Kinetik und Mechanismus der Substitutionsreaktionen von Komplexverbindungen, XLVIII*

Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf die Aquotisierungskinetik des Nitro-aquo-bis-dimethylglyoximato-kobalt(III)-Nichteletkolyten

Kinetics and Mechanism of the Substitution Reactions of Complexes,
XLVIII. Influence of the Hydrogen Ion Concentration on the Aquation Kinetics
of the Nitro-aquo-bis-dimethylglyoximato-cobalt(III) nonelectrolyte

J. ZSAKÓ, Cs. VÁRHELYI, Z. FINTA und J. KISS-JAKAB

Chemische Fakultät der Babeş-Bolyai-Universität Cluj-Napoca, Rumänien

(Z. Naturforsch. **30b**, 393–398 [1975]; eingegangen am 27. Januar 1975)

Cobalt(III) Complexes, Dimethylglyoxime Derivatives,
Nitro-cobalt(III) complexes, Aquation of Nitro Complexes

In aqueous solutions the nonelectrolyte $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ participates in protolytic equilibria and thus it exists in 7 different forms. Rate constants of the aquation, which leads to the substitution of the nitro group, have been measured in the pH-range between 3.72 and 8 at various temperatures. From these data rate constants, activation energies and entropy values of the aquation of 2 ionic species have been derived, as well as equilibrium constants for the protolytic equilibrium between these species. The kinetic parameters obtained have been compared to those of the aquation of the ionic species which exist in acid and basic solutions and the correlation between structure and activation energy of the aquation has been discussed.

Die zwei Wasserstoffbrücken, die zwischen den an das Kobalt-atom koordinierten Dimethylglyoxim-Gruppen existieren^{1,2}, machen die Planarkonfiguration des $\text{Co}(\text{DH})_2$ -Restes

ziemlich beständig und erhalten die „trans“ geometrische Konfiguration der Komplexverbindungen des Typs $[\text{Co}(\text{DH})_2\text{XY}]$ während der Ligandenaustauschreaktionen. Dieselben Wasserstoffbrücken

ermöglichen aber auch die Teilnahme dieser Komplexe an protolytischen Gleichgewichten. Protonen können an die NO-Gruppen anlagern, oder von den N-OH-Gruppen abgespalten werden. Beide Vorgänge führen zur Aufspaltung der Wasserstoffbrücken.

Im Falle der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Komplexverbindung: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ gibt es noch zwei weitere Zentren welche protolytische Gleichgewichte ermöglichen, und zwar kann die Nitrogruppe ein Proton aufnehmen und es können die Wassermoleküle ein Proton abgeben. In Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration sind also folgende Gleichgewichte möglich:

* XLVII. Mitt.: Cs. VÁRHELYI, J. ZSAKÓ und A. IONUT. Monatsh. Chem. **104**, 1231 [1973].

Sonderdruckanforderungen an Dr. Cs. VÁRHELYI, Chemische Fakultät Babeş-Bolyai Universität, Cluj-Napoca, str. Arany János 11, Rumänien.

In unserer vorhergehenden Arbeit³ haben wir gezeigt, daß sich die Komplexformen des Typs 1 nur in sehr sauren Lösungen ($\text{pH} < 0$) bilden und die Komplexe des Typs 3 mittelstarke Säuren mit einer Dissoziationskonstante K_{34} der Größenordnung 10^{-3} sind. Die untersuchte Komplexverbindung nimmt in wäßrigen Lösungen an Aquotisierungsreaktionen teil. Der Aquotisierungsvorgang wurde von uns in Gegenwart von Mineralsäuren⁴ und auch in Anwesenheit von überschüssigem NaOH⁵ untersucht. In sauren Lösungen kann man das Gleichgewicht zwischen den Komplexformen 2 und 3 beobachten.

Es wurden die Gleichgewichtskonstante K_{23} und die Geschwindigkeitskonstante k_2 der Aquotisierung der Komplexart 2 bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Reaktion (2) ist von erster Ordnung und läuft vielleicht nach einem Dissoziationsmechanismus $\text{S}_\text{N}1$ ab.

Die analoge Aquotisierung von 3, welche auch unter diesen Bedingungen stattfinden wird, verläuft so langsam, daß die Bestimmung der entsprechenden Geschwindigkeitskonstante k_3 nicht möglich war.

Die potentiometrische Titration der oben erwähnten Verbindung mit NaOH ergibt für die Gleichgewichtskonstante K_{45} Werte der Größenordnung 10^{-8} ^{5,6}. Aus unseren kinetischen Messungen in alkalischen Lösungen geht hervor, daß das Gleich-

gewicht zwischen 5 und 6 und die Aquotisierung von 6 mit den Gleichungen

zu formulieren ist.

Aus den kinetischen Daten wurde der Wert der Gleichgewichtskonstante K_{56} für verschiedene Temperaturen abgeleitet. Die Reaktion (3) ist von erster Ordnung und verläuft wahrscheinlich auch nach einem $\text{S}_\text{N}1$ Dissoziationsmechanismus. Ihr folgt die sehr schnelle protolytische Reaktion (4).

Die Reaktionen (2) und (3) erfordern ziemlich große Aktivierungsenthalpien, nämlich $\Delta H_2^\ddagger = 30,8$, bzw. $\Delta H_6^\ddagger = 27,6$ kcal/mol^{4,5}. In Gegenwart von Mineralsäuren, und insbesondere von Alkalien, beschleunigt sich die Aquotisierung. Die Wirkung der Mineralsäuren verändert die Natur der Reaktion, da in sauren Lösungen nicht NO_2^- -Ionen, sondern neutrale HNO_2 -Moleküle gegen Wassermoleküle ausgetauscht werden. Alkalien verschieben die protolytischen Gleichgewichte in der Richtung der Bildung von stärker negativ geladenen Komplexformen, sie lassen aber die koordinierte NO_2 -Gruppe unverändert. So müssen die Aquotisierungsgeschwindigkeitskonstanten der Komplexe 3, 4 und 5 kleiner als k_6 und die entsprechenden Aktivierungsenthalpien größer als $\Delta H_6^\ddagger$ sein. Um diese Größen zu erhalten, haben wir in der vorliegenden Arbeit die Aquotisierungskinetik in 0,1 molaren Pufferlösungen untersucht.

Im pH-Bereich von 3,72 bis 5 haben wir Acetatt-pufferlösungen, zwischen 4,8 und 8 dagegen Phosphatpuffer benutzt. Die Temperaturabhängigkeit des pH dieser Pufferlösungen⁷ wurde in Betracht gezogen. Im identischen pH-Bereich von 4,8 bis 5,0 erhielten wir mit beiden verschiedenen Puffersystemen übereinstimmende Ergebnisse.

Die Aquotisierungskinetik wurde durch die Bestimmung der Konzentration der freigewordenen NO_2^- -Ionen verfolgt.

Wie aus den in Abb. 1 gegebenen Beispielen leicht ersichtlich, führte die graphische Darstellung von $\log c_0/c$ (wo „ c_0 “ und „ c “ die anfängliche, bzw. die momentane analytische Konzentration der unter-

suchten Komplexverbindung bedeutet) als Funktion der Zeit zu recht guten Geraden. Die aus der Neigung der Geraden erhaltenen Gesamtgeschwindigkeitskonstanten sind in der Tab. I wiedergegeben.

Abb. 1. Bestimmung der Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_{exp} bei 70 °C, $c_0 = 10^{-3}$ mol/l; pH: a — 5,0; b — 6,0; c — 6,5; d — 7,0; e — 8,0.

Tab. I. Gesamtgeschwindigkeitskonstanten erster Ordnung der Aquotisierungsreaktionen, $k_{\text{exp}} \cdot 10^6$, sec^{-1} .

pH	60 °C	63 °C	66 °C	70 °C	73 °C	77 °C
3,72	—	—	—	—	4,21	6,57
4,27	—	—	1,41	2,62	4,23	6,61
4,6	—	—	1,40	2,60	4,22	6,62
4,8	—	0,817	1,42	2,62	4,24	—
5,0	—	0,969	1,43	2,64	4,54	6,63
5,3	—	—	—	3,04	5,61	—
5,5	—	1,26	2,05	4,09	7,45	—
5,8	—	—	3,57	4,73	8,92	—
6,0	1,74	2,68	4,07	7,19	—	—
6,3	—	—	6,47	11,2	—	—
6,5	3,84	5,86	8,97	15,5	—	—
6,8	—	—	14,5	24,9	—	—
7,0	8,54	12,9	19,6	33,5	—	—
7,3	—	—	—	48,0	—	—
7,5	15,3	22,8	34,2	57,5	—	—
7,8	18,9	28,0	41,6	69,5	—	—
8,0	20,7	30,7	45,3	75,8	—	—

Wie aus den Daten der Tab. I folgt, besitzen die Geschwindigkeitskonstanten bis zum pH = 5 einen konstanten Wert und zeigen danach eine deutliche Zunahme mit steigendem pH-Wert, ohne eine direkte Proportionalität zwischen k_{exp} und der Konzentration der OH⁻-Ionen.

Im pH-Bereich zwischen 4 und 5 ist wahrscheinlich praktisch nur eine einzige Komplexform, nämlich 4, vorhanden, d. h. man kann in diesen Bedingungen die einzige Aquotisierungsreaktion

und infolgedessen $k_{\text{exp}} = k_4$ annehmen.

Die graphische Darstellung von $\log k_4/T$ gegen $1/T$ zeigt eine gute Linearität (siehe Abb. 3a) und aus den Parametern dieser Gerade erhält man mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate die folgenden Werte:

$$\Delta H_4^\# = 32,5 \pm 0,4 \text{ kcal/mol}, \Delta S_4^\# = 10,3 \pm 1,4 \text{ Cl}$$

Bei pH > 5 erscheint auch die Komplexform 5 und man muß neben der Reaktion (5) auch die folgende Aquotisierungsreaktion:

in Betracht ziehen.

Man kann annehmen, daß in der Lösung praktisch nur 4 und 5 vorhanden sind und so wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Gleichung

$$-\frac{dc}{dt} = k_4 c_4 + k_5 c_5 = k_{\text{exp}} c \quad (7)$$

beschreiben (c_4 und c_5 bezeichnen die Konzentration der Komplexformen 4 bzw. 5). Wenn man die folgenden Gleichungen

$$c = c_4 + c_5 \text{ und } K_{45} = \frac{c_5 \cdot [\text{H}^+]}{c_4} \quad (8)$$

in Betracht zieht, erhält man für die Gesamtgeschwindigkeitskonstante den Ausdruck (k_{exp})

$$k_{\text{exp}} = \frac{k_4 [\text{H}^+] + k_5 K_{45}}{[\text{H}^+] + K_{45}} = (k_5 - k_4) \frac{K_{45}}{[\text{H}^+] + K_{45}} + k_4 \quad (9)$$

welcher auch in der Form

$$\frac{1}{k_{\text{exp}} - k_4} = \frac{1}{K_{45}(k_5 - k_4)} [\text{H}^+] + \frac{1}{k_5 - k_4} \quad (10)$$

angeschrieben werden kann.

Mit Hilfe von Gleichung (10) kann man aus den in Tab. I angegebenen experimentellen Daten die Konstanten k_5 und K_{45} erhalten. Zu diesem Zwecke muß man die linke Seite der Gleichung (10) als Funktion von $[\text{H}^+]$ darstellen. Aus den Parametern der er-

haltenen Geraden ergeben sich dann die gesuchten Werte.

Die k_4 -Werte bei den uns interessierenden Temperaturen wurden aus den Parametern $\Delta H_4^\ddagger$ und $\Delta S_4^\ddagger$ erhalten:

$$t^\circ\text{C} \quad 60 \quad 63 \quad 66 \quad 70 \quad 73 \quad 77 \\ k_4 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1} \quad 0,62 \quad 0,97 \quad 1,41 \quad 2,62 \quad 4,22 \quad 6,59 \quad (11)$$

Für höhere Temperaturen stimmen diese Werte sehr gut mit den experimentellen Daten, die für $\text{pH} < 5$ erhalten wurden, überein (siehe Tab. I).

Wenn man die linke Seite der Gleichung (10) aus den in der Tab. I gegebenen k_{exp} -Werten und aus den in (11) gegebenen k_4 -Werten berechnet und gegen $[\text{H}^+]$ graphisch darstellt, so erhält man die Geraden in Abb. 2. Die sehr gute Linearität spricht für die Richtigkeit der obigen Reaktionsschema.

Aus den Parametern der Geraden, die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate ausgerechnet wurden, erhält man die in der Tab. II angegebenen k_5 und K_{45} -Werte. Die graphische Darstellung von $\log k_5/T$ gegen $1/T$ zeigt gute Linearität (siehe Abb. 3b) und erlaubt die Bestimmung der Aktivierungsenthalpie und der Aktivierungsentropie der Reaktion (6).

Diese Werte sind in Tab. II mit angegeben.

Abb. 2. Graphische Bestimmung der k_5 - und K_{45} -Werte mit Hilfe der Gleichung (10).

Tab. II. Geschwindigkeitskonstanten k_5 , Gleichgewichtskonstanten K_{45} und kinetische Parameter der Reaktion (6).

$t^\circ\text{C}$	60	63	66	70
$k_5 \cdot 10^5, \text{sec}^{-1}$	2,49	3,66	5,35	8,86
$K_{45} \cdot 10^8$	4,84	5,05	5,38	5,61
$\Delta H_5^\ddagger = 29,4 \pm 0,7 \text{ kcal/Mol}; \Delta S_5^\ddagger = 8,5 \pm 1,9 \text{ Cl}$				

Die graphische Darstellung von $\log K_{45}$ gegen $1/T$ (Abb. 3c) ermöglicht die Ermittlung der Enthalpie und der Entropie der Säuredissoziation des Komplexes 4. Aus den Parametern der Gerade erhält man

$$\Delta H_{45} = 3,5 \text{ kcal/Mol und } \Delta S_{45} = 23,0 \text{ Cl.}$$

Unter der Annahme der Konstanz dieser Werte kann man für 25°C den Wert $K_{45} = 2,61 \cdot 10^{-8}$ erhalten. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den aus pH-metrischen Daten berechneten Werten. Aus potentiometrischen Messungen erhielten wir⁵ für 25°C den Wert $K_{45} = 2,40 \cdot 10^{-8}$. Nach Angaben von PALADE und ABLOV⁶ ist K_{45} für dieselbe Temperatur gleich $2,28 \cdot 10^{-8}$.

Abb. 3. Graphische Bestimmung der kinetischen Parameter der Reaktionen (5) (a) und (6) (b) und der thermodynamischen Parameter des Gleichgewichtes zwischen den Komplexformen 4 und 5 (c).

Um ein allgemeines Bild über den Einfluß des pH auf die Aquotisierung der untersuchten Komplexverbindung zu erhalten, haben wir die Aktivierungsenthalpie und -entropie-Werte der Aquotisierung der verschiedenen Komplexformen, ihre Aquotisierungsgeschwindigkeitskonstanten für 50°C und auch ihre Säuredissoziationskonstanten für 50°C in Tab. III zusammengestellt.

Die Änderung der Aktivierungsenthalpie kann man leicht mit Hilfe eines Dissoziationsmechanismus erklären.

Die Co-NO₂-Bindung hat infolge der Bildung einer Co-N- π -Bindung einen deutlichen Doppel-

Tab. III. Vergleich der kinetischen Parameter und der Säuredissoziationskonstanten der verschiedenen Komplexformen.

n	$\Delta H_n^\#, \text{ kcal/Mol}$	$\Delta S_n^\#, \text{ Cl}$	$k_n, \text{ sec}^{-1}$ [50 °C]	$K_n(n+1)$ [50 °C]	Literatur
2	$30,8 \pm 0,5$	$8,5 \pm 1,3$	$7,40 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	[4]
3	—	—	(10^{-8})	(10^{-3})	
4	$32,5 \pm 0,4$	$10,3 \pm 1,4$	$1,27 \cdot 10^{-7}$	$4,17 \cdot 10^{-8}$	} diese Arbeit
5	$29,4 \pm 0,7$	$8,5 \pm 1,9$	$5,90 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-12}$	
6	$27,6 \pm 0,5$	$12,4 \pm 1,3$	$7,14 \cdot 10^{-4}$	—	

„ n “ = die Ordnungszahl der Komplexform.

bindungscharakter. Die Stärke der Co-N-Bindung hängt von der Ladung des Komplexions ab. Je größer die positive (oder je kleiner ist die negative) Ladung des Komplexions ist, desto stärker wird diese Bindung und natürlich auch desto größer die Aktivierungsenthalpie der Aquotisierung. Diese Tatsache erklärt die Reihenfolge $\Delta H_4^\# > \Delta H_5^\# > \Delta H_6^\#$ und führt auch zur Annahme $\Delta H_3^\# > \Delta H_4^\#$.

Aus diesem Grunde kann man annehmen, daß die Geschwindigkeitskonstante k_3 bei 50 °C von der Größenordnung 10^{-8} sec^{-1} sein muß (siehe Tab. III). Obgleich 2 eine größere positive Ladung als die anderen besitzt, beobachtet man einen kleineren Aktivierungsenthalpie-Wert als im Falle von 4. Diese Tatsache kann man durch die Anlagerung eines Protons an die Nitrogruppe erklären, da diese Protonanlagerung die Co-N-Bindung abschwächt. Wenn die Aquotisierung von 1 mit der Reaktion (2)

analog ist, können wir $\Delta H_1^\# > \Delta H_2^\#$ und $k_1 < k_2$ vorhersagen.

Die Aktivierungsentropie-Werte zeigen keine systematische Änderung und man kann keine Folgerungen aus ihren Werten ziehen.

Die in Tab. III angegebenen k_n und $K_{n(n+1)}$ -Werte erlauben uns die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten k_{exp} für 50 °C und für verschiedene pH-Werte zu berechnen. Zu diesem Zweck benutzt man die Gleichung:

$$k_{\text{exp}} = \frac{1}{c} \sum_{n=1}^7 c_n k_n = \sum_{n=1}^7 a_n k_n \quad (12)$$

wobei a_n den Anteil des Komplexes n bedeutet. Im pH-Bereich zwischen 0 und 14 kann man die Konzentration c_1 und c_7 vernachlässigen, d.h. $K_{12} = \infty$ und $K_{67} = 0$ annehmen.

In diesem Falle erhält man für a_n den folgenden Ausdruck:

$$a_n = \frac{[H^+]^{6-n} K_{23} \cdot K_{34} \cdot \dots \cdot K_{(n-1)n}}{[H^+]^4 + K_{23}[H^+]^3 + K_{23}K_{34}[H^+]^2 + K_{23}K_{34}K_{45}[H^+] + K_{23}K_{34}K_{45}K_{56}} \quad (13)$$

Abb. 4. Die Gesamtquotisierungsgeschwindigkeitskonstante (a) und die Fraktion der verschiedenen Komplexformen (b) als Funktion des pH bei 50 °C.

wobei für $n=2$ die Konvention $K_{23} \cdot K_{34} = K_{(n-1)n}$ gilt.

Die Gleichung (12) bzw. (13) und die Konstanten aus Tab. III benützend erhält man die Größen a_n und k_{exp} als Funktion des pH. Die Ergebnisse sind in Abb. 4 graphisch dargestellt.

Der genauere Wert der Konstante k_3 , für welchen 10^{-8} sec^{-1} angenommen wurde, kann das allgemeine Bild nicht wesentlich ändern.

In Abb. 4 sind auch die k_{exp} -Werte, die $k_3 = 0$ entsprechen, punktiert aufgetragen.

Experimenteller Teil

Darstellung des $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$. Der Nichtelektrolyt: $[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})]$ kann durch Kochen einer wäßrigen Lösung der Säure $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ dargestellt werden⁹. Diese Verbindung entsteht mit einer besseren Ausbeute,

wenn die konzentrierte Lösung des Natriumsalzes mit einem kleinen Überschuß von verd. Schwefelsäure erhitzt wird.

41 g (0,1 mol) $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ werden in 250 ml Wasser aufgelöst, mit 25 ml 50-proz. Schwefelsäure behandelt und auf dem Wasserbad 30–45 Min. lang erhitzt. Der Nitro-aquo-Nicht-elektrolyt fällt in Form großer, braunroter Prismen aus. Das Produkt wird abfiltriert, mit eisgekühltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

Analyse: $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2(\text{NO}_2)(\text{H}_2\text{O})$ (Mol.masse ber. 353,2)

Ber. Co 16,69 N 19,83,

Gef. Co 16,56 N 19,77.

Kinetische Messungen: Die Proben der Komplexverbindung wurden in der vorgewärmten Pufferlösung aufgelöst und die so erhaltene ungefähr 10^{-3} M Lösung in einem Ultrathermostat mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01^\circ\text{C}$ auf der Arbeitstemperatur gehalten. Die Kinetik der Solvolyse wurde durch Messung der Konzentration der freigewordenen NO_2^- -Ionen verfolgt. Die herausgenommenen Proben wurden eisgekühlt und der NO_2^- -Gehalt auf bekannte Weise mit Sulfanilsäure und α -Naphthylamin in einen Diazofarbstoff in 2–3-proz. Perchlorsäure-Lösung überführt¹⁰. Die kolorimetrischen Messungen wurden in Borax-Pufferlösung bei 420 nm ausgeführt¹¹ und für die Bestimmung der Konzentration eine Eichkurve benutzt.

¹ A. NAKAHARA, Bull. Chem. Soc. Japan **28**, 473 [1955].

² R. BLINČ und D. HADZI, J. Chem. Soc. **1958**, 4536; Spectrochim. Acta **16**, 853 [1960].

³ J. ZSAKÓ, Z. FINTA und Cs. VÁRHELYI, Studia Univ. Babeş-Bolyai Chem. **14**, (2), 145 [1969].

⁴ J. ZSAKÓ, Z. FINTA und Cs. VÁRHELYI, Proc. 3rd Symposium Coord. Chem. Debrecen, **Band I**, Seite 333, Hungary 1970.

⁵ J. ZSAKÓ, F. FINTA und Cs. VÁRHELYI, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 2887 [1972].

⁶ A. PALADE und A. V. ABLOV, Zhur. neorgan. Khim. **10**, 1698 [1970].

⁷ L. MEITES, "Handbook of Analytical Chemistry", S. 11. McGraw-Hill Book Comp. Inc. New York-Toronto-London, 1963.

⁸ J. ZSAKÓ, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chem. **5**, (1), 13 (1960).

⁹ L. A. TSCHUGAEFF, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2226 [1908].

¹⁰ P. GRIESS, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 428 [1879]; L. ILOSVAY, Bull. Soc. Chim. France **2**, 347 [1889].

¹¹ K. A. PILKINGTON und P. J. STAPLES, J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 1029 [1967].