

Štúdium kinetiky substitučných reakcií chromitých komplexov (I) Kinetika substitučných reakcií *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitého iónu v metylalkohole

V. HOLBA

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

Spektrofotometricky sa vyšetrovala kinetika substitúcie rodanidu v *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitom ióne v prostredí aniónov slabých kyselín, pričom sa použil metylalkohol ako rozpúšťadlo. Zistilo sa, že rýchlosť uvoľňovania rodanidu závisí od sily kyseliny a je tým väčšia, čím je príslušná kyselina slabšia. Výsledky meraní možno interpretovať na základe disociačného mechanizmu s konjugovanou zásadou ako medzi-produktom.

Chromitý ión tvorí koordinačné zlúčeniny, ktoré podľa Taubeho klasifikácie patria medzi substitučne inertné komplexy [1]. Kinetiku väčšiny ich substitučných reakcií možno teda vyšetrovať bežnými metódami.

Najčastejšie sa skúmali substitučné reakcie kobaltitých komplexov, a to najmä pre pomerne jednoduchú prípravu koordinačných zlúčenín trojmočného kobaltu s rozličnými ligandmi v koordinačnej sfére, čo umožnilo sledovať súvislosti medzi zložením a štruktúrou koordinačnej sféry a kinetickými vlastnosťami týchto látok. Oveľa menší počet prác sa zaoberá reakciami koordinačných zlúčenín iných prvkov. (Prehľad prác o reakčnej kinetike pozri napríklad v [2].)

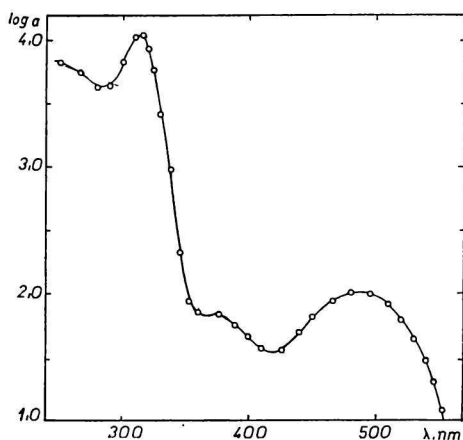
Pri chromitých komplexoch sa najčastejšie vyšetrovala akvatácia [3—22], solvolýza v nevodných rozpúšťadlách [23, 24], izomerizácia a racemizácia [25—29], dimerizácia [30], substitúcia vody inými ligandmi [8, 31—39] a izotopová výmena [40, 41]. Pre veľkú schopnosť molekúl vody viazať sa koordinačnou väzbou na centrálny atóm dochádza vo vodnom prostredí vždy prednostne k akvatácii. S ohľadom na to nemožno vo vodnom prostredí vyšetrovať priamu substitúciu koordinačne viazaných ligandov inými ligandmi. Takéto reakcie treba študovať v nevodnom prostredí, kde sa však často naráža na ťažkosti spojené s malou rozpustnosťou komplexných zlúčenín. Z nevodných rozpúšťadiel sa dobre hodí metylalkohol [42]. Vzhľadom na jeho malú schopnosť koordinácie možno ho použiť ako rozpúšťadlo pri vyšetrovaní kinetiky substitúcie jedného liganda druhým. Priebeh substitučných reakcií možno často sledovať spektrofotometricky, pretože vo väčšine prípadov sa absorpčné spektrum produktu reakcie líši od absorpčného spektra východiskovej látky vo viditeľnej alebo ultrafialovej oblasti.

Účelom tejto práce bolo vyšetriť kinetiku reakcií, pri ktorých sa uvoľňuje rodanoskupina z koordinačnej sféry *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitého iónu v prostredí aniónov slabých kyselín. Zvolila sa spektrofotometrická metóda, pretože reakciu sprevádza dobre merateľná zmena extinkcie v ultrafialovej oblasti.

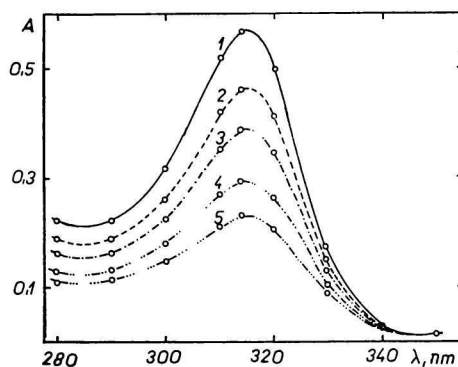
Experimentálna časť

Všetky merania sa robili v metylalkohole. Obchodný preparát (Lachema, Brno) sa absolutizoval varením s horčíkovými stružlinami, po ktorom nasledovala rektifikácia. Rodanid *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitý sa pripravil obvyklým spôsobom [43]. Ostatné použité chemikálie boli čistoty p. a. a pred použitím sa prekrýštalizovali. Extinkcia sa merala univerzálnym spektrofotometrom Zeiss Jena v usporiadaní pre ultrafialovú oblasť. Reagujúce roztoky sa temperovali v ultratermostate, ktorý udržiaval nastavenú teplotu v rozmedzí $\pm 0,05$ °C. Banky, v ktorých prebiehali reakcie, boli nalakované na čierne, aby sa vylúčil vplyv rozptýleného svetla na reakciu.

Na absorpčnom spektre *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitého iónu možno pozorovať tri maximá pri vlnových dĺžkach 486, 376 a 314 nm s extinkčnými koeficientmi 105, 69 a 11 400 cm²/milimól pre prvé, druhé, resp. tretie maximum (obr. 1). Tretie, najintenzívnejšie maximum prislúcha koordinačne viazanému rodanidu. Intenzívne absorpčné pásy v tejto oblasti spektra pri komplexných iónoch kovov s prechodnými kovmi sú charakteristické pre koordinačne viazaný rodanid [44]. V tejto časti spektra dochádzalo v priebehu reakcií k najväčším zmenám, čo súvisí so substitúciou rodanidu iným ligandom. Táto skutočnosť sa overila v prípade reakcie komplexu v prostredí octanových iónov, a to tak, že sa súčasne s meraním extinkcie pri 314 nm stanovovala koncentrácia voľného rodanidu. Toto stanovenie sa robilo fotometricky meraním extinkcie pri vlnovej dĺžke 480 nm, prislúchajúcej železito-rodanidovému komplexu, ktorý vznikol po pridaní železitých iónov do odobratej vzorky reakčnej zmesi. Zistilo sa, že v priebehu reakcie sa koncentrácia voľných rodanidových iónov zväčšuje. Všetky reakcie sa preto sledovali meraním zmien extinkcie pri 314 nm. Platnosť Lambertovho—Bouguerovho—Beerovho zákona sa pri tejto vlnovej dĺžke overovala v koncentračnom rozmedzí komplexnej soli 2,0 — 10,0 · 10⁻⁵ M. Veľká hodnota extinkčného koeficienta umožnila pracovať s nízkymi



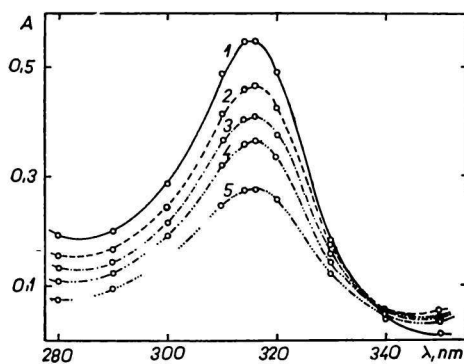
Obr. 1. Absorpčné spektrum *trans*-[Cr(SCN)₂en₂]SCN v metylalkohole.



Obr. 2. Zmena absorpčného spektra *trans*-[Cr(SCN)₂en₂]SCN s časom v prostredí 0,1 M octanu sodného.

Koncentrácia komplexu 10⁻⁴ M, teplota 50 °C, hrúbka kvety 0,506 cm.

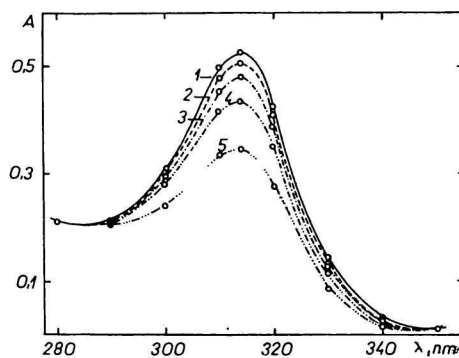
1. ihneď po príprave roztoku; 2. 1 hod. po príprave; 3. 2 hód. po príprave; 4. 3¹/₂ hod. po príprave; 5. 5 hod. po príprave.



Obr. 3. Zmena absorpčného spektra *trans*- $[\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{en}_2]\text{SCN}$ s časom v prostredí 0,1 M dusitanu sodného.

Koncentrácia komplexu 10^{-4} M, teplota 50°C , hrúbka kvety 0,506 cm.

1. ihneď po príprave roztoku; 2. 1 hod. po príprave; 3. 2 hod. po príprave; 4. 3 hod. po príprave; 5. 5 hod. po príprave.



Obr. 4. Zmena absorpčného spektra *trans*- $[\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{en}_2]\text{SCN}$ s časom v prostredí 0,06 M azidu sodného.

Koncentrácia komplexu 10^{-4} M, teplota 50°C , hrúbka kvety 0,506 cm.

1. ihneď po príprave roztoku; 2. $1/2$ hod. po príprave; 3. 1 hod. po príprave; 4. 2 hod. po príprave; 5. $4 1/2$ hod. po príprave.

koncentraciami komplexu (10^{-4} M), čo bolo nevyhnutné i s ohľadom na jeho pomerne malú rozpustnosť v metylalkohole.

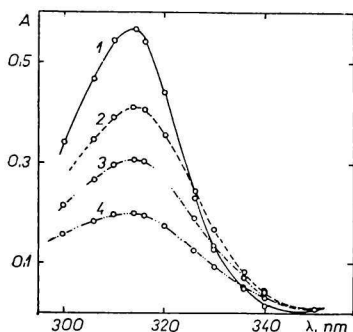
Reakcie *trans*-diodanobis(etyléndiamín)chromitého iónu sa sledovali v prostredí octanových, dusitanových, azidových a kyanidových iónov. V prostredí týchto iónov dochádza k uvoľňovaniu rodanidových iónov z koordinačnej sféry a teda aj k poklesu extinkcie v okolí 314 nm (obr. 2 až 5). Činidlo (octan, dusitan, azid, resp. kyanid sodný) bolo vo všetkých prípadoch v dostatočne veľkom nadbytku, čím bol zaručený prvý poriadok reakcie. Rýchlostnú konštantu však nebolo možné vypočítať z nameraných údajov podľa bežného vzťahu:

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

pretože vo vyšetřovaných systémoch sa po určitom čase začína uplatňovať následná reakcia, t. j. uvoľňovanie druhého rodanidového iónu z koordinačnej sféry, čím sa stáva hodnota A_∞ neistou. Použila sa preto Guggenheimova metóda [45] v Kingovej modifikácii pre spektrofotometrické merania [46]. Ak sa totiž meria extinkcia vždy v dvoch rôznych okamihoch t_1 a t_2 , pričom rozdiel medzi časom t_1 a t_2 sa udržuje konštantný, platí podľa Guggenheima vzťah

$$\ln(A_1 - A_2) = -kt + \text{const}, \quad (2)$$

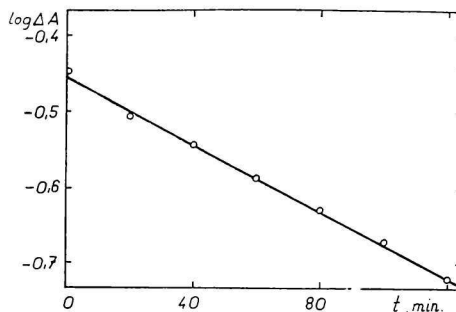
kde A_1 a A_2 sú extinkcie v čase t_1 a t_2 . V našom prípade bol konštantný časový interval vždy väčší než polčas reakcie. Kingov postup spočíva v tom, že sa reakčná zmes rozdelí na dve časti, pričom v prvej časti sa reakcia začne v čase t_1 , v druhej v čase t_2 a pri meraní sa postupuje tak, že sa jeden z roztokov použije ako porovnávací, druhý ako meraný. V našom prípade sa reakcia začala pridaním roztoku komplexnej soli do vytem-



Obr. 5. Zmena absorpčného spektra *trans*- $[\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{en}_2]\text{SCN}$ s časom v prostredí 0,1 M kyanidu sodného.

Koncentrácia komplexu 10^{-4} M, teplota 50°C , hrúbka kvvety 0,501 cm.

1. ihneď po príprave roztoku; 2. $\frac{1}{2}$ hod. po príprave; 3. 1 hod. po príprave; 4. 2 hod. po príprave.



Obr. 6. Závislosť logaritmu rozdielu extinkcií od času pre systém *trans*- $[\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{en}_2]\text{SCN} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (podľa vzťahu 2).

Koncentrácia komplexu 10^{-4} M, koncentrácia octanu 0,1 M, teplota 50°C , vlnová dĺžka 314 nm.

perovaného roztoku ostatných zložiek. Nevýhodou tejto metódy je, že porovnávací roztok môže mať značnú extinkciu; aby sa v takomto prípade na fotobunku priviedla dostatočne veľká žiarivá energia, je potrebné pracovať so širokými štrbinami, čo znižuje monochromatickosť žiarenia. V našom prípade, s ohľadom na priaznivú disperziu použitého monochromátora, spektrálny interval nebol väčší než 5 nm. Z nameraných hodnôt sa získali lineárne závislosti, z ktorých sa rýchlostné konštanty určili graficky. Príkladom takejto lineárnej závislosti je obr. 6. Zo závislosti rýchlostných konštant od teploty sa vypočítali efektívne aktivačné energie reakcií, pre ktoré vychádzajú hodnoty uvedené v tab. 1.

Závislosť rýchlostnej konštanty od koncentrácie činidla pri konštantnej koncentrácii komplexného iónu bola vo vyšetrovanom rozmedzí prakticky lineárna. Iónová sila sa udržiavala na konštantnej hodnote pomocou chloristanu sodného. Výsledky sú zhrnuté v tab. 2.

Pri reakcii v prostredí octanových iónov sa vyšetrovala aj závislosť rýchlostnej konštanty od koncentrácie kyseliny octovej, ktorá sa pridávala do reakčnej zmesi. Zistilo sa, že s rastúcou koncentráciou kyseliny hodnota pozorovanej rýchlostnej konštanty klesá (tab. 3).

Tabuľka 1

Anión	Rozmedzie teplôt, $^\circ\text{C}$	Efektívna aktivačná energia, kcal/mól
CH_3COO^-	44,6—59,7	25,8
NO_3^-	42,3—59,7	27,8
N_3^-	45,3—60,0	31,0
CN^-	40,6—55,6	20,7

Tabuľka 2

Anión	iónu, M	Teplota °C	$k_{\text{poz}} \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$
CH ₃ COO ⁻	0,025	50,0	1,6
	0,045	50,0	2,4
	0,075	50,0	3,0
	0,100	50,0	4,5
	0,040	50,0	1,8
NO ₂ ⁻	0,060	50,0	2,3
	0,080	50,0	2,9
	0,100	50,0	3,7
	0,040	60,0	3,7
N ₃ ⁻	0,060	60,0	4,8
	0,080	60,0	6,3
	0,100	60,0	7,5
CN ⁻	0,020	50,0	8,8
	0,060	50,0	10,9
	0,080	50,0	11,6
	0,100	50,0	12,9

Tabuľka 3

cCH ₃ COOH, M	$k_{\text{poz}} \cdot 10^3, \text{min}^{-1}$
0	4,8
0,05	4,2
0,10	4,1

Diskusia

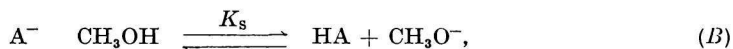
Vplyv aniónov slabých kyselín na rýchlosť, s akou sa uvoľňuje rodanohrupina z koordinačnej sféry *trans*-diodanobis(etyléndiamín)chromitého iónu, by sa dal vysvetliť pomocou predstavy mechanizmu S_N2. Všetky anióny, ktorých vplyv na reakčnú rýchlosť sa vyšetroval, sú v zmysle Ingoldovej—Hughesovej klasifikácie silnými nukleofilnými činidlami [47]. Proti mechanizmu S_N2 v prípade substitučných reakcií oktaedrických komplexných iónov prechodných kovov však hovoria viaceré dôvody [48]. Je to predovšetkým skutočnosť, že pri mechanizme S_N2 sa predpokladá v prechodnom stave vznik medziproduktu s koordinačným číslom 7, čo je málo pravdepodobné najmä vtedy, ak ligandmi sú viacatómové skupiny, ako je to aj v našom prípade. Ako druhý dôvod proti možnosti mechanizmu S_N2 v oktaedrických komplexoch prechodných kovov sa uvádza vplyv *d*-elektrónov, ktorými je kryštálové pole s oktaedrickou symetriou natoľko stabilizované,

že odoláva premene na štruktúru s koordinačným číslom 7. Ďalej treba vylúčiť možnosť mechanizmu, prvým stupňom ktorého by bol vznik iónových párov medzi komplexnými kationmi a aniónmi slabej kyseliny. Vznik iónových párov je však pri nepolárnych *trans*-izoméroch málo pravdepodobný, ako sa to ukázalo napríklad v prípade *trans*-dichlorobis(etyléndiamín)kobaltitého iónu [49]. V súhlase s tým sa vo vyšetrovanom systéme nepozorovali nijaké zmeny v ultrafialovej oblasti spektra, ku ktorým v prípade, že vznikajú iónové páry, dochádza hneď po zmiešaní roztokov príslušných zložiek.

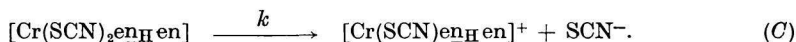
S ohľadom na spomínané skutočnosti sa pre reakciu *trans*-dirodanobis(etyléndiamín)chromitého iónu s aniónmi slabých kyselín ukazuje ako najpravdepodobnejší mechanizmus S_N1 s konjugovanou zásadou ako medziproduktom. Podľa tohto mechanizmu je prvým stupňom ustálenie rovnováhy medzi komplexným iónom ako slabou kyselinou a jeho konjugovanou zásadou:



kde en_H značí molekulu etyléndiamínu s oddisociovaným protónom. Na túto rovnováhu má vplyv solvolýza, ku ktorej dochádza v roztoku soli slabej kyseliny:



kde A^- značí octanový, dusitanový, azidový, resp. kyanidový anión. Zistilo sa, že za neprítomnosti aniónov slabých kyselín sa extinkcia v okolí 314 nm po dlhšiu dobu prakticky nemení. To poukazuje na skutočnosť, že konjugovaná zásada je oveľa reaktívnejšia než pôvodný komplexný ión. Zmena spektra prislúcha teda reakcii



Pre výslednú rýchlosť reakcie možno písať:

$$v = k[\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{en}_H\text{en}]. \quad (3)$$

Ak vyjadríme koncentráciu konjugovanej zásady pomocou rovnováhy (A), dostaneme pre reakčnú rýchlosť vzťah

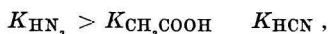
$$v = k \frac{K_{CB}}{K_A} \cdot \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} [\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{en}_2^+] \quad (4)$$

Pre pozorovanú rýchlostnú konštantu v nadbytku činidla platí vzťah

$$k_{\text{poz}} = k \frac{K_{CB}}{K_A} \cdot \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}, \quad (5)$$

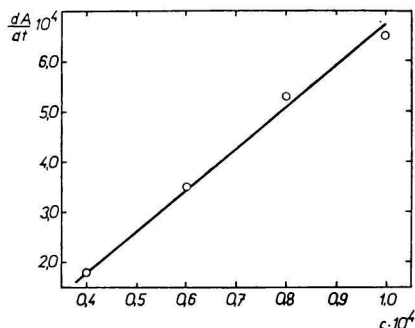
kde k je pravá rýchlostná konštantá disociácie konjugovanej zásady, K_A je disociačná konštantá príslušnej slabej kyseliny, $[\text{A}^-]$, resp. $[\text{HA}]$ sú koncen-

trácie aniónu a slabej kyseliny. Lineárna závislosť reakčnej rýchlosti od koncentrácie komplexu, ktorú vyžaduje výraz pre pozorovanú rýchlostnú konštantu, je zrejماً z obr. 7. Súhlas experimentálnych údajov s navrhovaným mechanizmom vyplýva aj z porovnania hodnôt pozorovaných rýchlostných konštant získaných za tých istých podmienok v prostrediach jednotlivých aniónov. Zo vzťahu pre reakčnú rýchlosť vyplýva, že reakcia musí v prostredí aniónov slabých kyselín prebiehať tým rýchlejšie, čím je príslušná kyselina slabšia. V metylalkohole sú z tých hodnôt, ktoré prichádzajú do úvahy, známe iba disociačné konštanty kyseliny octovej a kyseliny azidovodíkovej, pre ktoré sa v literatúre udávajú hodnoty $2,2 \cdot 10^{-10}$ pre kyselinu octovú a $6,3 \cdot 10^{-10}$ pre kyselinu azidovodíkovú [50]. Hodnota disociačnej konštanty kyanovodíka bude zrejme aj v metylalkohole menšia než pri predchádzajúcich dvoch kyselinách. Poradie disociačných konštant je teda:



zatiaľ čo rýchlostné konštanty v jednotlivých prostrediach rastú v opačnom smere:

$$k_{\text{N}_3^-} < k_{\text{CH}_3\text{COO}^-} < k_{\text{CN}^-}$$

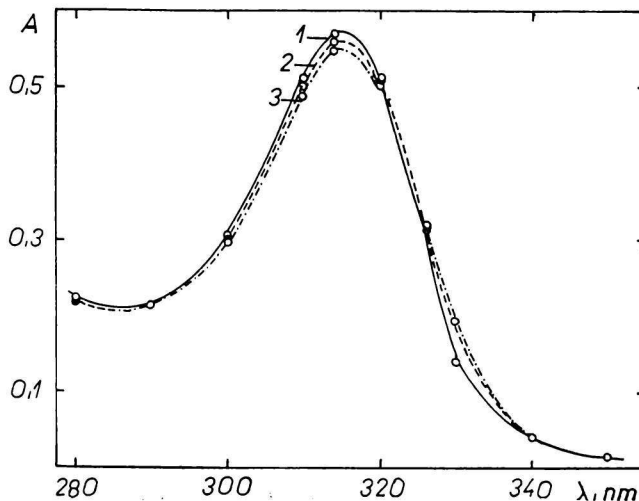


Obr. 7. Závislosť okamžitej rýchlosti reakcie (pri $t = 10$ minút) od počiatočnej koncentrácie komplexu. Vlnová dĺžka 314 nm, hodnota prvej derivácie sa zistila graficky.

Obr. 8. Zmena absorpčného spektra *trans*- $[\text{Cr}(\text{SCN})_2\text{en}_2]\text{SCN}$ s časom v prostredí LiCl.

Koncentrácia komplexu $5 \cdot 10^{-5}$ M, koncentrácia chloridu 0,1 M, teplota 50 °C, hrúbka kvety 1,000 cm.

1. ihneď po príprave roztoku;
2. 1 hod. po príprave; 3. 7 hod. po príprave.



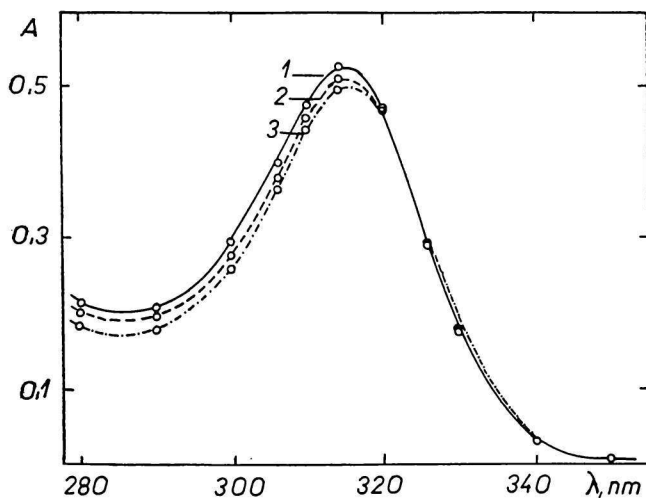
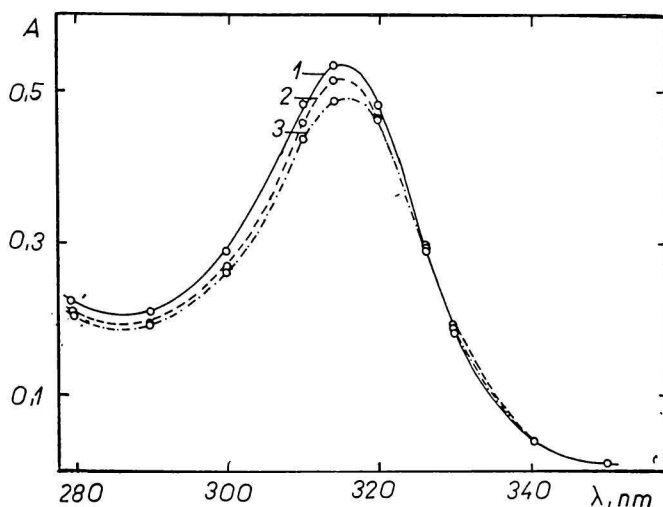
V prospech navrhovaného mechanizmu je aj skutočnosť, že prídavkom kyseliny octovej do reakčnej zmesi obsahujúcej octanové ióny sa zníži hodnota pozorovanej rýchlostnej konštanty.

Z obr. 8 až 10 vyplýva, že reakcia prebieha v prostredí aniónov silných kyselín podstatne pomalšie, čo možno vysvetliť tým, že v tomto prostredí nemôže vznikáť konjugovaná zásada; veľmi pomalá zmena spektra prislúcha reakcii nedisociovaného komplexného iónu, ktorého reaktivita je značne menšia. Rozdiel v reaktivite konjugovanej zásady a nedisociovaného komplexného iónu možno vysvetliť elektrostaticky tým, že z nenabitej konjugovanej zásady sa ľahšie odštiepi disociačným mechanizmom rodanidový anión.

Obr. 9. Zmena absorpčného spektra *trans*-[Cr(SCN)₂en₂]SCN s časom v prostredí NaBr.

Koncentrácia komplexu $5 \cdot 10^{-5}$ M, koncentrácia bromidu 0,1 M, teplota 50 °C, hrúbka kvety 1,000 cm.

1. ihneď po príprave roztoku;
2. 4 hod. po príprave; 3. 7 hod. po príprave.



Obr. 10. Zmena absorpčného spektra *trans*-[Cr(SCN)₂en₂]SCN s časom v prostredí NaNO₃.

Koncentrácia komplexu $5 \cdot 10^{-5}$ M, koncentrácia dusičnanu 0,1 M, teplota 50 °C, hrúbka kvety 1,000 cm.

1. ihneď po príprave roztoku;
2. 1 hod. po príprave; 3. 8 hod. po príprave.

Veľmi pravdepodobné je však aj vysvetlenie, založené na predstave o vzniku π väzby typu ligand—kov, ktorá sa môže uskutočniť pri konjugovanej zásade, kde je k dispozícii voľný elektrónový pár na amidoskupine. Medzi d elektrónmi centrálného iónu a elektrónmi π väzby dochádza k odpudzovaniu. Komplexný ión sa stabilizuje oddisociovaním jedného liganda a zmenou oktaedrickej konfigurácie na trigonálnu bipyramídu podobne ako v prípade alkalickéj hydrolyzy kobaltitých komplexov (pozri [49], str. 132).

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ ХРОМИСТЫХ
КОМПЛЕКСОВ (I)
КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ
ТРАНС-ДИРОДАНОБИС(ЭТИЛЕНДИАМИН)ХРОМИСТОГО ИОНА
В МЕТИЛОВОМ СПИРТЕ

В. Гольба

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

В работе исследуется кинетика выделения роданогруппы из *транс*-дироданобис(этилендиамин)хромистого иона в среде уксуснокислых, азотистокислых, азидных и циан ионов. В качестве растворителя применялся метиловый спирт. Скорость реакции определялась с помощью изменений в спектре комплексного иона, у которого при длине волны 314 нм имеется острый максимум экстинкции. Спектрофотометрические измерения проводились по видоизмененному Кингом методу Гугенгейма. Из полученных результатов делается вывод, что наиболее вероятным механизмом исследованных реакций является механизм диссоциации через конъюгированное основание в качестве промежуточного продукта. В пользу этого механизма говорит то обстоятельство, что скорость реакции увеличивается с уменьшением константы диссоциации кислоты, анион которой участвует в реакции, а также еще и то, что в среде анионов сильных кислот (использовались хлор, бром и азотнокислый ионы) реакция протекает гораздо медленнее. Для объяснения механизма реакции используется представление о возникновении π -связи типа адденд—металл у промежуточного продукта. На основе этого предположения можно считать, что промежуточный продукт имеет форму тригональной бипирамиды.

Preložila T. Dillingerová

STUDIUM DER KINETIK DER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN
VON CHROM(III)-KOMPLEXEN (I)
KINETIK DER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN
DES *TRANS*-DIRHODANOBIS(ÄTHYLENDIAMIN)CHROM(III)-IONS
IM METHYLALKOHOL

V. Holba

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

In der vorliegenden Arbeit wird die Kinetik der Abspaltung der Rhodano-Gruppe vom *trans*-Dirhodanobis(äthylendiamin)chrom(III)-Ion untersucht, u. zw. im Milieu der Acetat-, Nitrit-, Azid- und Cyanid-Ionen. Als Lösungsmittel wurde Methylalkohol verwendet. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde mittels der Veränderungen des Spektrums des Komplexions gemessen, welches bei der Wellenlänge 314 nm ein ausgeprägtes Extinktionsmaximum besitzt. Zur Untersuchung wurde die nach King für spektralphotometrische Messungen modifizierte Guggenheimsche Methode herangezogen. Als wahrscheinlichster Reaktionsmechanismus wird der Dissoziationsmechanismus über eine konjugierte Base als Zwischenprodukt angenommen. Für diese Anschauung spricht die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer ist, je geringere Dissoziationskonstante jene Säure aufweist, deren Anion bei der Reaktion verwendet wurde, und daß die Reaktion unter Anwesenheit von Anionen starker Säuren (von denen die Chlorid-, Bromid- und Nitrat-Ionen verwendet wurden) wesentlich langsamer verläuft. Bei der Erklärung des Reaktionsmechanismus wird für das Zwischenprodukt die Vorstellung einer π -Bindung vom Typ Ligand—Metall vorausgesetzt. Auf Grund dieser Vorstellung wird eine trigonale Bipyramide als geometrische Form des Zwischenproduktes angenommen.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Taube H., *Chem. Rev.* **50**, 69 (1952).
2. Stranks D. R. v knihe J. Lewis, R. G. Wilkins (Editors), *Modern Coordination Chemistry*, 78. Interscience Publishers, New York 1960.
3. Bjerrum N., *Z. physik. Chem.* **59**, 336, 581 (1907).
4. Lamb A. B., Fonda G. R., *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1154 (1921).
5. Freundlich H., Bartels R., *Z. physik. Chem.* **101**, 177 (1922).
6. Linhard M., Weigel M., *Z. anorg. allgem. Chem.* **271**, 131 (1953).
7. Adamson A. W., Wilkins R. G., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3379 (1954).
8. Jacimirskij K. B., Jasinskene E. I., *Ž. obšč. chim.* **24**, 55 (1954).
9. Postmus C., King E. L., *J. Phys. Chem.* **59**, 1217 (1955).
10. Bjerrum J., Lamm C. G., *Acta Chem. Scand.* **9**, 216 (1955).
11. Ikuta M., Mc Adie H. G., Mac Smith F. W., *Can. J. Chem.* **34**, 1361 (1956).
12. Elving P. J., Zemel B., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5855 (1957).
13. Selbin J., Bailar J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4285 (1957).
14. Pearson R. G., Munson R. A., Basolo F., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 504 (1958).
15. Schläfer H. L., Kling O., *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **16**, 14 (1958).
16. Schläfer H. L., Kollrack R., *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **18**, 348 (1958).

17. Vlček A. A., *Discussions Faraday Soc.* **26**, 164 (1958).
18. Fehrman K. R. A., Garner C. S., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1276 (1961).
19. Mac Donald D. J., Garner C. S., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **18**, 219 (1961).
20. Jones T. P., Harris W. E., Wallace W. J., *Can. J. Chem.* **39**, 2371 (1961).
21. Levine M. A., Jones T. P., Harris W. E., Wallace W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 2453 (1961).
22. Olson D. C., Garner C. S., *Inorg. Chem.* **2**, 558 (1963).
23. Adamson A. W., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3183 (1958).
24. Slaten L. E., Garner C. S., *J. Phys. Chem.* **63**, 1214 (1959).
25. Bjerrum J., Rasmussen S. E., *Acta Chem. Scand.* **6**, 1265 (1952).
26. Cunningham G. E., Burley R. W., Friend M. T., *Nature* **166**, 1103 (1952).
27. Hamm R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 609 (1953).
28. Schläfer H. L., Siedel H., *Z. physik. Chem. (Frankfurt)* **16**, 1 (1958).
29. Hamm R. E., Kollrack R., Welch G. L., Perkins R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 340 (1961).
30. Grant D. M., Hamm R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 3006 (1956).
31. Hamm R. E., Shull C. M., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1240 (1951).
32. Hamm R. E., Davis R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3085 (1953).
33. Hamm R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 5670 (1953).
34. Poulsen L. G., Bjerrum J., Poulsen I., *Acta Chem. Scand.* **8**, 921 (1954).
35. Hamm R. E., Perkins R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2083 (1955).
36. Jacimirskij K. B., Jasinskene E. I., *Ž. neorg. chim.* **1**, 438 (1956).
37. Hamm R. E., Johnson R. L., Perkins R. H., Davis R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4469 (1958).
38. Grant D. M., Hamm R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4166 (1958).
39. Treindl L., Hrdlovič P., *Chem. zvesti* **16**, 593 (1962).
40. Plane R. A., Hunt J. C., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3343 (1957).
41. Wiesedanger H. U. D., Jones W. H., Garner C. S., *J. Chem. Phys.* **27**, 668 (1957).
42. Brown D. D., Ingold C. K., *J. Chem. Soc.* **1953**, 2680.
43. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*. Enke, Stuttgart 1954; ruský preklad *Rukovodstvo po preparativnoj neorganičeskoj chimii*, 624. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1956.
44. Bailar J. C. (Editor), *The Chemistry of the Coordination Compounds*. Reinhold, New York 1956; ruský preklad *Chimija koordinacionnyh sojedinenij*, 478. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1960.
45. Guggenheim E. A., *Phil. Mag.* **2**, 538 (1926).
46. King E. L., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 563 (1952).
47. Ingold C. K., *Otázky struktury a mechanismu v organické chemii*, 184. Nakladatelství ČSAV, Praha 1957.
48. Pearson R. G., Edgington D. N., Basolo F., *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3233 (1962).
49. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 381. Wiley, New York 1958.
50. Pearson R. G., Henry P. M., Basolo F., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5379 (1957).

Do redakcie došlo 25. 2. 1964

Adresa autora:

Prom. chemik Vladislav Holba, C. Sc., Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK, Bratislava, Šmeralova 2.