

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИСКО СЛЕДЕЊЕ НА ТЕКОТ НА
РЕАКЦИЈАТА МЕЃУ ПАЛАДИУМ АЦЕТАТ И АМОНИУМ
АЦЕТАТ ВО ГЛАЦИЈАЛНА ОЦЕТНА КИСЕЛИНА**

Л. Шоптрајанова и Т. Годоровски

Хемиски факултет, Универзитет „Кирил и Методиј“, Скопје

ИЗВОД

Во реакциониот систем паладиум ацетат-амониум ацетат-глицилна оцетна киселина ов кој што се воспоставуваат следниве рамнотежи:



и



следена е, на различни бранови должини, промената на апсорбацијата со текот на времето. Резултатите што се добиени се во согласност со постоењето на консекутивните реакции во кои димерниот $(\text{NH}_4)_2 [\text{Pd}_2 (\text{OAc})_6]$ се јавува како дефиниран интермедијарен продукт.

УВОД

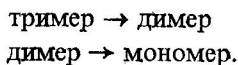
Во нашите поранешни изучувања /1, 2/, применувајќи ги притоа методите на ултравиолетовата и видливата спектрофотометрија и методите на електрофореза на хартија, беше покажано дека реакцијата помеѓу паладиум ацетат и амониум ацетат, во средина на глицилна оцетна киселина и при променлив молски однос на реактантите (од 1 : 10 до 1 : 1000 за односот Pd (II): ацетат), може да биде претставена следниве реакциони равенки:



и



односно, шематски:



По таков начин, реакцијата прилега на оние помеѓу паладиум ацетат, од една страна, и натриум, односно литиум ацетат, од друга, реакции што ги изучиле Radney и Henry [3]. Одирањето на реакцијата за која станува збор во оваа работа, зависи од молскиот однос на реактантите, односно од нивната концентрација во реакциониот систем, како и од времето изминато од нивното смесување [1, 2]. Овој факт ја постави и целта на нашата работа — да се проследи, на определени бранови должини, промената на апсорбацијата на системот во определени временски интервали од смесувањето на реактантите.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Приготвени се повеќе серии на раствори во кои концентрацијата на паладиумот(II) е одржувана константна, а онаа на амониум ацетатот постепено е варирана, така што молскиот однос Pd(II) : ацетат во рамките на сериите се движеше од 1 : 10 до 1 : 1000. Кај сите раствори, во определени временски интервали, до истекот на 94 часа од приготвувањето, мерени се апсорбациите на следиве бранови должини: 328, 365, 380 и 410 nm. Брановите должини се избирани така за да одговараат на максимумите во апсорпционите спектри на одделните присутни молекулски видови или да се наоѓаат во близината на овие максимуми [1, 2]. Мерењата се вршени на температура од 297 K.

Работено е на спектрофотометар BECKMAN DU-2, со волф-фрамова (за видливата) и водородна ламба (за ултравиолетовата област).

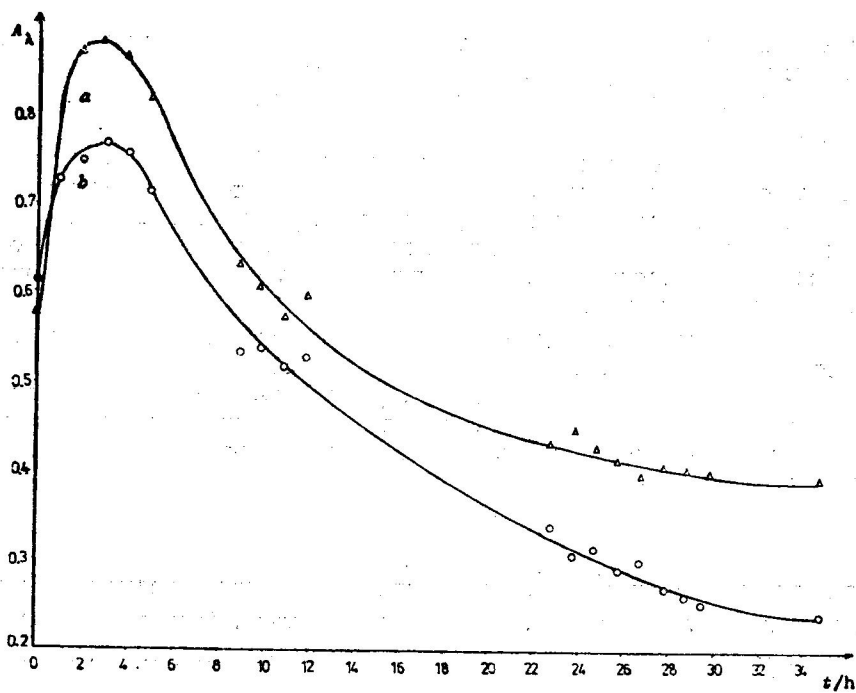
РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Резултатите од мерењата во реакциониот систем, во кој концентрацијата на паладиумот беше $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, а онаа на амониум ацетатот $2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (молски однос 1 : 1000), се прикажани во Табела I и на Сл. 1 и Сл. 2. Слични криви се добиени и за сите други раствори.

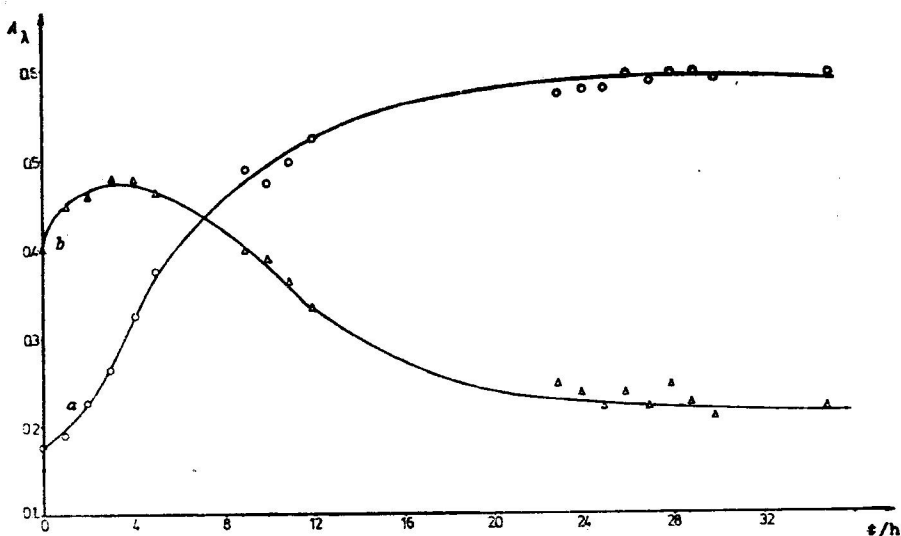
Како што се гледа, на брановите должини од 365 nm (максимум во ултравиолетовиот спектар на димерот), на 380 nm (нешто под максимумот во спектарот на тримерот) и на 410 nm (нешто над максимумот во UV спектарот на тримерот), кривите имаат максимум при $t \approx 3 \text{ h}$, а потоа се стремат кон вредности за апсорбацијата блиски до

Табела I. Вредности за апсорбанциите на реакционен систем со молски однос Pd(II): NH OAc=1:1000

време h	A_{410}	A_{380}	A_{365}	A_{328}
0	0,400	0,615	0,585	0,180
1	0,450	0,730	0,820	0,185
2	0,460	0,750	0,875	0,220
3	0,480	0,770	0,885	0,265
4	0,480	0,762	0,870	0,325
5	0,465	0,715	0,825	0,375
9	0,400	0,535	0,635	0,490
10	0,390	0,540	0,610	0,475
11	0,365	0,520	0,575	0,500
12	0,335	0,530	0,600	0,525
23	0,250	0,340	0,440	0,575
24	0,240	0,305	0,450	0,580
25	0,225	0,315	0,430	0,585
26	0,240	0,290	0,415	0,600
27	0,225	0,300	0,400	0,590
28	0,250	0,270	0,410	0,600
29	0,230	0,310	0,405	0,600
30	0,215	0,250	0,400	0,605
35	0,235	0,240	0,395	0,600
47	0,220	0,230	0,380	0,600
50	0,210	0,215	0,370	0,600
94	0,205	0,190	0,320	0,600



Сл. 1. Криви апсорбација-време за бранови должини од 365 nm (а) и 380 nm (б)



Сл. 2. — Криви апсорбација-време за бранови должини од 328 nm (a) и 410 nm (b)

нула. Наспроти тоа, при бранова должина од 328 nm (на која се јавува максимум во спектарот на мономерот) кривата $A-t$ има S-облик и јасно изразено плато со почеток на оклоу 28 часа од приготвувањето на растворот.

Обликот на кривите $A-t$ прикажани на Сл. 1 и Сл. 2 е очекуван за кинетичките криви на консекутивните реакции. Оние со максимум одговараат на кривите за меѓупродуктот на реакцијата, а онаа со S-облик — за конечниот продукт на ваквите реакции. Недостига, како што може да се види, кривата што би го претставувала монотоното опаѓање на концентрацијата на појдовната компонента (тримерот).

Последниов факт, донкаде неочекуван, може да се објасни ако се имаат предвид карактеристиките на системот. Како што, имено, лесно е да се види, апсорбцијата на раствор како нашите, ќе зависи, во согласност со Веег-оиот закон, од концентрациите и моларните, апсорпциони коефициенти на сите молекулски видови присутни во системот:

$$A = d \sum \epsilon_i c_i$$

односно, ако сметаме дека само тримерот, димерот и мономерот се способни за апсорпција на светлината на дадена бранова должина (амониум ацетатот нема апсорпциони ленти во испитуваната област),

$$A = d(\epsilon_T c_T + \epsilon_D c_D + \epsilon_M c_M)$$

каде што d е дебелината на слојот (киветата), а ϵ_T , ϵ_D и ϵ_M односно c_T , c_D и c_M соодветно, се моларните апсорпциони коефициенти и концентрациите на тримерот, димерот и мономерот. Од нашите претходни испитувања /1, 2/, пак, беше очигледно дека на ниедна бранова должина моларните апсорпциони коефициенти не се такви за да можат претходните изрази да се сведат, барем приближно, на израз од типот

$$A = d \epsilon_i c_i$$

кој би овозможил мерењето на апсорбанцијата да служи како мерка за определување на концентрацијата на само *еден* од учесниците во реакцијата. Таков е, меѓу другото, случајот и со сите бранови должини во близината на максимумот во апсорпциониот спектар на тримерот, па дури и со $\lambda = 410 \text{ nm}$ која е *над* максимумот во спектарот на тримерот, а значително над оној за димерот. Сепак, фактот дека кривата ниту на оваа бранова должина не опаѓа монотонно, онака како што тримерот ја смалува својата концентрација, покажува дека и тука уделот на димерот во вкупната апсорбанција не може да се смета за незначителен.

Според тоа, за поквантитативен третман (на пример, за обид да се определат константите на брзината) спектрофотометријата не претставува погодна метода и мора да се бараат други, поселективни методи.

Од друга пак страна, и покрај наведените ограничувања, нашите мерења овозможуваат да се направат некои важни, макар и само квалитативни, заклучоци.

Пред сè, појавата на максимуми на три од кривите што се прикажани на Сл. 1 и Сл. 2, укажува дека концентрацијата на димерот во реакциониот систем ја достигнува својата максимална вредност околу 3 часа по смешувањето на реактантите, за да, потоа, почне да опаѓа заради неговото претворање во мономер.

Појавата, пак, на јасно изразено плато на кривата за $\lambda = 328 \text{ nm}$ (Сл. 2) недвосмислено покажува дека формирањето на мономерот е завршено околу 28 часа од приготвувањето на растворот.

Целноста на експерименталните резултати, инаку, овозможува да се заклучи дека во испитуваниот случај се работи за *консекутивни* реакции во кои димерот се јавува како *дефиниран интермедијарен продукт*. При тоа, не треба да се смета дека механизмот е токму онаков каков што би можело да имплицираат реакционите равенки дадени на почетокот. Всушност, ниту првата, ниту втората не можат да опишуваат *елементарни* реакции, туку такви чиј што механизам мора да биде сложен, со постоење, најверојатно, на повеќе консекутивни степени.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Вајганд, Л. Шоптрајанова, *IV советско сајчење на хемичаријте и технолозијте, III собир „Наука — Сјојансјво“*, Секција хемија и технолојија, стр. 28, Скопје, 1974.
2. Л. Шоптрајанова, *Magistarski rad*, Prirodno matematički fakultet, Beograd, 1975.
3. R. N. Pandey, P. M. Henry, *Can J. Chem.*, **52** (1974) 1241.

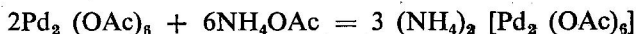
**SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF THE REACTION BETWEEN
PALLADIUM ACETATE AND AMMONIUM ACETATE IN GLACIAL
ACETIC ACID**

L. Šoptrajanova and T. Todorovski

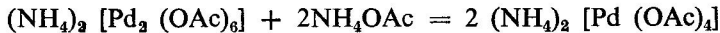
Hemiski fakultet, Univerzitet „Kiril i Metodij“, Skopje

S U M M A R Y

In the reaction system palladium acetate — ammonium acetate — glacial acetic acid in which the following equilibria are established:



and



the changes in the absorbance with time have been followed at various wavelengths. The results are in agreement with the existence of consecutive reactions in which the dimeric $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}_2(\text{OAc})_6]$ is a well-defined intermediate.