

Kinetické štúdium ceričitých komplexov s kyselinou šťavelovou

E. TREINDL

*Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského,
Bratislava*

Opisujú sa výsledky kinetického štúdia oxidácie kyseliny šťavelovej síranom ceričitým. Rýchlostná konštanta študovanej reakcie sa znižuje so vzrastajúcou koncentráciou kyseliny šťavelovej. Znižovanie rýchlostnej konštanty s rastúcou koncentráciou kyseliny šťavelovej sa vysvetľuje vznikom ceričitých komplexov, ktorých reaktivita klesá so vzrastom počtu koordinačne viazaných šťavelanových iónov. Stanovila sa aj aktivačná energia a aktivačná entropia. Na základe kinetických údajov získaných polarograficky sa diskutuje o pravdepodobnom mechanizme reakcie.

Štúdiu kinetiky a mechanizmu oxidačno-redukčných reakcií v roztokoch sa v posledných dvoch desaťročiach venuje zvýšená pozornosť. Prehľadné referáty [1—4], ako aj diskusie Faradayovej spoločnosti na túto tému [5] svedčia o závažnosti spomínaného štúdia.

S osobitnou pozornosťou sa skúmajú oxidačné alebo redukčné reakcie ligandov s centrálnymi atómami v nestabilnom oxidačnom stupni [4]. Stabilita sústavy centrálny atóm—ligand sa vyjadruje skôr z hľadiska reakčnej kinetiky než z hľadiska zmeny voľnej entalpie a je limitovaná mechanizmom príslušnej redoxnej reakcie. Aktivovaný komplex sa pritom nepovažuje za totožný s komplexom kov—ligand, ktorý sa od neho líši konfiguráciou. Kineticky nestabilný systém centrálny atóm—ligand sa môže podľa M. Anbara [4] tvoriť štyrmi mechanizmami:



Sú teda známe dva hlavné spôsoby vzniku nestabilnej sústavy centrálny atóm—ligand: a) interakcia katiónu v danom oxidačnom stupni s ligandom (mechanizmus (A) alebo (B));

b) reakcia stáleho systému centrálny atóm—ligand s tretím činidlom, čo má za následok zmenu oxidačného stupňa. Zmena oxidačného stupňa môže nastať alebo priamo na centrálnom atóme (mechanizmus (D)), alebo primárne na ligande (mechanizmus (C)).

Oxidácia organických alebo anorganických zlúčenín ceričitými iónmi prebieha spravidla cez intermediárne komplexy. Napríklad oxidácia bromidových iónov ceričitými iónmi prebieha cez $Ce(SO_4)_2Br^-$ a $Ce(SO_4)_2Br_2^{2-}$ ako medziprodukty [6]. Podobné mechanizmy sa navrhli pre oxidáciu glykolov a glycerínu ceričitými soľami [7—9]. Vznik intermediárneho komplexu sa predpokladá aj pri oxidácii formaldehydu [10], acetónu [11], kyseliny malónovej [12], kyseliny citrónovej [13], kyseliny šťavelovej [14], kyseliny mliečnej [15] a kyseliny mandľovej [16] ceričitými soľami.

Redoxná reakcia síranu ceričitého s kyselinou šťavelovou v roztoku kyseliny sírovej je jednou zo základných reakcií cerimetrie [17]. Ako indikátor sa obvykle používa feroín (komplex *o*-fenantrolínu so železnatou soľou). Z kinetického hľadiska sa reakcia študovala v prácach [14, 18–20]. Autori práce [14] dokázali, že i v prípade oxidácie kyseliny šťavelovej ceričitými iónmi redoxnú reakciu predchádza vznik nestáleho intermediárneho komplexu $Ce(SO_4)_2(C_2O_4)^{2-}$. Povahu medziproduktu sledovali spektrofotometricky vždy pri ekvivalentnej koncentrácii štvormocného céru a kyseliny šťavelovej.

Ani v jednej z uvedených prác sa neuvažovala postupná tvorba ceričitých komplexov s kyselinou šťavelovou, ktorá by sa mohla uplatniť pri vyšších koncentráciách kyseliny šťavelovej. Účelom predkladanej práce bolo doplnenie experimentálnych údajov uvedených prác o kinetické údaje získané pri rôznych pomeroch koncentrácií obidvoch činidiel.

Experimentálna časť

Kinetika redukcie ceričitých iónov kyselinou šťavelovou v prostredí kyseliny sírovej sa sledovala polarograficky registrovaním časovej závislosti limitného difúzneho prúdu štvormocného céru pri potenciáli 0V proti potenciálu nasýtenej kalomelovej elektródy. Na registrovanie uvedenej závislosti sa použil polarograf LP 55 so zrkadlovým galvanometrom o citlivosti $2,7 \cdot 10^{-8}$ A/mm/m.

Ako reakčná nádobka sa použila polarografická nádobka podľa Kalouska s oddelenou nasýtenou kalomelovou elektródou. Odstraňovanie kyslíka z roztoku a miešanie reakčnej zmesi pred začatím registrácie sa dosiahlo prebublávaním roztoku dusíkom. Nádobka s roztokom sa temperovala v ultratermostate podľa Höpplera. Rýchlostné konštanty študovanej reakcie sa stanovili pomocou kinetickej rovnice reakcie druhého poriadku $kt = x/a(a-x)$ zo závislosti $1/i = f(t)$. Smernica lineárnej závislosti ($cm^{-1} s^{-1}$) vynásobená konštantou difúzneho prúdu štvormocného céru ($cm l mol^{-1}$) pri tej istej citlivosti galvanometra poskytuje nameranú rýchlostnú konštantu k ($s^{-1} mol^{-1} l$). Presnosť jednotlivého stanovenia rýchlostnej konštanty je ± 7 %. Dokázalo sa, že reakčná rýchlosť redukcie ceričitých iónov kyselinou šťavelovou v 0,2 M roztoku kyseliny sírovej nie je skreslená reakciou ceričitých iónov s ortuťou. Limitný difúzny prúd ceričitých iónov v tomto roztoku za neprítomnosti kyseliny šťavelovej sa s časom nemení.

Na prípravu roztokov sa použili chemikálie p. a. a redestilovaná voda. Koncentrácia roztokov síranu ceričitého sa stanovila titračne feroxyanidom draselným za použitia komplexu *o*-fenantrolínu so železnatou soľou [21] ako redoxného indikátora.

Výsledky a diskusia

Poriadok študovanej reakcie sa stanovil nezávisle metódou diferenciálnou (z kriviek závislosti prúdu od času) a metódou polčasu. Ukázalo sa, že ide o reakciu druhého poriadku voči koncentrácii ceričitých iónov. Poriadok reakcie sa potvrdil aj integrálnou metódou vynášaním grafickej závislosti $1/i = f(t)$ (obr. 1). Lineárny charakter tejto závislosti dokazuje, že študovaná reakcia sa riadi kinetickou rovnicou:

$$k t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a}. \quad (1)$$

Rovnica (1) sa môže vyjadriť v tvare

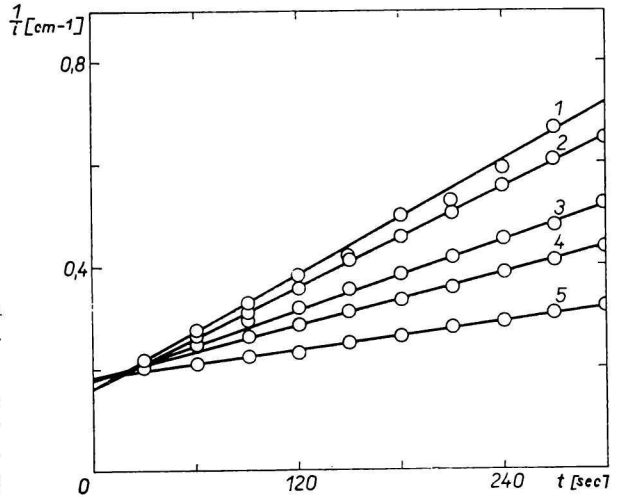
$$\frac{k t}{x} = \frac{1}{i} - \frac{1}{i_0}, \quad (2)$$

kde i = limitný difúzny prúd štvormocného céru v danom čase reakcie,

i_0 = limitný difúzny prúd štvormocného céru v čase $t = 0$,

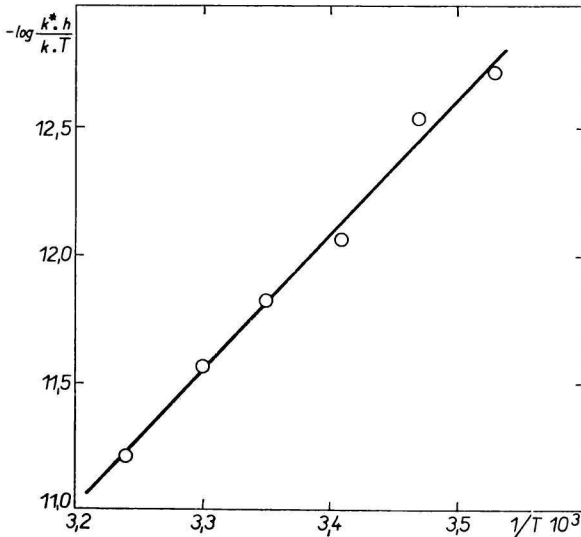
α = konštanta difúzneho prúdu,

k = nameraná rýchlostná konštanta.



Obr. 1. Dôkaz druhého poriadku reakcie ceričitých iónov s kyselinou šťavelovou.

0,2 M-H₂SO₄, $4 \cdot 10^{-3}$ M-Ce(SO₄)₂,
koncentrácia kyseliny šťavelovej:
1. 0,1 M; 2. 0,15 M; 3.
0,175 M; 4. 0,225 M; 5. 0,3 M;
 $t = 25^\circ\text{C}$.



Obr. 2. Teplotná závislosť rýchlostnej konštanty.

0,2 M-H₂SO₄, $4 \cdot 10^{-3}$ M-Ce(SO₄)₂,
0,15 M-H₂SO₄.

Pomocou Eyringovej rovnice:

$$-\ln \frac{k^* h}{k T} = \frac{\Delta H^\ddagger}{R T} - \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \quad (3)$$

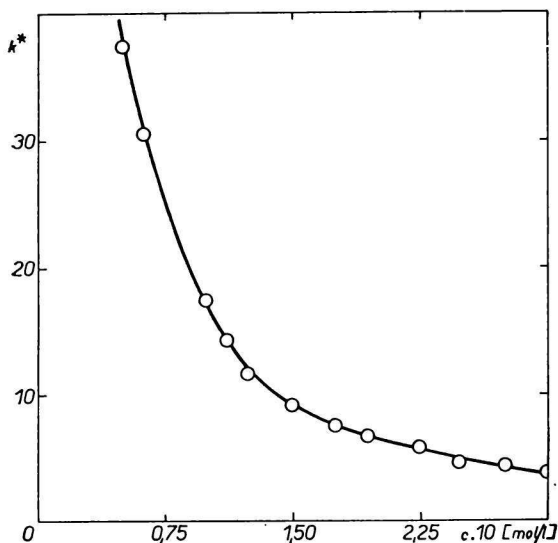
kde k^* = nameraná rýchlostná konštanta,

h = Planckova konštanta,

k = Boltzmannova konštanta,

určili sa kinetické termodynamické veličiny $\Delta H^\ddagger = 24,12$ kcal/mol a $\Delta S^\ddagger = 26,4$ cal/deg mol (obr. 2).

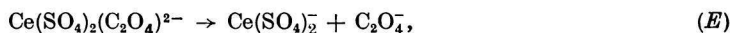
Pomocou rovnice (1), resp. (2) stanovená rýchlostná konštanta neobvykle závisí od koncentrácie jedného z činidiel, a to od koncentrácie kyseliny šťavelovej. S rastúcou koncentráciou kyseliny šťavelovej pri konštantnej teplote a pri konštantnej iónovej sile elektrolytu nameraná rýchlostná konštanta sa nelineárne znižuje (obr. 3). Body uvedenej závislosti sú priemerom štyroch meraní. Znižovanie nameranej rýchlostnej konštanty s rastúcou koncentráciou kyseliny šťavelovej možno vysvetliť postupnou tvorbou ceričitých komplexov s väčším počtom koordinačne viazaných šťavelanových iónov. Reaktivita ceričitých komplexov zrejme klesá so vzrastom počtu koordinačne viazaných šťavelanových iónov.



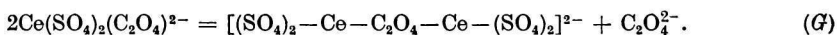
Obr. 3. Závislosť rýchlostnej konštanty od koncentrácie kyseliny šťavelovej.

0,2 M- H_2SO_4 , $4 \cdot 10^{-3}$ M- $Ce(SO_4)_2$,
iónová sila 0,5, $t = 25^\circ C$.

Na základe získaných experimentálnych výsledkov možno v súhlase so záverom Y. A. El-Tantawyho a G. A. Rechnitza [14] pokladať za intermediárny komplex študovanej redoxnej reakcie komplex $Ce(SO_4)_2(C_2O_4)^{2-}$. Ďalším stupňom redoxnej reakcie je rozklad komplexu vlastnou oxidačno-redukčnou reakciou. Podľa [14] redoxná reakcia prebieha vo dvoch stupňoch:



Druhý možný mechanizmus redoxnej reakcie je cez vznik dvojjadrového komplexu podľa schémy



Dvojjadrový aktívovaný komplex s veľmi krátkou dobou života sa rozpadáva dvojelektrónovou redoxnou reakciou na konečné spodiny:



Druhý mechanizmus je pravdepodobnejší vzhľadom na dokázaný druhý poriadok reakcie voči koncentrácii štvormocného céru. Ak by reakcia prebiehala podľa prvého mechanizmu, šlo by o reakciu prvého poriadku voči štvormocnému céru, pretože interakcia radikálu C_2O_4^- s časticou $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2^{2-}$ je veľmi rýchlym dejom a rýchlosť určujúcim dejom by bola prvá reakcia.

Závislosť nameranej rýchlostnej konštanty od koncentrácie kyseliny šťavelovej (obr. 3) možno využiť na stanovenie zloženia ceričitých komplexov s vyšším počtom koordinačne viazaných šťavelanových ligandov a ich konštant komplexity. Pri postupnej tvorbe komplexov sumárnu koncentráciu štvormocného céru vyjadruje rovnica

$$S = [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}] + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{4-}] + \dots + [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_n^{2n-}]. \quad (4)$$

Rovnovážnu koncentráciu akvokomplexov a ostatných síranových komplexov ceričitých možno v danom prostredí zanedbať. Rovnicu (4) môžeme vyjadriť v tvare

$$S = [\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}] \left(1 + \frac{k_1[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} + \dots + \frac{k_1 \dots k_n[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^n}{[\text{H}^+]^{2n}} \right), \quad (5)$$

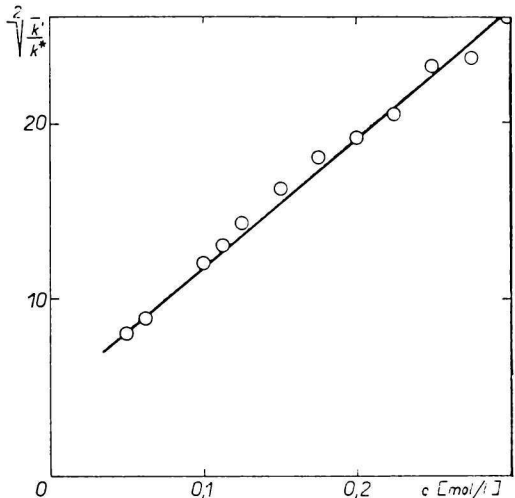
kde k_1 , k_2 , k_n sú príslušné konzekutívne konštanty komplexity.

Ak v rovnici pre reakčnú rýchlosť:

$$v = k'[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}]^2 \quad (6)$$

vyjadríme rovnovážnu koncentráciu komplexu pomocou rovnice (5), dostaneme:

$$v = k' \frac{S^2}{\left(1 + \frac{k_1[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} + \dots + \frac{k_1 \dots k_n[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^n}{[\text{H}^+]^{2n}} \right)^2}. \quad (7)$$



Obr. 4. Grafické stanovenie konštanty komplexity inaktívneho komplexu. Experimentálne podmienky ako na obr. 3.

Výraz pre nameranú rýchlostnú konštantu v nadbytku kyseliny šťaveľovej nadobúda potom tvar

$$k^* = \frac{v}{S^2} = \frac{k'}{\left(1 + \frac{k_1[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} + \dots + \frac{k_1 \dots k_n[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^n}{[\text{H}^+]^{2n}}\right)^2} \quad (8)$$

Úpravou dostaneme potom rovnicu

$$\left(\frac{k'}{k^*}\right)^{1/2} = 1 + \frac{k_1[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}{[\text{H}^+]^2} + \dots + \frac{k_1 \dots k_n[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]^n}{[\text{H}^+]^{2n}} \quad (9)$$

Tabuľka 1

Extrapolácia rýchlostnej konštanty k' pri 25 °C z nameraných hodnôt pomocou Eyringovej rovnice

t °C	$1/T \cdot 10^3$	k'	$-\log \frac{k' h}{k T}$
5	3,59	131,8	10,636
8	3,55	210	10,433
10	3,53	285	10,301

Rýchlostná konštantu pri ekvivalentnej koncentrácii síranu ceriitého a kyseliny šťaveľovej ($3,3 \cdot 10^{-3}$ M-Ce(SO₄)₂ v 0,2 M-H₂SO₄) sa určila pre teplotu 25 °C extrapoláciou pomocou Eyringovej rovnice z nameraných hodnôt pri teplote 5, 8 a 10 °C: $k' = 2433 \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ l}$ (tab. 1). Grafické znázornenie rovnice (9) je na obr. 4. Lineárny charakter tejto závislosti dokazuje, že s rastúcou koncentráciou kyseliny šťaveľovej sa v roztoku vytvára na úkor komplexu Ce(SO₄)₂(C₂O₄)²⁻ jediný komplex s väčším počtom šťaveľanových ligandov Ce(SO₄)₂(C₂O₄)⁴⁻. Smernica lineárnej závislosti $\text{tg } \alpha = k_1/[\text{H}^+]^2$. Hodnota konzekutívnej konštanty komplexity tohto inaktívneho komplexu $k_1 = 1816$. Centrálny ceriitý ión má v tomto komplexe koordinačné číslo 8. To isté koordinačné číslo vykazuje ceriitý ión vo svojom komplexe s acetylacetonom [22] alebo s glycínom [23]. Väčšia kinetická stabilita komplexu Ce(SO₄)₂(C₂O₄)⁴⁻ je pochopiteľná aj na základe predstavy o elektrostatickom ovplyvňovaní dvoch koordinačne viazaných šťaveľanových iónov v štádiu elektrónového prenosu.

Ďakujem B. Kupčíkovej z Laboratória chémie PFUK za technickú pomoc a za nakreslenie obrázkov.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОГО ЦЕРИЯ С ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Л. Трайндл

Кафедра физической химии Естественного факультета
Университета им. Коменского, Bratislava

В работе описываются результаты кинетического изучения окисления щавелевой кислоты сульфатом четырехвалентного церия в среде серной кислоты. Было доказано, что реакция в этом растворе описывается кинетическим уравнением реакций второго порядка $kt = x/a(a - x)$. С помощью уравнения Айринга определили кинетические термодинамические величины $\Delta H^\ddagger = 24,12$ ккал/моль и $\Delta S^\ddagger = 26,4$ ккал/град моль.

Константа скорости изучаемой реакции уменьшается с повышением концентрации щавелевой кислоты. Понижение константы скорости с повышением концентрации щавелевой кислоты объясняется постепенным образованием оксалатных комплексов четырехвалентного церия, реактивность которых понижается с повышением числа координационно связанных оксалатных ионов. Были выведены уравнения, которые позволяют определить состав этих комплексов и их консекутивные константы комплексообразования. Графический анализ показал, что с повышением концентрации щавелевой кислоты вместо промежуточного комплекса $Ce(SO_4)_2(C_2O_4)^{2-}$ образуется относительно неактивный комплекс $Ce(SO_4)_2(C_2O_4)_2^{4-}$ с консекутивной константой комплексообразования $k = 1816$.

На основе кинетических результатов, полученных полярографически, обсуждается вероятный механизм реакции.

Перевела Т. Диллингерова

KINETIC STUDY OF CERIUM(IV) COMPLEXES WITH OXALIC ACID

L. Treindl

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

The paper refers to the results of kinetic study involving the oxidation of oxalic acid by cerium(IV) sulfate in sulfuric acid. It has been ascertained that the reaction in this solution is governed by kinetic equation of second order $kt = x/a(a - x)$. Using the Eyring equation kinetic thermodynamic parameters $\Delta H^\ddagger = 24.12$ kcal/mol and $\Delta S^\ddagger = 26.4$ cal/deg mol were determined.

The velocity constant of the studied reaction decreases with the increasing concentration of oxalic acid. The decrease of velocity constant with increasing concentration of oxalic acid can be rationalized by stepwise formation of cerium(IV) oxalate complexes, the reactivity of which decreases with the increasing amount of oxalate ions linked by coordination bonds. The formulas making it possible to determine the composition of these complexes and their consecutive complexity constants were derived. It has been shown by the graphic analysis that the increasing concentration of oxalic acid results in formation of relatively inactive complex $Ce(SO_4)_2(C_2O_4)_2^{4-}$ of consecutive complexity constant $k = 1816$ to the detriment of the intermediate complex $Ce(SO_4)_2(C_2O_4)^{2-}$.

The probable reaction mechanism is discussed on the basis of kinetic data obtained polarographically.

Translated by Z. Votický

LITERATÚRA

1. Stranks D. R. v knihe Lewis J., Wilkins R. G. (Editors), *Modern Coordination Chemistry*, 78–173. Interscience Publishers, New York 1960.
2. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*. J. Wiley, New York 1958.
3. Taube H. v knihe Emeléus H. J., Sharpe A. G. (Editors), *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. 1, 1–53. Academic Press, New York 1959.
4. Anbar M. v knihe *Mechanisms of Inorganic Reactions, Advances in Chemistry Series*, No. 49, 126–152. American Chemical Society, Washington, D. C., 1965.
5. *Faraday Society Discussions* 1960, No. 29.
6. King E. L., Pandov M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3063 (1953).
7. Duke F. R., Bremer R. F., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5179 (1951).
8. Duke F. R., Forist A. A., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2790 (1949).
9. Guibault G. G., Mc Curdy W. H., *J. Phys. Chem.* **67**, 283 (1963).
10. Hargreaves G., Satcliff L. M., *Trans. Faraday Soc.* **51**, 1103 (1955).
11. Venkatakrisnan S., Santhappa M., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* **38**, 25 (1958).
12. Kalyan K. Sengupta, Aditya S., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)* **38**, 25 (1963).
13. Mehrotra R. N., Gosh S., *Z. phys. Chem. (Leipzig)* **224**, 57 (1963).
14. El-Tantawy Y. A., Rechnitz G. A., *Anal. Chem.* **36**, 1774 (1964).
15. Kalyan K. Sengupta, *Indian J. Chem.* **2** (7), 267 (1964).
16. Kalyan K. Sengupta, Aditya S., Gosh B. N., *J. Indian Chem. Soc.* **40**, 823 (1963).
17. Panduranga Rao V., Krishna Rao P. V., Gopala Rao G., *Z. Anal. Chem.* **176**, 333 (1960).
18. Black A. H., Dodson V., *J. Chem. Educ.* **33**, 562 (1956).
19. Dodson V., Black A. H., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3657 (1957).
20. Ross S. D., Swain C. G., *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1325 (1947).
21. Walden G. H., Hammet L. P., Chapman L. P., *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2649 (1933).
22. Scagliarini G., *Atti Accad. Nazl. Lincei* **6**, 4, 204 (1926).
23. Treindl L., *Collection Czech. Chem. Commun.* **29**, 2927 (1964).

Do redakcie došlo 5. 9. 1967

Adresa autora:

Doc. RNDr. Ludovít Treindl, CSc., Katedra fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, Šmeralova 2.