

PŮVODNÉ OZNÁMENIA

Chlorátokomplexy mednaté a kobaltnaté v acetóne

L. MACÁŠKOVÁ, J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Na základe spektrofotometrického štúdia acetónových roztokov práca sa zapodieva vznikom, zložením a relatívnou stálosťou chlorátomednatých a chlorátokobaltnatých komplexov v acetóne.

Cieľom tejto práce je podať prvé informácie o vzniku, zložení a relatívnej stálosti mednatých komplexov s chlorečnanovými skupinami ako ligandmi v acetónových roztokoch. Záujem o uvedenú problematiku bol vyvolaný tým, že dosiaľ je málo údajov o existencii takýchto komplexov, ako aj tým, že sa v acetóne dokázal vznik nitrátokomplexov a perchlorátokomplexov mednatých [1—3]. V práci [4] sa autori zaoberajú otázkou vzniku mednatých komplexov s chlorečnanovými skupinami ako ligandmi vo vodných roztokoch, vychádzajúc z údajov o rozpustnosti hydroxidochlorečnanov mednatých vo vodných roztokoch chloristanu a chlorečnanu sodného. V staršej práci [5] sa uvádzajú údaje o existencii komplexu CuClO_3^+ vo vodných roztokoch.

Experimentálna časť

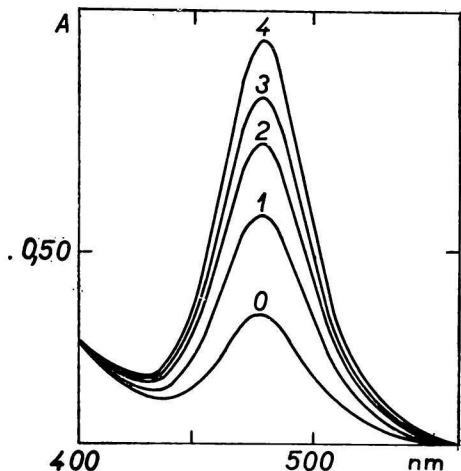
Chemikálie a prístroje

Použili sa tieto východiskové látky: NaClO_3 čistý, niekoľkonásobne prekryštalizovaný z vodného roztoku; CuCl_2 , pripravený tepelnou dehydratáciou $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p. a. v atmosfére chlorovodíka; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p. a.; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ p. a.; CoCl_2 , pripravený z $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a. tepelnou dehydratáciou v atmosfére chlorovodíka; $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pripravený z $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ a $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p. a., kryštalizovaný a sušený vo vákuovom exsikatore nad kyslíčnikom fosforečným [6, 7]; acetón, čistený manganistanom draselným, predestilovaný, sušený prežihánym chloridom vápenatým a rektifikovaný [8, 9].

Med v používaných látkach sa stanovovala elektrolyticky. Na stanovenie chlorečnanov sa ukázala vhodná ich redukcia na chloridy a titrácia podľa metodiky N. A. Tananajeva a M. S. Voščinskej [10]. Absorpčné spektrá roztokov sa merali na spektrálnom fotometri SF-10 sovietskej výroby. S ohľadom na nízku rozpustnosť chlorečnanu sodného v acetóne sa pri spektrálne fotometrickom štúdiu sústav pracovalo s pomerne zriedenými roztokmi.

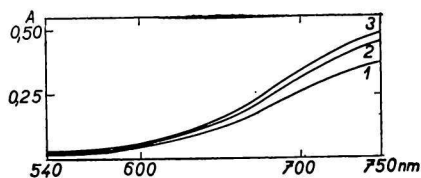
Merali sa izomolárne série roztokov: CuCl_2 — NaClO_3 —acetón, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — NaClO_3 —acetón a monovariantné sústavy CuCl_2 — NaClO_3 —acetón, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — NaClO_3 —acetón a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — NaClO_3 —acetón. Všetky roztoky sa merali ihneď po príprave.

Na obr. 1 zreteľne vidieť, že chlorečnan sodný výrazne vplýva na zmenu svetelnej absorpcie roztoku CuCl_2 v acetóne, najmä v oblasti absorpčného pásu s maximom pri 475 nm. Charakter absorpčnej krivky sa pridávaním chlorečnanu síce v podstate nemení, ale intenzita svetelnej absorpcie sa výrazne zvyšuje. Chlorečnan sodný v tejto oblasti spektra svetlo neabsorbuje. Grafické vyjadrenie závislosti absorpcie od zloženia mono-variantných roztokov (obr. 2) dáva krivku, na ktorej nie je nijaký zreteľný zlom.



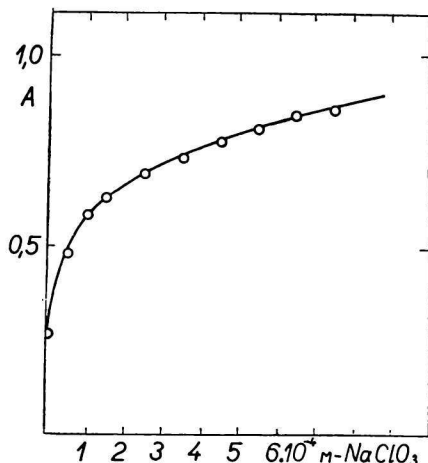
Obr. 1. Zmena svetelnej absorpcie roztokov $\text{CuCl}_2 - \text{NaClO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ o konštantnej koncentrácii CuCl_2 $3 \cdot 10^{-4}$ M a meniacej sa koncentrácii NaClO_3 .

0. bez NaClO_3 ; 1. $1,5 \cdot 10^{-4}$ M - NaClO_3 ;
2. $4,5 \cdot 10^{-4}$ M - NaClO_3 ; 3. $1,35 \cdot 10^{-3}$ M - NaClO_3 ; 4. $2,25 \cdot 10^{-3}$ M - NaClO_3 . Merané v 5 cm kyvete.



Pri porovnaní absorpčných kriviek sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{acetón}$ a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3 - \text{acetón}$ o rovnakej koncentrácii dusičnanu meďnatého sa nezistil nijaký vplyv chlorečnanu sodného na svetelnú absorpciu acetónového roztoku dusičnanu meďnatého vo viditeľnej oblasti spektra.

V sústavách o konštantnej koncentrácii chloristanu meďnatého a premennej koncentrácii chlorečnanu sodného sme zistili vplyv NaClO_3 na zvýšenie svetelnej absorpcie týchto roztokov (obr. 3).



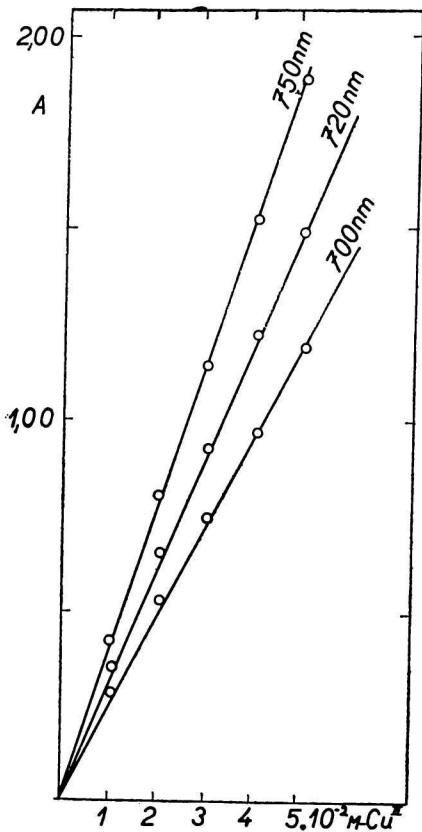
Obr. 2. Závislosť absorpcie roztokov $\text{CuCl}_2 - \text{NaClO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ od koncentrácie chlorečnanu sodného $\text{CuCl}_2 = \text{const} = 0,0003$ M. Merané pri 475 nm v 5 cm kyvete.

Obr. 3. Absorpčné krivky sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

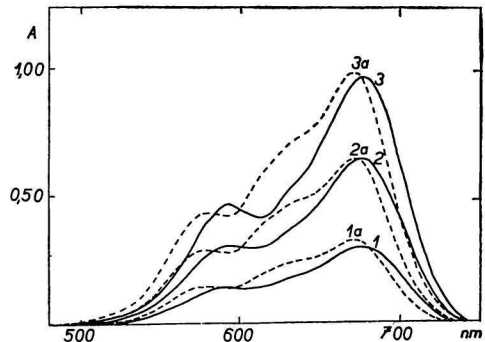
1. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ M;
2. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ M;
 $\text{NaClO}_3 = 9 \cdot 10^{-4}$ M; 3. $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 4,5 \cdot 10^{-3}$ M a $\text{NaClO}_3 = 2,55 \cdot 10^{-3}$ M. Merané v 5 cm kyvete.

Za účelom verifikácie platnosti Beerovho zákona pre roztoky chlorečnanu mednatého v acetóne sa zmerali absorpčné spektrá v koncentračnom rozmedzí 0,01 – 0,05 M. Charakter absorpčnej krivky sa so zmenou koncentrácie nemení. Na obr. 4 vidieť, že závislosť absorbancie od koncentrácie je lineárna.

Pri pridávaní chlorečnanu sodného do acetónového roztoku chlorečnanu mednatého sme pozorovali slabý pokles absorbancie bez zmeny tvaru absorpčnej krivky v meranej oblasti spektra.



Obr. 4. Platnosť Beerovho zákona v sústave $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Merané v 1 cm kyvete.



Obr. 5. Absorpčné krivky roztokov sústavy $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a sústavy $\text{CoCl}_2 - \text{NaClO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

- 1a) $5 \cdot 10^{-4}$ M- CoCl_2 ; 1. $5 \cdot 10^{-4}$ M- CoCl_2 a 3. 10^{-4} M- NaClO_3 ;
 2a) 1. 10^{-3} M- CoCl_2 ; 2. 1.
 3a) $1,5 \cdot 10^{-3}$ M- CoCl_2 ; 3. 1,5.
 1. 10^{-3} M- CoCl_2 a 1,2. 10^{-3} M- NaClO_3 .
 Merané v 2 cm kyvete.

Pokusy zamerané na sledovanie vstupu chlorečnanovej skupiny do vnútornej sféry kobaltných komplexov v sústavách $\text{CoCl}_2 - \text{NaClO}_3 - \text{acetón}$ mali ukázať, či sa vstup chlorečnanovej skupiny do vnútornej sféry bude prejavovať analogicky ako vstup chlorečnanovej a dusičnanovej skupiny [3].

Ak sa do acetónového roztoku chloridu kobaltnatého pridá acetónový roztok chlorečnanu sodného, výrazne sa zmení tvar absorpčnej krivky. Sústava $\text{CoCl}_2 - \text{NaClO}_3 - \text{acetón}$ má v porovnaní so sústavou $\text{CoCl}_2 - \text{acetón}$ nový absorpčný pás s maximom pri 592 nm (obr. 5). Prítomnosť chlorečnanu sodného spôsobuje posun maxim absorbancií pri jednotlivých vlnových dĺžkach.

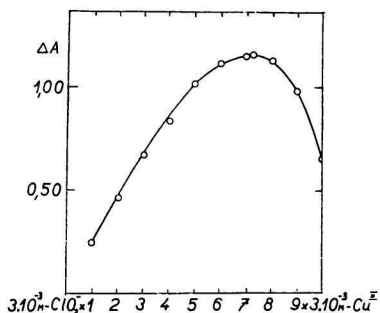
Diskusia

Na krivke vyjadrujúcej závislosť absorbancie od zloženia série izomolárnych roztokov $\text{CuCl}_2\text{—NaClO}_3\text{—acetón}$ (obr. 6) vzniká nevýrazné maximum pri pomere $[\text{Cu}^{II}] [\text{ClO}_3^-] \approx 2$, čo dovoľuje vysloviť predpoklad, že vznikajú viacjadrové komplexy medi, v ktorých chlorečnanová skupina vystupuje ako mostík. Ide teda o komplexy podobného charakteru, aké sa pozorovali pri vstupe dusičnanej [1, 2] a chloristanovej [3] skupiny do vnútornej sféry mednatých komplexov v acetóne. Už z tvaru krivky možno usúdiť, že ide o komplexy, ktoré nie sú obzvlášť stále.

Obr. 6. Závislosť absorbancie od zloženia izomolárnych roztokov sústavy $\text{CuCl}_2\text{—NaClO}_3\text{—CH}_2\text{·CO·CH}_3$.

Merané v 1 cm kyvete.

ΔA = rozdiel extinkcie roztoku s NaClO_3 a bez NaClO_3 .



Z tvaru kriviek závislosti absorbancie od zloženia roztoku $\text{CuCl}_2\text{—NaClO}_3\text{—acetón}$ v prípade monovariantných sústav ($[\text{CuCl}_2] = \text{const}$) nemožno jednoznačne zistiť, aký je pomer $\text{Cu}^{II} \text{ClO}_3^-$ vo vznikajúcich komplexoch. Monotónne stúpanie krivky ukazuje na malú stálosť komplexov.

Keďže výsledky merania série izomolárnych roztokov sústavy $\text{CuCl}_2\text{—NaClO}_3\text{—acetón}$ nasvedčovali tomu, že chlorečnanová skupina vstupuje do vnútornej sféry mednatého komplexu, pre podrobnejšie vysvetlenie tohto pozorovania sme preskúmali ďalšie dve sústavy, z ktorých v jednej bola dusičnanová skupina, ktorá sa v acetónových roztokoch chová ako ligand tvoriaci relatívne stále komplexy [1, 2], kým v druhej sústave bola chloristanová skupina, ktorá sa aj v acetóne chová ako menej typický ligand [3]. Meraním spektier sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O—NaClO}_3\text{—acetón}$ sa zistilo, že prídanie chlorečnanu sodného do roztoku dusičnanu mednatého nespôsobuje zmenu svetelnej absorpcie, čo svedčí o menšej schopnosti chlorečnanovej skupiny v pomere k dusičnanej vstupovať do vnútornej sféry mednatých komplexov.

Ako však vidieť na obr. 3, svetelná absorpcia roztokov chloristanu mednatého pri pridávaní chlorečnanu sodného sa veľmi slabo zvyšuje, čo zasa môže znamenať, že chlorečnanová skupina vystupuje v tejto sústave ako ligand a pravdepodobne javí väčšiu tendenciu vstupovať do vnútornej sféry mednatých komplexov než chloristanová skupina.

Zaujímavé výsledky poskytuje sledovanie zmeny svetelnej absorpcie v roztokoch $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaClO}_3 - \text{acetón}$. Ako sme uviedli, pri pridávaní chlorečnanu sodného do acetónového roztoku chlorečnanu mednatého intenzita svetelnej absorpcie klesá bez toho, že by sa menil tvar absorpčnej krivky v meranej viditeľnej časti spektra. Súvisí to pravdepodobne s tým, že vznikajú chlorátomednaté komplexy s takou symetriou komplexov, ktoré majú nižšiu mólovú absorptivitu než komplexy v samotnej sústave $\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{acetón}$.

Zaujímavé je aj zistenie, že sa pozorovala analógia so sústavami $\text{CoCl}_2 - \text{LiNO}_3 - \text{acetón}$ a $\text{CoCl}_2 - \text{NaClO}_4 - \text{acetón}$ [3]. Aj v sústavách $\text{CoCl}_2 - \text{NaClO}_3 - \text{acetón}$ sa totiž vstup skupiny ClO_3^- do vnútornej sféry kovalentných komplexov prejaví nielen na intenzite svetelnej absorpcie pri jednotlivých vlnových dĺžkach, ale aj na celkovom tvare absorpčných kriviek (obr. 5). Podľa všetkého malo by to svedčiť o tom, že vznikajú komplexy s heterogénnou koordinačnou sférou, obsahujúcou ako ligandy atómy chlóru aj chlorečnanové skupiny.

ХЛОРАТО КОМПЛЕКСЫ Cu^{II} И Co^{II} В АЦЕТОНЕ

Л. Мацашкова, Я. Гажо

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Спектрофотометрическим исследованием ацетонных растворов установили образование хлорато комплексов двухвалентных меди и кобальта. В случае комплексов двухвалентных меди и кобальта образуются гетерогенные хлорохлорато комплексы. При образовании хлорато комплексов двухвалентной меди в системе $\text{CuCl}_2 - \text{NaClO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ не происходит изменения вида кривой поглощения растворов в видимой части спектра после прибавления NaClO_3 в ацетонный раствор CuCl_2 , а наблюдается только сильное увеличение светопоглощения. Этот факт объясняется замещением молекул ацетона, связанных в качестве лигандов с Cu^{II} хлоратными лигандами, которые также, как и ацетон, связаны с Cu^{II} через кислород. Предполагается, что установленный состав комплексов соответствует многоядерным комплексам с хлорато-группами в качестве мостиков. В случае образования хлорохлорато комплексов двухвалентного кобальта происходит изменение вида кривой поглощения по сравнению с кривой поглощения хлоро комплексов кобальта в ацетоне. Образование хлорохлорато комплексов кобальта сопровождается появлением новой полосы поглощения с максимумом в области 592 нм и сдвигом полосы поглощения хлоро комплексов двухвалентного кобальта в ацетоне при ~ 662 нм в сторону больших длин волн.

CHLORATOKOMPLEXE VON Cu^{II} UND Co^{II} IN AZETON

L. Macášková, J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Bei der spektrophotometrischen Studie von Lösungen in Azeton wurde die Bildung von Chloratokupfer(II)- und Chloratokobalt(II)-komplexen beobachtet. Im Falle der Kupfer(II)- und Kobalt(II)-komplexe handelt es sich auch um heterogene Chlorochloratokomplexe. Die Bildung von Chlorochloratokomplexen im System $\text{CuCl}_2\text{—NaClO}_3\text{—CH}_3\text{.CO.}$.CH_3 ist beim Zusatz von NaClO_3 in die Azetonlösung von CuCl_2 nicht mit einer Änderung des Charakters der Absorptionskurve im sichtbarem Spektrum verbunden. Es erfolgt nur eine Erhöhung der Absorptionsintensität. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, daß hier eine Substitution der Azetonmoleküle, — die als Ligande an das Cu^{II} gebunden sind — durch die Chloratoligande erfolgt. Letzteren sind ähnlich wie die Azetonliganden durch die Sauerstoffatome an das Cu^{II} gebunden. Die gefundene Zusammensetzung der Komplexe entspricht mehrkernigen Komplexen, bei welchen Chloratokomplexe die Brücken bilden. Im Falle der Bildung von Chlorochloratokobaltkomplexen konnte im Vergleich mit den Chlorokobaltkomplexen in Azeton eine Änderung im Charakter der Absorptionskurve beobachtet werden. Im Spektrum der Chlorochloratokobaltkomplexe wurde ein neues Absorptionsband mit dem Maximum in der Umgebung von 592 nm gefunden, weiters eine Verschiebung des Absorptionsbandes der Chlorokobaltkomplexe in Azeton bei ~ 662 nm in Richtung höherer Wellenlängen.

Preložil V Jesenák

LITERATÚRA

1. Gažo J., *Chem. zvesti* **16**, 439 (1962).
2. Gažo J., *Chem. zvesti* **17**, 717 (1963).
3. Gažo J., *Theory and Structure of Complex Compounds*, 479. Pergamon Press, Wydawnictwo naukowo-techniczne, Warszawa 1964.
4. Lumme P., Lumme H., *Suomen Kemistilehti* **36 B**, 176 (1963).
5. Günther—Schulze A., *Z. Elektrochem.* **28**, 89 (1922); *Gmelins Handbuch*, Kupfer, Teil B, 334.
6. Wächter A., *J. prakt. Chem.* **30**, 321 (1843); *Gmelins Handbuch*, Kupfer, Teil B, 332.
7. Amiel J., *Compt. rend.* **198**, 1033 (1934); *Gmelins Handbuch*, Kupfer, Teil B, 332.
8. Weissberger A., Proskauer E. S., Ridick J. A., Toops E. E., *Organic Solvents*, 379. Interscience Publishers, New York—London 1955.
9. Barteccki A., Chmielowska M., Jeżowska-Trzebiatowska B., *Przemysł Chem.* **39**, 210, 215 (1960).
10. Tananajev N. A., Voščinskaja M. S., *Ž. prakt. chim.* **9**, 545 (1937).

Do redakcie došlo 29. 3. 1965

Adresa autorov:

From. chem. Ľubov Macášková, doc. inž. Ján Gažo, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.