

SPEKTROFOTOMETRICKÝ VÝSKUM CHLOROMEĎNATÝCH KOMPLEXOV V ACETÓNE (III)

JÁN GAŽO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Výskum vplyvu tretej látky na absorpčné spektrá chloridu kobaltnatého vo vodných roztokoch priniesol výsledky, ktoré v podstatnej miere prispeli, že väčšina chemikov začala dávať prednosť komplexnej teórii [1] pred hydratačnou teóriou [2]. Výskum takejto povahy bol v minulosti u menšieho počtu autorov podnetom k hodnoteniu chemickej povahy iónov z hľadiska štruktúry a schopnosti deformácie ich elektrónových obalov [3, 4].

Táto práca sa zapodieva vplyvom chloridu ortutnatého a chloridu zinočnatého na absorpčné spektrá chloridu meďnatého v acetóne. Chloridy týchto prvkov sa zvolili preto, aby sa do sústavy nevnašal iný anión ako Cl^- , ktorý by sústavy robil zložitejšími a tým sťažoval tvorenie záverov o chemickej povahe jednotlivých katiónov.

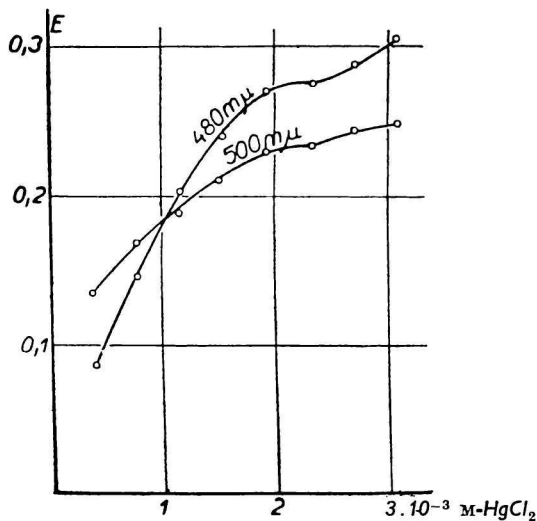
Experimentálna časť

Extinkcia sa merala na spektrálnom fotometri vlastnej konštrukcie [5]. Acetón sa sušil tak, ako to odporúča literatúra [6]. Použili sa suché bezvodé soli HgCl_2 a ZnCl_2 . Chlorid meďnatý bol pripravený tak ako v predchádzajúcej práci [7]. Všetky roztoky sa merali pri teplote 25°C a za použitia spektrálneho intervalu $5\text{ m}\mu$. Použitá kviveta mala hrúbku $10,045\text{ mm}$.

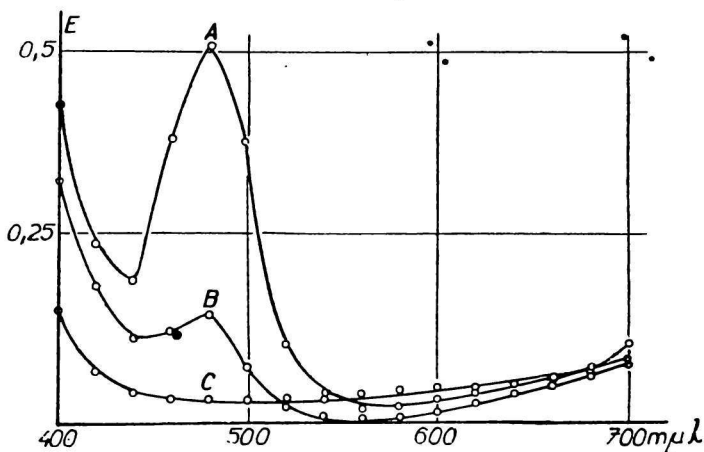
Sústava CuCl_2 — HgCl_2 — CH_3COCH_3

Pridávaním acetónového roztoku chloridu ortutnatého do acetónového roztoku chloridu meďnatého sa posledný mení od farby hnedej až po modrú, ktorá sa veľmi podobá farbe meďnatých solí vo vodných roztokoch. Pretože sa brali do úvahy zmeny vlastností acetónového roztoku chloridu meďnatého v priebehu času, ako aj obdobie, keď tieto zmeny prebiehajú pomerne pomaly [7], meralo sa v čase od 2 do 3 hodín po príprave základného roztoku chloridu meďnatého a chloridu ortutnatého v acetóne. Z týchto základných roztokov sa pripravili roztoky o rôznom molárnom pomere $\text{HgCl}_2 : \text{CuCl}_2$, pričom koncentrácia chloridu meďnatého bola vo všetkých prípadoch konštantná. Tieto roztoky sa po ich príprave ihneď merali. Zmena extinkcie sa merala pri 480 a $500\text{ m}\mu$. Výsledky tohto merania sú uvedené na obr. 1. Na osi y je rozdiel medzi extinkciou roztoku pred pridaním chloridu ortutnatého a po jeho pridaní (\bar{E}) pri stálej koncentrácii chloridu meďnatého; na osi x je uvedená koncentrácia chloridu ortutnatého. Ako vidieť z obr. 1, pri molárnom pomere $\text{HgCl}_2 : \text{CuCl}_2 \sim 1 : 1$ nastáva zmena v priebehu klesania extinkcie.

Na obr. 2. sú znázornené tieto absorpčné krivky: A — $0,0024\text{ M}$ roztok CuCl_2 v acetóne 2 hod. po jeho príprave, B — $0,0024\text{ M}$ roztok CuCl_2 za prítomnosti $0,0124\text{ M}$ roztoku HgCl_2 , C — $0,0024\text{ M}$ roztok CuCl_2 za prítomnosti $0,5\text{ M}$ roztoku HgCl_2 . Porovnaním krivky C (obr. 2) s absorpčnou krivkou síranu meďnatého vo vode prichádzame k uzáveru, že ide o krivky, ktoré sú čo do priebehu v tejto oblasti veľmi podobné [8].



Obr. 1. Zmena \bar{E} pri 480 a 500 μ v sústave $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$.
Koncentrácia CuCl_2 0,0024 M.



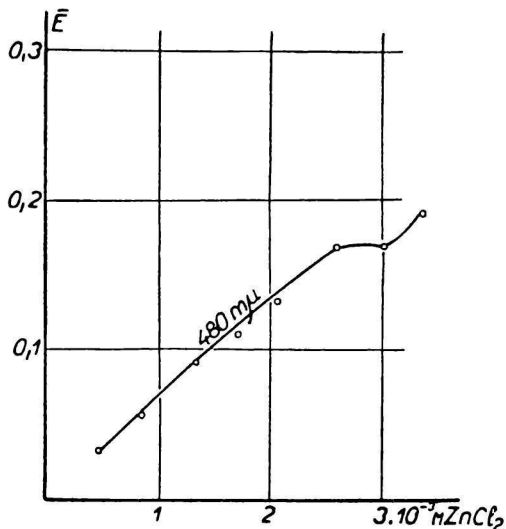
Obr. 2. Absorpčné krivky sústavy $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$.
A. koncentrácia CuCl_2 0,0024 M, B. koncentrácia CuCl_2 0,0024 M, koncentrácia HgCl_2 0,0124 M, C. koncentrácia CuCl_2 0,0024 M, koncentrácia HgCl_2 0,5 M.

Sústava $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$

Podobne ako v predchádzajúcom, tak aj v tomto prípade sa zistilo, že pridávaním acetónového roztoku chloridu zinočnatého do acetónového roztoku chloridu meďnatého sa optická hustota vo viditeľnej oblasti znižuje.

Zo základných roztokov dve hodiny po ich príprave sa pripravili roztoky s rôznym molárnym pomerom $\text{ZnCl}_2 : \text{CuCl}_2$ pri stálej koncentrácii chloridu meďnatého. Tieto roztoky sa po ich príprave ihneď merali. Na obr. 3 je uvedená závislosť $\bar{E} - [\text{ZnCl}_2]$.

Symbole tu majú rovnaký zmysel ako na obr. 1. Podobne ako v prípade chloridu ortutnatého, aj v tomto prípade (obr. 3) pri molárnom pomere $\text{ZnCl}_2 : \text{CuCl}_2 \sim 1 : 1$ nastáva zmena v priebehu klesania extinkcie. Táto zmena extinkcie sa merala pri $480 \text{ m}\mu$.

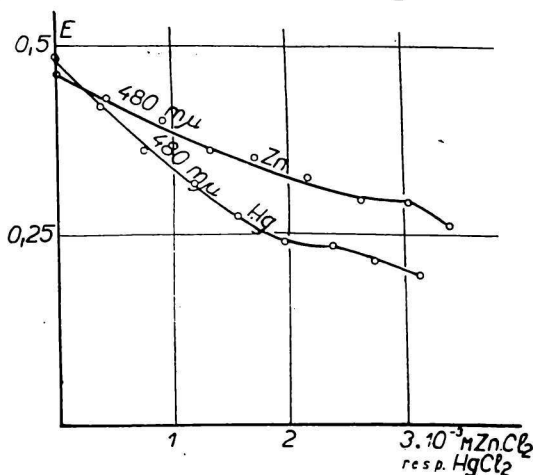


Obr. 3. Zmena \bar{E} pri $480 \text{ m}\mu$ v sústave $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$.
Koncentrácia CuCl_2 $0,0023 \text{ M}$.

Diskusia

Z výsledkov skúmania v sústavách $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ a $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$, ako aj z poznatku, že silnú svetelnú absorpciu roztoku CuCl_2 v acetóne pri 480 a $500 \text{ m}\mu$ zapríčiňuje extinkcia iónov CuCl_4^{2-} [7], možno urobiť uzáver, že sa rovnováha v uvádzaných sústavách posunuje v smere tvorby chloroortutnatých a chlorozinočnatých komplexov. Tento poznatok prispieva k osvetleniu pomernej tendencie k tvorbe komplexov s chlórými adendmi pri dvojmocných iónoch meďnatých, ortutnatých a zinočnatých v acetónovom roztoku. Z nameraných výsledkov vidieť, že táto tendencia je väčšia pri Hg^{2+} a Zn^{2+} než pri Cu^{2+} . Z ďalšieho porovnania (obr. 4) možno zistiť, že je táto tendencia väčšia pri Hg^{2+} než pri Zn^{2+} . Na obr. 4 je znázornený priebeh klesania extinkcie pri $480 \text{ m}\mu$ pridávaním chloridu zinočnatého (A) a chloridu ortutnatého (B) do acetónového roztoku chloridu meďnatého. Ako vidieť, extinkcia za rovnakých koncentračných pomerov silnejšie klesá pridávaním HgCl_2 , čo nasvedčuje, že sa rovnováha v týchto sústavách viac posúva v smere chloroortutnatých ako v smere chlorozinočnatých komplexov.

Uvedené poznatky sú v dobrej zhode s predstavami o vplyve polarizačného účinku iónov na tvorbu komplexov. Je známe, že silný polarizačný účinok iónu zapríčiňuje silnejšie viazanie adenda na centrálny atóm a tvorí dobré podmienky pre vznik kovalentných väzieb [9]. Učenie o polarizačnom účinku iónov rozdeľuje ióny na základe rozdielov v ich vonkajších elektrónových obaloch na tri skupiny [9]. Zistilo sa, že polarizačný účinok iónov stúpa od iónov s 8 elektrónovým obalom cez ióny s nezakončeným obalom k iónom s 18 elektrónovým vonkajším obalom. Ióny Zn^{2+} a Hg^{2+} ako ióny s 18 elektrónovým vonkajším obalom majú v súhlase s týmito názormi väčší polarizačný účinok a tým aj väčšiu tendenciu k tvorbe komplexov než ióny Cu^{2+} .



Obr. 4. Porovnanie vplyvu $ZnCl_2$ a $HgCl_2$ na E acetónového roztoku $CuCl_2$ pri 480 $m\mu$.
A. koncentrácia $CuCl_2$ 0,0024 M, B. koncentrácia $CuCl_2$ 0,0023 M.

Väčší posun rovnováhy v smere tvorby chloroortutnatých komplexov než v smere tvorby chlorozinčnatých komplexov možno v zmysle teórie o polarizačnom účinku iónov vysvetliť tzv. doplňujúcim polarizačným efektom [9]. Niektoré katióny s 18 elektrónovým vonkajším obalom a nie vysokým nábojom majú popri silnom polarizačnom účinku aj značnú schopnosť deformácie. Táto skutočnosť je hlavnou príčinou tzv. doplňujúceho polarizačného efektu, ktorý sa silne prejaví pri väzbe týchto katiónov s ľahko deformovateľnými aniónmi, akým je napr. aj Cl^- . Doplnujúci polarizačný efekt môže byť taký silný, že sa zväčšovaním polomeru katiónu úhrnný polarizačný účinok nezmenšuje, ale zväčšuje. Tak je to napr. aj v rade $Zn^{2+} - Hg^{2+}$, kde sa úhrnný polarizačný účinok pri väzbe týchto katiónov s ľahko deformovateľnými aniónmi zvyšuje smerom dolu, v zmysle obvyklej periodickej tabuľky [9]. Uvádzané výsledky potvrdili tieto názory učenia o polarizačnom účinku iónov a ich vplyve na tvorbu komplexných zlúčenín.

Z obr. 1 a 3, ako aj zo zmien, ktoré nastávajú v klesaní extinkcie pri molárnom pomere približne rovnom 1 : 1, možno urobiť uzáver, že sa v sústavách $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ a $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ tvoria komplexné zlúčeniny $\text{Cu}^{2+}[\text{HgCl}_4]^{2-}$ a $\text{Cu}^{2+}[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Tento názor nepriamo potvrdzuje aj krivka C na obr. 2.

Absorpčná krivka C na obr. 2, ako aj modrá farba roztoku $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ pri pomerne vysokej molárnej koncentrácii chloridu ortuťnatého umožňuje urobiť uzáver, že v tomto roztoku podstatnou príčinou svetelnej absorpcie vo viditeľnej oblasti je komplex, v ktorom je dvojmocná meď obklopená molekulami acetónu a s nimi viazaná cez kyslík [10]. Ak tento poznatok dáme do súvislosti s predošlým, môžeme predpokladať, že v sústave $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ pri pomerne vysokej koncentrácii HgCl_2 existuje komplexná zlúčenina zloženia $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COCH}_3)_x]^{2+}[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

Súhrn

Vykonal sa spektrofotometrické merania v sústavách $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ a $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$. Zistilo sa, že v sústavách $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ a $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ sa rovnováha posúva v smere tvorby chlorortuťnatých a chlorozinočnatých komplexov a že sa v týchto sústavách tvoria komplexné zlúčeniny zloženia $\text{Cu}^{2+}[\text{HgCl}_4]^{2-}$ a $\text{Cu}^{2+}[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Ďalej sa zistil tento rad pomernej tendencie k tvorbe chlorokomplexov v acetónovom roztoku: $\text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Výsledky merania sa kriticky zhodnotili v zmysle učenia o vplyve polarizačného účinku iónov na tvorbu komplexov a sú v zhode s týmito názormi.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРКОМПЛЕКСОВ МЕДИ В АЦЕТОНЕ (III)

ЯН ГАЖО

Кафедра неорганической химии Словацкого Политехнического института
в Братиславе

Выводы

Проведены спектрофотометрические измерения в системах $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ и $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Определено, что в системах $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ и $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ равновесие смещается в направлении творения комплексных хлоридов ртути и цинка и что в этих системах возникают комплексные соединения состава $\text{Cu}^{2+}[\text{HgCl}_4]^{2-}$ и $\text{Cu}^{2+}[\text{ZnCl}_4]^{2-}$. Определен ряд относительной тенденции творения хлоркомплексов в ацетоновом растворе для $\text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Проведена критическая оценка приобретенных результатов в согласии с учением о влиянии поляризационного действия ионов на возникновение комплексов. Полученные результаты измерения находятся в согласии с этими воззрениями.

Поступило в редакцию 17. 5. 1956 г.

SPEKTROFOTOMETRISCHE FORSCHUNG VON CHLORKUPFER(II)-KOMPLEXEN IN ACETON (III)

JÁN GAŽO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden spektrophotometrische Messungen in den Systemen $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ und $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ ausgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass sich in den Systemen $\text{CuCl}_2 - \text{HgCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ und $\text{CuCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3\text{COCH}_3$ das Gleichgewicht in Richtung der Bildung von Chlorquecksilber(II)- und Chlorzink-Komplexen verschiebt und dass sich in diesen Systemen komplexe Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}^{2+}[\text{HgCl}_4]^{2-}$ und $\text{Cu}^{2+}[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ bilden. Weiter wurde folgende Reihe der verhältnismässigen Tendenz zur Bildung von Chlorcomplexen in Acetonlösung festgestellt: $\text{Hg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Die Ergebnisse der Messung wurden kritisch im Sinne der Lehre über den Einfluss der Polarisationswirkung der Ionen für die Bildung von Complexen bewertet. Die Ergebnisse der Messung stehen im Einklang mit diesen Ansichten.

In die Redaktion eingelangt den 17. 5. 1956

LITERATÚRA

1. Basset H., Croucher H. H.; J. chem. Soc. 1930, 1784. 2. Hantzsch A., Z. anorg. Chem. 159, 281 (1927). 3. Brdička R., Coll. Trav. chim. Tchecoslov. 2, 489, 545 (1930). 4. Pestemer M., Bernstein P., Z. anorg. Chem. 223, 121 (1935). 5. Plško E., Gažo J., Chem. Zvesti 10, 250 (1956). 6. Keil B., *Laboratorní technika organické chemie*, Praha 1954, 648. 7. Gažo J., Chem. Zvesti 10, 509 (1957). 8. Mellon M., *Absorbicinnaja spektroskopija*, Moskva 1953, 136. 9. Nekrasov B. V., *Kurs obščej chemii*, Moskva 1955, 713—748. 10. Grinberg A. A., *Úvod do chemie komplexních sloučenin*, Praha 1954, 249.

Došlo do redakcie 17. 5. 1956