

OSMOMETRICKÁ STUDIE KOMPLEXNÍCH KYANIDŮ A CHLORIDŮ

PAVEL WEIDENTHALER

Vojenská technická akademie v Brně

B. Stehlík zjistil [1] při osmometrickém měření kyslíkatých aniontů, že při rozpouštění příslušných solí dochází k porušení původního symetrického rozložení elektronové hustoty v aniontu, jež byla zjištěna v krystalu. Počet míst, kde dochází v aniontu ke vzrůstu elektronové hustoty vlivem elektrostatické přitažlivosti H-iontu vody, souhlasí s počtem dvojných vazeb klasického vzorce. Osmometricky tak bylo dokázáno, že vazby kyslíků s ústředním atomem se v roztoku mezi sebou liší. Úkolem této práce bylo zjistit, zda k podobnému zjevu dochází i u acidokomplexních aniontů.

Roentgenometrickým [2, 3, 4] i neutronografickým měřením [8], dále měřením magnetické susceptibility [5] i dipólmomentu [6, 7] bylo dokázáno, že v krystalickém stavu jsou v komplexních aniontech všechny vazby mezi ústředním atomem a koordinovanými anionty rovnocenné. Tuto skutečnost obsahuje i klasická Wernerova koordinační teorie. V dosažitelných pracích byla vždy studována struktura komplexů v *krystalickém* stavu. Autoři si nevytyčovali otázku, zda a jak se jejich struktura mění ve vodě. Lze očekávat, že i zde, obdobně jako tomu bylo u kyslíkatých aniontů, nastanou změny ve struktuře, způsobené změnou prostředí.

Výsledky měření

Aby se rozhodlo, zda a jak se mění původně symetrická struktura acidokomplexů rozpouštěním ve vodě, byla měřena rákosová čísla některých typických sloučenin. Rákosová čísla byla měřena diferenciální metodou, takže čísla, uvedená v tab. I, udávají počet molekul metanolu, isopropanolu a butanolu, připadající pouze na komplexní anion.

K vysvětlení naměřených rákosových čísel je třeba nalézt určitou zákonitost, kterou můžeme pro kyanidy odvodit rozborem rákosových čísel prvních tří komplexů:

Rákosové číslo není dáno jenom počtem CN-skupin; pak by totiž čísla ferri- i ferrokyanidu musela být stejná. Není však také dáno pouhým mocenstvím aniontu — jednou s mocenstvím klesá (u ferro- oproti ferrikyanidu), podruhé stoupá (u ferri- a ferro- oproti argentikyanidu).

Tabulka 1

anion	rákosové číslo pro			počet addičních center	počet mol. alkoholu na 1 add. centrum
	metanol	isopropanol	butanol		
Fe (CN) ₆ ^{'''}			9	3	3
Fe (CN) ₆ ^{''''}			6	2	3
Ag (CN) ₂ ^{''}			3	1	3
Ni (CN) ₄ ^{''}	2		2	2	1
Co (CN) ₆ ^{'''}		3		3	1
Pt Cl ₆ ^{''}			6	6	1
Te Cl ₆ ^{''}	6			6	1
HF ₂ [']			2	2	1
CN [']			0	0	0
Cl [']			0	0	0

V předběžném měření bylo zjištěno, že rákosové číslo kyanidového *iontu* je pro butanol rovno nule. Z účasti na tvorbě molekulové sloučeniny musí být tedy v komplexním kyanidu vyloučeno tolik CN-skupin, kolik je jich možno považovat za podobné CN-iontům, to jest tolik, kolik má anion záporných nábojů. Počet zbývajících CN-skupin je v prvních třech komplexech roven 3, 2, 1, tedy tolika, kolikamocný je ústřední atom. Dělíme-li těmito čísly příslušná rákosová čísla, docházíme ke shodnému počtu tří molekul butanolu na jedno addiční centrum, na jednu nenabitou CN-skupinu.

Použijeme-li této zásady (rovnosti mocenství ústředního atomu a počtu addičních center) pro výklad rákosových čísel ostatních kyanidů, dojdeme k počtu addičních center, uvedených v tab. 1. U komplexních kyanidů dochází tedy v roztoku k rozlišení původně stejných CN-skupin ve dva druhy: na CN-skupiny, na jejichž dusík se přes vodu váží tři molekuly butanolu (nebo jiný počet molekul ostatních alkoholů), a na CN-skupiny, které se tvorby addičních sloučenin nezúčastní. Voda, jako polární rozpustidlo, porušuje původní rovnocennost vazeb mezi ústředním atomem a koordinovanými CN-skupinami a vytváří určitý počet addičních center, rovný mocenství ústředního atomu.

Zcela jinak je tomu u komplexních chloridů a kyselého fluoridu amonného, kde bylo nalezeno tolik addičních center, kolik je v aniontu atomů chloru nebo fluoru. K výkladu jejich rákosových čísel už nelze použít dříve odvozené

zásady, která by vyžadovala u PtCl_6^{2-} a u TeCl_6^{2-} čtyři a u HF_2^- jedno addiční centrum. Měření ukazuje, že zde nedochází ve vodním roztoku k porušení rovnocennosti vazeb Pt—Cl, Te—Cl nebo H—F, zjištěné v krystalu. Důvod odlišného chování chloridů a fluoridů bude vysvětlen později.

Diskuse

Podle Jacimirského [10], Grinberga [5], Landaua a Lifšice [11] a Syrkina a Djatkiny [12] je v acidokomplexech vazba mezi ústředním atomem a koordinovanou skupinou (zde CN^- , Cl^- a F^-) vazbou kovalentního typu, vytvořenou párováním elektronů s antiparalelními spiny. Jinak je tomu u komplexů, kde jsou koordinovány neutrální molekuly (H_2O , NH_3), které do této práce nebyly zahrnuty. Podle uvedených autorů se tvorby těchto vazeb účastní u komplexů s koordinačním číslem 6 2 elektrony d , 1 elektron s a 3 elektrony p . U komplexů s koordinačním číslem 4 pak 1 elektron d , 1 s a dva p . Tyto elektrony vytvářejí 6 nebo 4 *rovnocenných*, tak zvaných hybridních vazeb, namířených k vrcholům oktaedru nebo čtverce.

Pro rovnocennost vazeb v komplexu svědčí i měření magnetické susceptibility [5, 12], která současně dokazují, že vazba mezi ústředním atomem a koordinovanou skupinou je vazba chemická. Nejde tedy o vzájemné působení dipólu koordinované skupiny s dipólem, indukovaným v centrálním iontu.

Rovněž i nulová hodnota dipólmomentu krystalického $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ukazuje na symetrické rozdělení náboje v aniontu [7].

Čím je způsobeno porušení symetrického rozložení náboje v aniontu ve vodním roztoku, zjištěné osmometricky? Co je příčinou odlišného chování komplexních chloridů a HF_2^- ?

Odpověď na tyto otázky je třeba hledat v různé schopnosti různě vázaných CN, Cl, F vytvářet molekulové sloučeniny, indikované rákosovou blanou. Ionty CN^- , jak bylo zjištěno v předběžné práci, a ionty Cl^- a F^- , jak našel Stehlik [13], nevytvářejí molekulové sloučeniny. Jinak se však chová na příklad chlor, vázaný *kovalentně* na uhlík v kyselině chloroctové, kde je schopen poutat určitý počet molekul alkoholu [14]. Obdobné chování možno očekávat i u CN.

Odlišné chování těchto různě vázaných aniontů je možno vysvětlit vzrůstem jejich polarisovatelnosti, zúčastní-li se kovalentní vazby, oproti její hodnotě u aniontů volných [5, 12]. Volné anionty jsou málo polarisovatelné, molekula vody v nich může indukovat jen malý dipól, jehož vzájemné působení s dipólem vody nepostačuje k vytvoření addiční sloučeniny. Zůstává otevřenou otázkou, proč přesto CN nevytváří molekulové sloučeniny, když má určitý vlastní dipól. Zúčastní-li se CN-skupina kovalentní vazby, její polarisovatelnost vzroste natolik, že silové působení obou dipolů je pravděpodobně ke tvor-

bě molekulové sloučeniny dostatečné. V krystalu je polarisovatelnost všech koordinovaných skupin stejná, vzhledem k symetrickému rozdělení náboje aniontu a k rovnocennosti všech vazeb. V roztoku však dojde k porušení této symetrie na tolika místech aniontu, kolik umožňuje jeho náboj. CN-skupiny, na kterých jsou v důsledku elektrostatické přitažlivosti H-iontu vody fixovány náboje, blíží se svým chováním stavu volných CN'. Tyto CN' pro svou malou polarisovatelnost nevytvářejí molekulové sloučeniny. Vazba ostatních CN-skupin s ústředním atomem se stane kovalentnější, jejich polarisovatelnost vzroste a tyto CN-skupiny se stávají addičními centry.

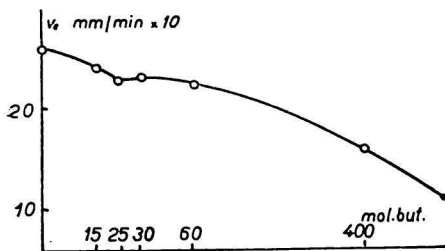
Úvaha, založená na změně polarisovatelnosti CN-skupin, byla potvrzena srovnáním molárních refrakcí $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ a $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$ v krystalu a v roztoku. Polarizovatelnost α souvisí s molární refrakcí R známým Lorentz-Lorentzovým vztahem:

$$R = \frac{4}{3} \pi N \alpha.$$

Z indexů lomu krystalických ferri- a ferrokyanidu draselného i z jejich hodnot pro vodní roztoky [15, 16] byly vypočteny hodnoty R , uvedené v přehledu:

	R krystalu v cm^3	R v roztoku
$\text{Fe}(\text{CN})_6'''$	42,1	26,3
$\text{Fe}(\text{CN})_5''''$	42,8	16,4

Z přehledu je patrné, že při rozpouštění dochází k poklesu refrakce a tedy i polarisovatelnosti ve shodě s naším závěrem. Pokles je větší u ferrokyanidu, kde klesne polarisovatelnost většího počtu CN-skupin.



Obr. 1. Závislost v_0 směsi m/400 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ s m/4 butanolem na množství butanolu, vyjadřovaném jako počet mólů, připadajících na 1 mól $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Měřeno přímo proti vodě ve váleci.

Opačným myšlenkovým pochodem, t. j. od nesymetrického rozložení náboje v aniontu komplexního kyanidu v roztoku, dojdeme po odstranění vlivu vody k symetrickému rozložení, které bylo také nalezeno v krystalu, kdy silové působení na každý ion je vyrovnáno. Osmometrickým měřením jsou tak uvedeny v pochybnost názory Paulingovy [17], který k tomu, aby vysvětlil rovnocennost vazeb a symetrické rozdělení náboje na př. v $\text{Fe}(\text{CN})_6''''$, předpokládá resonanci struktur s devíti-, osmi- a sedmimocným železem.

Pokusná část

Původně jsme se snažili zjistit rákosová čísla komplexů přímým měřením proti vodě ve váleci. Měření však nevedla k cíli, protože zlomy na křivkách, udávajících závislost v_0 na koncentraci, byly nepatrné. Polohu zlomu křivky nebylo pak možno spolehlivě zjistit (obr. 1). Bylo nutno očekávat rákosová čísla značně vysoká (vzhledem k přítomnosti tří, resp. čtyř K⁺ [18], kdy je měření už nepřesné. Přímá měření jsme provedli v širokém rozsahu koncentrací ferri- a ferrokyanidu (m/30 až m/400), avšak bezvýsledně (obr. 1).

Proto jsme přikročili k měření diferenciatnímu, kdy do válce byla namíchávána sůl se společným kationtem ve stejné koncentraci, jako byla v bláně; anion jsme volili pokud možno vicemocný, aby byly oslabeny elektroosmotické zjevy. Takto naměřená rákosová čísla bylo ovšem nutno zvýšit o rákosové číslo aniontu soli, umístované ve válci. Pro diferenciatní měření se ukázala jako nejvýhodnější koncentrace m/20.

Tabulka 2

sůl	1	2	3	4	5
$K_3Fe(CN)_6$	1/12	1/30	6	$SO_4'' 2$	9
$K_4Fe(CN)_6$	1/20	1/30	2	$SO_4'' 2$	6
$K Ag(CN)_2$	1/10	1/40	1	$SO_4'' 2$	3
$K_2Ni(CN)_4$	1/20	1/44	2	Cl' 0	2
$H_3Co(CN)_6$	1/20	—	15	—	3
$Na_2Pt Cl_6$	1/23,07	1/52,8	4	$SO_4'' 2$	6
$H_2Te Cl_6$	1/23,6	1/57,5	18	HCl 6	6
NH_4HF_2	1/20	1/28	2	$CH_3CO NH_2$	2

1. výchozí koncentrace komplexní soli,
2. koncentrace soli v bláně po přidání alkoholu a vody,
3. naměřené rákosové číslo pro butanol (u $H_3Co(CN)_6$ pro isopropanol, u H_2TeCl_6 pro metanol),
4. anion soli, použité při diferenciatní metodě a jeho rákosové číslo; u H_2TeCl_6 rákosové číslo H⁺ pro metanol,
5. korigované rákosové číslo komplexního aniontu.

Vysvětlivky a dodatky k tabulce

U $KAg(CN)_2$ bylo měřeno v oblasti záporných rychlostí (meniskus v kapiláře klesal), takže celý graf závislosti v_0 na koncentraci je pod osou $v_0 = 0$ (obr. 2, 3).

Rákosové číslo $H_3Co(CN)_6$ bylo měřeno s isopropanolem přímo proti vodě, takže jeho hodnotu nutno snížit o počet molekul isopropanolu, připadajících na 3 H⁺, t. j. o 3×4 . Diferenciatní metodou (s $K_3Co(CN)_6$ proti K_2SO_4) nebylo dosaženo žádných výsledků. Křivky byly tak ploché, že polohu zlomu nebylo možno spolehlivě určit (obr. 4).

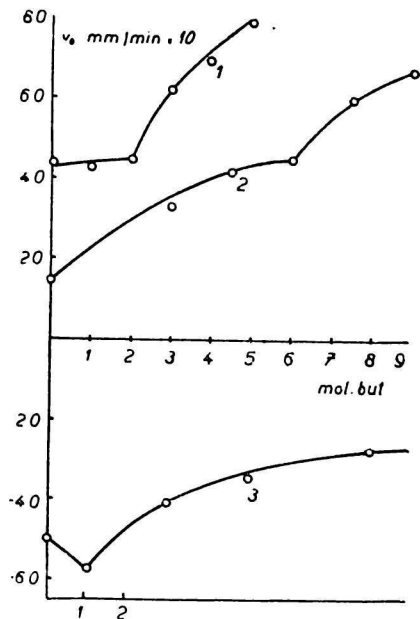
Rákosové číslo NH_4HF_2 , rovné 4 pro butanol, bylo naměřeno Butanolem a Liškou [19]. Při jeho výkladu došli autoři k závěru, že dvě molekuly Butanolu, připadající na HF_2 , jsou vázány na vodík. Kdyby tomu tak bylo, pak by se z tohoto rákosového čísla

CHEMICKÉ ZVESTI

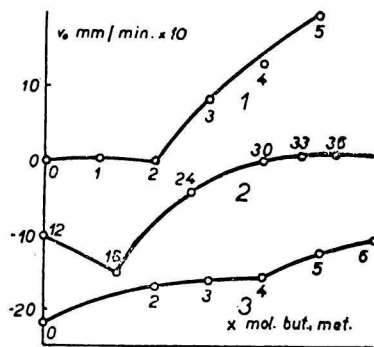


ROČNÍK VII ČÍSLO 3—4
1953

SLOVENSKÁ AKADÉMIA VIED, BRATISLAVA

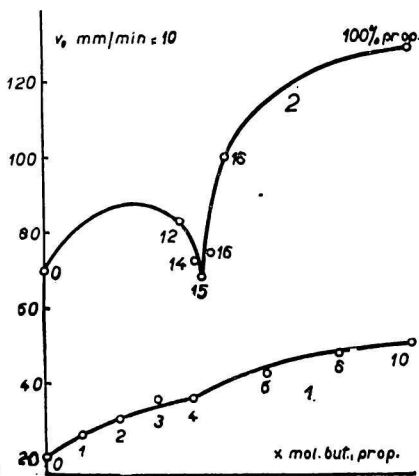


Obr. 2. Závislost v_0 na složení směsi v bláně: křivka 1 pro $m/20$ $K_4Fe(CN)_6$ + $m/2$ butanol, křivka 2 pro $m/12$ $K_3Fe(CN)_6$ + $m/2$ butanol, křivka 3 pro $m/10$ $KAg(CN)_2$ + $m/2$ butanol, ve válci roztoky K_2SO_4 o koncentracích uvedené v tab. 1.



Obr. 3. Závislost v_0 na složení směsi v bláně: křivka 1 pro $m/20$ NH_4HF_2 + $m/2$ butanol, křivka 2 pro $m/23,6H_2TeCl_6$ + $m/1$ metanol, křivka 3 pro $m/23,07$ Na_2PtCl_6 + $m/2$ butanol; čísla u bodů na křivkách udávají počet molů alkoholu, připadajících na 1 mol soli.

nedalo nic vymazat acetamidem[1], který vytírá z rákosového čísla pouze část, *nepřipadající* na vodík. Bylo však zjištěno, že tuto dvojku lze acetamidem vymazat; dva butanoly nejsou tedy vázány na vodík, ale přes vodu po jednom na každý fluor.



Experimentální měření byla obtížná, neboť zlomy na křivkách byly často nepatrné a vyžadovaly mnohonásobného opakování, než bylo dosaženo jednoznačného výsledku.

Autor děkuje prof. B. Stehlíkovi za podnět k práci a soustavnou pomoc při ní.

Obr. 4. Křivka 1: závislost v_0 směsi $m/20$ $K_3Co(CN)_6$ s $m/2$ butanolem na množství butanolu v bláně; ve válci $m/29,3$ K_2SO_4 . — Křivka 2: závislost v_0 směsi $m/20$ $H_3Co(CN)_6$ s $m/1$ isopropanolem na množství isopropanolu; měřeno přímo proti vodě ve válci; čísla u bodů na křivkách udávají počet molů alkoholu, připadajících na 1 mol soli.

Závěr

1. Byla změřena rákosová čísla komplexů, ze kterých plyne, že původní rovnocennost vazeb v krystalu se u komplexních kyanidů ve vodním roztoku porušuje, u halogenidů však nikoliv.

2. Dokázána existence iontu TeCl_6'' v roztoku TeCl_4 v přebytku HCl . Toto zjištění ukazuje na vhodnost použití osmometrie ke zkoumání dosud neisolovaných acidokomplexů.

3. Dokázána rovnocennost obou F v HF_2' i v roztoku. Tento ion možno považovat za anion komplexní s vodíkem jako ústředním atomem.

ОСМОМЕТРИЧЕСКАЯ СТУДИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ЦИАНИДОВ И ХЛОРИДОВ

ПАВЕЛ ВЕЙДЕНТГАЛЕР

Военно-техническая Академия, Брно

Выводы

1. Измерены камышовые числа некоторых комплексных соединений, из которых следует, что в водном растворе нарушается равноценность связей между центральным атомом и координированной CN -группой, существующая в кристаллическом состоянии.

2. В растворе TeCl_4 в избытке соляной кислоты найдены комплексные анионы TeCl_6'' , что показывает на удобство осмометрического исследования пока еще не изолированных ацидокомплексов.

3. Оба атома F в HF_2' равноценны тоже в водном растворе. HF_2' можно поэтому считать комплексным анионом с водородом, как центральным атомом.

Получено в редакции 10-го января 1953 г.

OSMOMETRISCHE STUDIE VON KOMPLEXEN CYAN- UND CHLORVERBINDUNGEN

PAVEL WEIDENTHALER

Technische Militärakademie in Brno

Zusammenfassung

1. Aus den gemessenen Schilffnummern der Komplexverbindungen folgt, dass die im Kristallzustand bestehende Gleichwertigkeit der Bindungen zwischen Zentralatom und Cyangruppe in Wasserlösung gestört wird, was bei komplexen Chloriden nicht der Fall ist.

2. In einer Lösung TeCl_4 in überschüssiger Salzsäure wurde die Existenz des komplexen Anions TeCl_6'' bewiesen. Diese Feststellung weist auf die prinzipielle Möglichkeit hin, die bisher nicht isolierten Azidokomplexverbindungen osmometrisch zu identifizieren.

3. Beide Atome F in HF_2' sind auch in der Lösung gleichwertig, wobei man HF_2' als komplexes Anion mit H als Zentralatom betrachten kann.

In die Redaktion eingelangt den 10. I. 1953

LITERATURA

1. Stehlík B., Chem. zvesti 6,23 (1952).
2. Pospělov V. A., Ždanov G. S., Žurnal fizičeskoj chimii 21,405 (1947).
3. Pospělov V. A., Ždanov G. S., Žurnal fizičeskoj chimii 21,879 (1947).
4. Rogers M. T., Helmholtz L., J. Am. Chem. Soc. 62, 1533 (1940).
5. Grinberg A. A., *Vvedenije v chimiju kompleksnykh sojedinenij*, Moskva-Leningrad 1951.
6. Phalnikar N. L., Bhide B. V., J. Indian Chem. Soc. 22, 29 (1945). CA 39, 4782 (1945).
7. Lion R., Ann. Phys. 17, 324 (1942).
8. Peterson S. W., Levy H. A., J. Chem. Phys. 20, 704 (1952).
9. Stehlík B., Chem. zvesti 6, 23 (1952).
10. Grinberg A. A., Jacimirskij K. B., Izv. AN SSSR, otd. chim. nauk, 211 (1952).
11. Landau — Lifšic, *Kvantovaja mehanika I*, Moskva-Leningrad 1948.
12. Syrkin — Djatkina, *Strojenije molekul i chimičeskaja svjaz*, Moskva-Leningrad 1946.
13. Stehlík B., Chem. zvesti 3, 1 (1949).
14. Tkáč A., Chem. listy 42, 169 (1948).
15. *Spravočnik chimika II, III*.
16. *International Critical Tables*.
17. Pauling, *Priroda chimičeskoj svjazi*, Moskva.
18. Janok J., Chem. zvesti 4, 299 (1950).
19. Stehlík B., Liška M., Chem. zvesti 4, 63 (1950).

Došlo do redakcie 10. I. 1953