

SPEKTROFOTOMETRICKÝ VÝSKUM CHLOROMEĎNATÝCH KOMPLEXOV V ACETÓNE (I)

JÁN GAŽO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Halogenidy Fe, Co, Ni a Cu spektrofotometricky skúmali mnohí autori. Najviac z týchto prác bolo venovaných chovaniu uvedených halogenidov vo vodných roztokoch. Pomerne veľmi málo prác sa zaoberalo fyzikálno-chemickými vlastnosťami nevodných roztokov týchto zlúčenín.

Z hľadiska teoretického sú obzvlášť dôležité práce o ternárnych sústavách, v ktorých sa skúma vplyv rozličných látok na tvorbu a rozklad komplexných zlúčenín. Na základe týchto prác možno hodnotiť chemické vlastnosti rozličných prvkov a zlúčenín [1, 2].

V tejto práci sa skúma metódou hraničného logaritmovania tvorba a zloženie chloromeďnatých komplexov vznikajúcich pridaním LiCl do acetónového roztoku obsahujúceho meďnaté ióny.

Metóda hraničného logaritmovania sa používa na určenie koordinačných čísel jednotlivých prvkov v komplexnej zlúčenine. Vychádza z nižšie uvedeníých predpokladov.

Ak sa v roztoku tvorí komplex podľa rovnice



logaritmovaním rovnice pre rovnovážnu konštantu sústavy naznačenej rovnicou (a) získame tvar

$$\log[X_mY_n] = m \log X + n \log Y - \log K. \quad (b)$$

Z uvedeného vyplýva, že ak koncentrácia jednej zložky tvoriacej komplex je konštantná, logaritmus koncentrácie tvoriaceho sa komplexu bude v lineárnej závislosti od logaritmu koncentrácie druhej zložky. V prípade, že koncentrácia X je konštantná, n bude predstavovať hodnotu úmernosti medzi $\log X_mY_n$ a $\log Y$.

V tom prípade, ak extinkcia sústavy je úmerná koncentrácii vzniknutého komplexu X_mY_n , možno ďalšími úpravami získať vzťah medzi $\log E$ a m alebo n a logaritmom koncentrácie meniacej sa zložky.

Zo vzťahu vyplývajúceho z Lambert—Beerovho zákona aplikovaného na skúmanú sústavu

$$E = k[X_mY_n] \quad (c)$$

po logaritmovaní dostaneme tento vzťah:

$$\log E = \log k + \log[X_mY_n]. \quad (d)$$

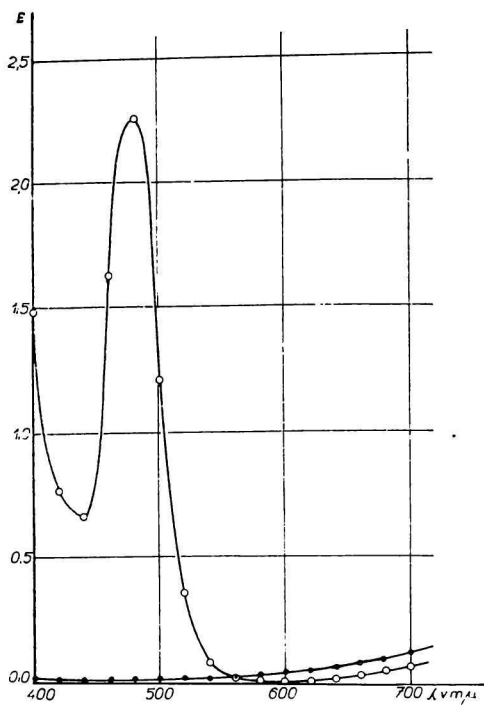
Riešením rovnice (b) a (d) za predpokladu, že koncentrácia jednej zložky je konštantná, získavame vzťah, pomocou ktorého, ak poznáme zmeny $\log E$ v závislosti od zmien $\log[X]$ alebo $\log[Y]$, môžeme vypočítať m alebo n . Za predpokladu, že $[X] = \text{konšt.}$, dostaneme konečný vzťah

$$\lg E = n \lg[Y] + K'. \quad (e)$$

Hoci túto metódu nemožno považovať za dokonalú preto, že sa pri zavádzaní hodnôt do rovnice nezavádzajú koncentrácie rovnovážne, ale analytické, možno ju v niektorých prípadoch úspešne použiť. Je to možné najmä v tých koncentračných oblastiach, kde sa rovnovážne koncentrácie jednotlivých zložiek značne nelíšia od analytických koncentrácií. Táto metóda, ktorú r. 1941 publikovali H. E. Bent a C. L. French a ktorú tieto autori nazvali metódou hraničného logaritmovania [3], je v podstate čiastočne matematicky upravená klasická metóda posunu rovnováh R. Abegga a G. Bodländera [4, 5].

V grafickom znázornení rovnice (e) hodnota smernice získanej priamky sa bude rovnáť koordinačnému číslu X v uvedenej komplexnej zlúčenine alebo v komplexnom ióne. Podobným spôsobom sa môže stanoviť aj hodnota m .

Túto metódu použili Bent a French [3] pri skúmaní komplexného iónu $\text{Fe}(\text{CNS})^+$, ako aj niektorí iní autori [6]. Podrobnejšie ju kriticky zhodnotili A. K. Babko a L. P. Adamovič [5, 7].



Obr. 1. Absorpčná krivka sústavy dusičnan meďnatý — chlorid lítny — acetón ($\text{Cu}^{2+} = 0,00327 \text{ M}$, $\text{Cl}^- = 0,00726 \text{ M}$) a absorpčná krivka sústavy dusičnan meďnatý — acetón ($\text{Cu}^{2+} = 0,00327 \text{ M}$).

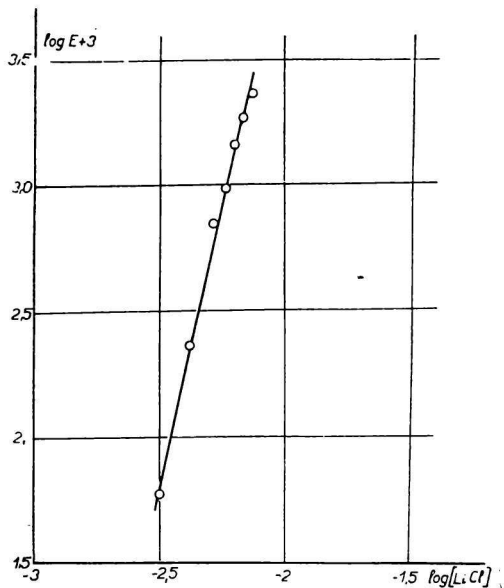
Experimentálna časť

Extinkcia sa merala na spektrálnom fotometri vlastnej konštrukcie [8]. Acetón čistoty p. a. sa sušil a zbavoval CH_3OH podľa údajov literatúry [9]. Bezvodý LiCl sa pripravil tepelnou dehydratáciou hydrátu čistoty p. a. v atmosfére HCl [10]. Meralo sa na druhý

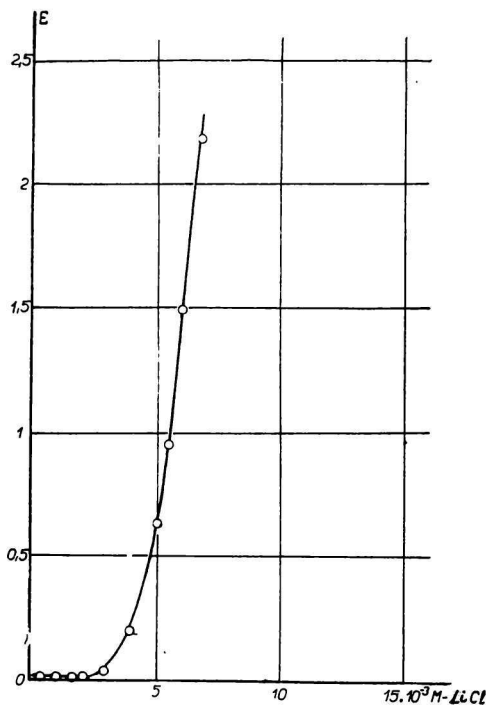
deň po príprave roztoku získaného rozpúšťaním dusičnanu meďnatého v acetóne. Slabý biely zákal tvoriaci sa pri rozpúšťaní $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sa po usadení oddelil od modrého číreho roztoku. Dusičnan meďnatý bol zvolený preto, lebo ióny NO_3^- majú pomerne malú tendenciu stať sa adendmi v komplexoch. Pretože je pri tvorbe chloromeďnatých komplexov dôležitá hlavne koncentrácia Cu^{2+} a Cl^- , v roztokoch sa kvantitatívne stanovili len tieto zložky. Koncentrácia Cu^{2+} sa stanovila jodometricky a Cl^- potenciometricky. Z týchto základných roztokov — z číreho modrého acetónového roztoku obsahujúceho Cu^{2+} a acetónového roztoku LiCl — sa pripravil rad roztokov s rôznym pomerom $\text{Cu}^{2+} : \text{Cl}^-$. Extinkcia týchto roztokov sa merala hneď po ich príprave. Merania sa vykonali vo viditeľnej oblasti od 400 do 700 $\text{m}\mu$.

Pre zistenie najvhodnejšej vlnovej dĺžky, pri ktorej sa bude určovať závislosť $\log E$ od zmeny koncentrácie jednej zložky, zmerali sa absorpčné krivky sústav dusičnan meďnatý — acetón a dusičnan meďnatý — chlorid lítny — acetón (obr. 1).

Svetelná absorpcia sústavy dusičnan meďnatý — acetón je veľmi podobná absorpcii síranu meďnatého vo vodných roztokoch vo viditeľnej oblasti. Ako vidieť z obr. 1, sústava dusičnan meďnatý — chlorid lítny — acetón silne absorbuje svetlo v oblasti od 400 do 520 $\text{m}\mu$ s maximom absorpcie pri 480 $\text{m}\mu$.



Obr. 2.



Obr. 3.

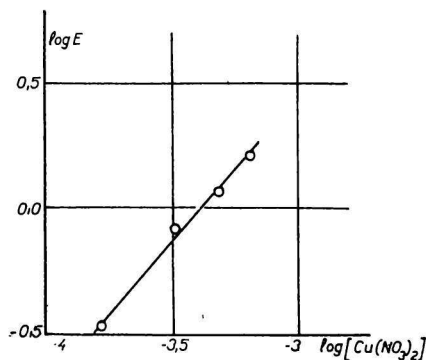
Obr. 2. Závislosť zmeny $\log E$ od $\log [\text{Cl}^-]$ pri konštantnej koncentrácii Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+} = 0,00327 \text{ M}$, Cl^- od 0,00311 do 0,00726 M) pri 480 $\text{m}\mu$.

Obr. 3. Závislosť zmeny E od koncentrácie Cl^- pri konštantnej koncentrácii Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+} = 0,00327 \text{ M}$, Cl^- od 0,000518 do 0,00726 M) pri 480 $\text{m}\mu$.

Za účelom stanovenia hodnoty n v komplexe Cu_mCl_n , vznikajúcom účinkom acetónového roztoku LiCl na acetónový roztok obsahujúci Cu^{2+} , metódou hraničného logaritmovania sa zmerala závislosť zmeny $\log E$ od zmeny $\log[\text{Cl}^-]$ za konštantnej koncentrácie Cu^{2+} pri $480\text{ m}\mu$ (obr. 2).

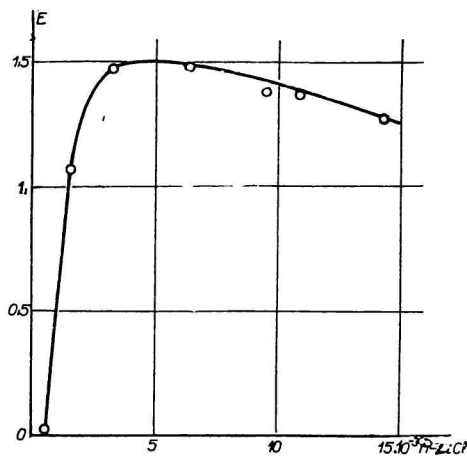
Na obr. 3 je uvedená závislosť zmeny extinkcie od koncentrácie Cl^- za konštantnej koncentrácie Cu^{2+} v sústave dusičnan meďnatý — chlorid lítový — acetón pri $480\text{ m}\mu$.

Pre stanovenie hodnoty m zmerala sa závislosť $\log E$ od zmeny $\log[\text{Cu}^{2+}]$ za konštantnej koncentrácie Cl^- pri $480\text{ m}\mu$ (obr. 4).



Obr. 4.

Obr. 4. Závislosť zmeny $\log E$ od $\log[\text{Cu}^{2+}]$ pri konštantnej koncentrácii Cl^- ($\text{Cl}^- = 0,00272\text{ M}$, Cu^{2+} od $0,00016$ do $0,00081\text{ M}$) pri $480\text{ m}\mu$.



Obr. 5.

Obr. 5. Závislosť zmeny E od koncentrácie Cl^- pri konštantnej koncentrácii Cu^{2+} ($\text{Cu}^{2+} = 0,000565\text{ M}$, Cl^- od $0,00063$ do $0,0141\text{ M}$) pri $480\text{ m}\mu$.

Na obr. 5 je uvedený priebeh zmeny extinkcie v závislosti od koncentrácie Cl^- za konštantnej koncentrácie Cu^{2+} pri vyšších molárnych pomeroch $\text{Cl}^- : \text{Cu}^{2+}$ pri $480\text{ m}\mu$.

Všetky merania sa robili pri $25\text{ }^\circ\text{C}$ za použitia spektrálneho intervalu $5\text{ m}\mu$. Použitá kvjeta mala hrúbku $10,045\text{ mm}$.

Diskusia

Z grafického znázornenia údajov na obr. 2 a 4 vidieť, že $n = 4$ a $m = 1$, teda že sa účinkom Cl^- na acetónový roztok obsahujúci Cu^{2+} tvorí komplexný ión CuCl_4^{2-} .

Z obr. 5 vidieť, že sa extinkcia pri $480\text{ m}\mu$ zvyšuje len do určitého molárneho pomeru $\text{Cl}^- : \text{Cu}^{2+} \sim 5,6$ pri molárnej koncentrácii $\text{Cu}^{2+} = 0,000565$. Ďalším zvyšovaním koncentrácie Cl^- sa extinkcia sústavy pri $480\text{ m}\mu$ nezvyšuje, ostáva do určitého pomeru takmer konštantná a potom sa ďalším zvyšovaním koncentrácie Cl^- mierne znižuje. Z tohto možno usúdiť, že pri uvedenom molárnom

pomere $\text{Cl}^- : \text{Cu}^{2+}$ všetky atómy Cu^{2+} sú koordinované štyrmi atómami chlóru, t. j. že v skúmanom roztoku chloromeďnaté ióny existujú výlučne len v podobe CuCl_4^{2-} . Znižovanie extinkcie pri $480 \text{ m}\mu$ ďalším zvyšovaním koncentrácie Cl^- doteraz nebolo vysvetlené. Z údajov uvedených na obr. 5 (ak berieme za základ maximálne hodnoty $E = 1,45$ a hodnotu molárnej koncentrácie $\text{Cu}^{2+} = 0,000565$) možno vypočítať molárny extinkčný koeficient pri $480 \text{ m}\mu$ pre CuCl_4^{2-} v acetóne. Jeho hodnota (ak berieme do úvahy možnosti stanovenia absolútnych hodnôt molárnych extinkčných koeficientov [11]) je 2560. Správnosť tejto hodnoty bola overená v sústave $\text{CuCl}_2 - \text{LiCl} - \text{acetón}$, za obdobných podmienok, ako sme už uviedli.

Z obr. 3 vidieť, že sa v sústave dusičnan meďnatý — chlorid lítny — acetón pri nízkych molárnych pomeroch $\text{Cl}^- : \text{Cu}^{2+}$ extinkcia sústavy takmer nemení. Možno to vysvetliť tým, že pri týchto molárnych pomeroch prevláda tvorba nižších stupňov halogenomeďnatých komplexov, ktoré pri $480 \text{ m}\mu$ nezapríčiňujú silnejšiu svetelnú absorpciu. Až pri vyšších pomeroch $\text{Cl}^- : \text{Cu}^{2+}$ začína prevládať tvorba CuCl_4^{2-} .

Využívajúc hodnotu molárneho extinkčného koeficienta CuCl_4^{2-} pri $480 \text{ m}\mu$ v acetóne, pomocou ktorej možno pri rôznych pomeroch $\text{Cl}^- : \text{Cu}^{2+}$ zistiť koncentráciu CuCl_4^{2-} a z diferencie aj koncentrácie Cu^{2+} a Cl^- , vypočítala sa z údajov uvedených na obr. 3 rovnovážna konštanta pre sústavu naznačenú rovnicou



Hodnota tejto rovnovážnej konštanty je $1,3 \cdot 10^{-9}$.

Za použitia hodnoty $K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]^4}{[\text{CuCl}_4^{2-}]} = 1,3 \cdot 10^{-9}$ vypočítali sa metódou Chodakovovou [12, 5] aj približné hodnoty rovnovážnych konštánt jednotlivých chloromeďnatých komplexov v acetóne: $K_1 = 8 \cdot 10^{-5}$, $K_2 = 8,4 \cdot 10^{-4}$, $K_3 = 2,7 \cdot 10^{-2}$, $K_4 = 7,5 \cdot 10^{-1}$.

Súhrn

Vykonal sa spektrofotometrické merania v ternárnej sústave dusičnan meďnatý — chlorid lítny — acetón. Zistilo sa, že svetelná absorpcia vo viditeľnej oblasti roztoku dusičnanu meďnatého v acetóne sa veľmi podobá absorpcii vodných roztokov meďnatých solí. Pridávaním acetónového roztoku chloridu lítneho do acetónového roztoku dusičnanu meďnatého sa podstatne zvyšuje optická hustota roztoku vo viditeľnej oblasti s maximom absorpcie pri $480 \text{ m}\mu$.

Metódou hraničného logaritmovania sa zistilo, že silnú svetelnú absorpciu pri $480 \text{ m}\mu$ zapríčiňuje komplexný ión CuCl_4^{2-} , tvoriaci sa účinkom Cl^- na Cu^{2+} v acetóne. Ďalej sa zistila hodnota molárneho extinkčného koeficienta

CuCl_4^{2-} v acetóne. Z nameraných údajov sa vypočítala rovnovážna konštanta sústavy $\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$ a približné hodnoty rovnovážnych konštánt jednotlivých chloromédnatých komplexov v acetóne.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРКОМПЛЕКСОВ МЕДИ В АЦЕТОНЕ (I)

ЯН ГАЖО

Кафедра неорганической химии ВТУЗа в Братиславе

В ы в о д ы

Спектрофотометрическим методом исследована тройная система нитрат двухвалентной меди — хлористый литий — ацетон. Показано, что абсорбция света в видимой области нитрата двухвалентной меди очень похожая на абсорбцию водных растворов солей двухвалентной меди. Прибавлением ацетоного раствора хлористого лития в ацетоновый раствор азотнокислой меди существенно повышается оптическая плотность раствора во видимой области с максимумом абсорбции при 480 $\text{m}\mu$.

Методом предельного логарифмования было установлено, что сильную абсорбцию света при 480 $\text{m}\mu$ вызывает комплексной ион CuCl_4^{2-} возникающий в результате действия Cl^- на Cu_3^{2+} в ацетоне. Был установлен молярный экстинкционный показатель CuCl_4^{2-} в ацетоне. Из измеренных данных была вычислена константа равновесия системы: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$ и приблизительные величины равновесных констант отдельных ступней хлоркомплексов меди в ацетоне.

Поступило в редакцию 29. III. 1956 г.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИСЧЕ FORSCHUNG VON CHLORKUPFER(II)- KOMPLEXEN IN ACETON (I)

JÁN GAŽO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde spektrophotometrisch die Forschung im ternären System Kupfer(II)-nitrat — Lithiumchlorid — Aceton durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Lichtabsorption von Kupfer(II)-nitrat in Aceton im sichtbaren Gebiet sehr ähnlich der Absorption wässriger Kupfer(II) salzlösungen ist. Durch Zugabe einer Acetonlösung von Lithiumchlorid in eine Acetonlösung von Kupfer(II)-nitrat wird die optische Dichte der Lösung im sichtbaren Gebiet mit einem Maximum bei 480 $\text{m}\mu$ wesentlich erhöht.

Durch die Methode des Grenzlogarithmierens wurde festgestellt, dass die starke Lichtabsorption bei 480 $\text{m}\mu$ durch das Komplex-ion CuCl_4^{2-} verursacht wird, das sich durch die Wirkung des Cl^- auf Cu^{2+} in Aceton bildet. Es wurde der Wert des molaren Extinktionskoeffizienten von CuCl_4^{2-} in Aceton festgestellt. Aus den durch Messung gewonnenen Angaben wurde die Gleichgewichtskonstante des Systems: $\text{Cu}^{2+} + 4\text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$ und die annähernden Werte der Gleichgewichtskonstanten der einzelnen Stufen von Chlorkupfer(II)-Komplexen in Aceton berechnet.

In die Redaktion eingelangt den 29. III. 1956

LITERATÚRA

1. Brdička R., Coll. Trav. chim. Tchecoslov. 2, 489, 545 (1930).
2. Pestemer M., Bernstein P., Z. anorg. allg. Chem. 223, 121 (1935).
3. Bent H. E., French C. L., J. am. chem. Soc. 63, 568 (1941).
4. Abegg R., Bodländer G., Z. anorg. allg. Chem. 20, 453 (1899).
5. Babko A. K., *Fiziko-chimickýj analiz kompleksnych sojedenij v rastvorach*, Kijev 1955.
6. Barvinok M. S., Ž. obšč. Chim. 17, 612 (1949).
7. Adamovič L. P., Učennyje zapiski Charkovskogo Universiteta 54, Trudy chimičeskogo fakulteta i Instituta chimii ChGU, 1954, 12, 123.
8. Plško E., Gažo J., Chem. Zvesti 4, 250 (1956).
9. Keil B., *Laboratorní technika organické chemie*, Praha 1954.
10. Vanino L., *Präparative Chemie I*, Stuttgart 1937.
11. Mellon M., *Absorbcionnaja spektroskopija*, Moskva 1953.
12. Chodakov J. V., *Elementy elektrostatičeskoi chimii*, Moskva 1934.

Došlo do redakcie 29. III. 1956