[\text{X}^-]$  = rovnovážne koncentrácie komplexného katiónu a halogenidového aniónu.



Obr. 3. Závislosť extinkcie od vlnovej dĺžky v zmesi  $\text{Cr(en)}_3^{3+} + \text{J}^-$   
 1. extinkcia zmesi 0,001 M- $\text{Cr(en)}_3(\text{ClO}_4)_3$  a 0,2 M-NaJ; 2. extinkcia samotného NaJ.  
 Hrúbka kvety 1,000 cm.



Obr. 4. Závislosť  $1/\Delta A$  od prevrátenej hodnoty koncentrácie chloridu sodného. Koncentrácia  $\text{Cr(en)}_3(\text{ClO}_4)_3 = 0,0025$  M.  
 1. hodnoty získané pri  $\lambda = 234$  nm; 2. pri  $\lambda = 236$  nm; 3. pri  $\lambda = 238$  nm.

Ak koncentráciu iónového páru označíme  $x$ , analytickú koncentráciu komplexu  $c$ , halogenidového aniónu  $b$ , môžeme pre konštantu asociácie písať:

$$K_{as} = \frac{x}{(c-x)(b-x)} \quad (3)$$

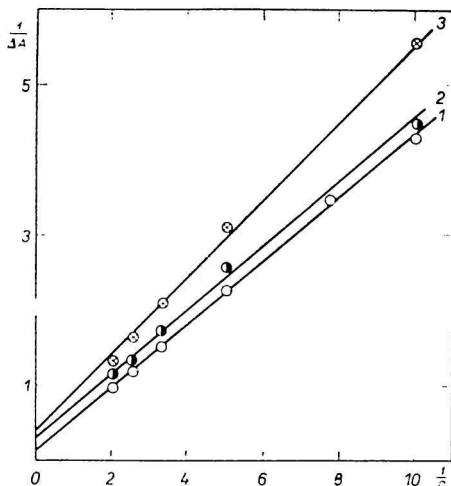
Pretože anión je v nadbytku, možno v menovateli zanedbať  $x$  proti  $b$ . Ak za  $x$  dosadíme zo vzťahu

$$\Delta A = A_{zmesi} (A_{Cr(en)_3^{3+}} + A_{X^-}) = \varepsilon x, \quad (4)$$

kde  $\varepsilon$  je molárny extinkčný koeficient iónového páru, dostaneme zo vzťahu (3) po úprave:

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{K_{as}} \cdot \frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{b} + \frac{1}{\varepsilon \cdot c}. \quad (5)$$

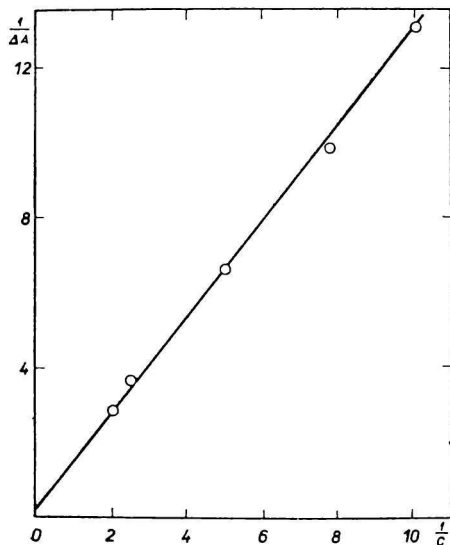
Z toho vyplýva, že ak sú uvedené predpoklady správne, musí byť závislosť  $1/\Delta A$  od  $1/b$  lineárna, čo sa potvrdilo (obr. 4, 5, 6). Zo smernice priamky a z úseku na osi možno vypočítať extinkčný koeficient, ako aj hodnotu asociáčnej konštanty. Všetky merania sa robili pri stálej iónovej sile  $\mu = 0,80$ , ktorá sa regulovala prídavkom potrebného množstva chloristanu sodného. Teplota pri všetkých meraniach bola  $15^\circ\text{C}$ . Namerané hodnoty sú zhrnuté v tab. 1.



Obr. 5. Závislosť  $1/\Delta A$  od prevrátenej hodnoty koncentrácie bromidu sodného.

Koncentrácia  $Cr(en)_3(ClO_4)_3 = 0,0025$  M.

1. hodnoty získané pri  $\lambda = 234$  nm; 2. pri  $\lambda = 236$  nm; 3. pri  $\lambda = 238$  nm.



Obr. 6. Závislosť  $1/\Delta A$  od prevrátenej hodnoty koncentrácie jodidu sodného.

Koncentrácia  $Cr(en)_3(ClO_4)_3 = 0,001$  M.

$\lambda = 272$  nm.

Tabuľka 1

Cr(en) <sub>3</sub> <sup>3+</sup> , X <sup>-</sup>		
	X <sup>-</sup> = Cl <sup>-</sup>	X <sup>-</sup> = Br <sup>-</sup>
234 nm	1,00	0,31
236 nm	1,60	0,63
238 nm	1,05	0,80
Stredná hodnota:	K <sub>as</sub> = 1,21	K <sub>as</sub> = 0,58
Cr(en) <sub>3</sub> <sup>3+</sup> , J <sup>-</sup>		
pri 272 nm K <sub>as</sub> = 0,25		

Z výsledkov meraní vyplýva, že hodnota asociáčnej konštanty pre jednotlivé anióny klesá v poradí Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, J<sup>-</sup>, t. j. so zväčšujúcim sa polomerom aniónu, ktorý tvorí iónový pár s komplexným kationom. Tento výsledok je v súhlase s Bjerrumovou teóriou. Je zaujímavé porovnať tieto hodnoty s hodnotami konštant asociácie pre analogické komplexy kobaltité, ktoré sú približne o jeden poriadok väčšie [2]. Podobný rozdiel možno pozorovať aj pri iných iónových pároch, ktoré tvoria kobaltité a chromité komplexy [4]. Z toho možno uzatvárať, že tendencia chromitých komplexných iónov k tvorbe iónových párov je menšia než kobaltitých komplexných iónov.

#### ИЗУЧЕНИЕ АССОЦИАЦИИ ТРИС(ЭТИЛЕНДИАМИН)ХРОМИСТОГО ИОНА С ГАЛОГЕНИДОВЫМИ ИОНАМИ

В. Гольба

Кафедра неорганической и физической химии  
Естественного факультета Университета Коменского, Братислава

На основании изменений абсорбции в ультрафиолетовой области спектра предполагается возникновение ионных пар между трис(этилендиамин)хромистыми катионами и галогенидовыми анионами. На основе электростатических представлений можно предполагать, что состав ассоциата находится главным образом в соотношении 1 : 1. На основе этого выводится соотношение для расчета константы ассоциации из намеренных изменений экстинкции. Для такой зависимости необходимо иметь прямую пропорциональность между обратной величиной экстинкции ионной пары и обратной величиной концентрации анионов. Намеренные величины удовлетворяют этому требованию. Из полученных прямых рассчитываются константы ассоциации. Константы ассоциации для хлор, бром и иод ионов при 15°C и ионной силе 0,80 равняются соответственно 1,21; 0,58; 0,25. Порядок величин находится в согласии с теорией ассоциации ионов Бьеррума. Сравнивая намеренные величины с константами ассоциации аналогичных комплексов кобальта, можно сделать вывод, что у хромистых комплексов тенденция к образованию ионных пар является меньшей, чем у комплексов кобальта.

Preložila T. Dillingarová

UNTERSUCHUNG DER ASSOZIATION  
DES TRIS-(ÄTHYLENDIAMIN)-CHROM(III)-IONS MIT DEN HALOGENIONEN

V. Holba

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

Aus den Änderungen der Absorption im ultravioletten Spektralbereich wird auf die Bildung von Ionenpaaren aus den Tris-(äthylendiamin)-chrom(III)-Kationen und den Halogenanionen geschlossen. Auf Grund elektrostatischer Vorstellungen wird angenommen, dass die Zusammensetzung des Assoziationsproduktes vorwiegend dem Verhältnis 1 : 1 entspricht. Unter dieser Voraussetzung erfolgte die Ableitung der Beziehung für die Berechnung der Assoziationskonstante aus den gemessenen Extinktionsänderungen. Diese Beziehung fordert eine lineare Abhängigkeit des reziproken Wertes der Extinktion des Ionenpaares von der reziproken Konzentration des Anions. Die experimentell ermittelten Werte entsprechen dieser Forderung. Die Assoziationskonstanten wurden aus den gewonnenen Geraden zu 1,21; 0,58 und 0,25 für das  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  und  $\text{I}^-$ -Ion bei 15 °C und der Ionenstärke von 0,8 berechnet. Die Reihenfolge dieser Werte steht in Übereinstimmung mit der Bjerrumschen Theorie der Ionenassoziation. Aus dem Vergleich der gemessenen Werte mit den Werten der Assoziationskonstanten von analogen Kobalt(III)-Komplexen lässt sich schliessen, dass die Tendenz der Chrom(III)-Komplexe zur Ionenpaarbildung geringer ist als die der Kobalt(III)-Komplexe.

*Preložil M. Liška*

LITERATÚRA

1. Linhard M., *Z. Elektrochem.* **50**, 224 (1954).
2. Evans M. G., Nancollas G. H., *Trans. Faraday Soc.* **49**, 363 (1953).
3. Phipps A. L., Plane R. A., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 2458 (1957).
4. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 380. Wiley, New York 1958.
5. Cohen S. R., *J. Phys. Chem.* **61**, 1670 (1957).
6. Smithson J. M., Williams R. J., *J. Chem. Soc.* **1958**, 457.
7. Posey F. A., Taube H., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 15 (1956).
8. Pearson R. G., Henry P. M., Basolo F., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5382 (1957).
9. Bjerrum N., *Kgl. Danske vid. selsk. mat. fys. medd.* **9**, 7 (1926).
10. Jenkins I. L., Monk C. B., *J. Chem. Soc.* **1951**, 68.
11. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Enke, Stuttgart. *Rukovodstvo po preparativnoj neorganičeskoj chimii*, 622. Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskva 1956.

Do redakcie došlo 24. 6. 1963

*Adresa autora:*

*Prom. chemik Vladislav Holba, C. Sc., Katedra anorganickéj a fyzikálnej chémie  
PF UK, Bratislava, Šmeralova 2.*