

SKÚMANIE POMERNEJ TENDENCIE TVORBY CHLOROKOMPLEXOV MEĎNATÝCH, KOBALTNATÝCH A ŽELEZITÝCH V ACETÓNE

JÁN GAŽO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Jednou z dôležitých vlastností prvkov je ich schopnosť tvoriť komplexné zlúčeniny. Skúmanie pomernej tendencie rozličných prvkov tvoriť komplexné zlúčeniny je však zložitú, pretože súvisí s mnohými rôznorodými faktormi (elektrónový obal, náboj i polomer centrálného atómu a adenda, povaha prostredia, v ktorom sa komplexná zlúčenina nachádza, a i.). Okrem toho doteraz ešte niet jednotného stanoviska v hodnotení schopnosti tvorby komplexov. Napríklad A. A. Grinberg [1] určuje schopnosť prvkov tvoriť komplexy podľa toho, s koľkými rozličnými adendami môže ten ktorý prvok tvoriť komplexy. Za najtypickejšieho tvorca komplexov považuje taký prvok, ktorý ako centrálny atóm tvorí všetky typy komplexných zlúčenín. Iní autori hodnotia pomernú schopnosť tvorby komplexov podľa iných kritérií. Najčastejšie za týmto účelom porovnávanou veličinou je konštanta nestálosti. Takto hodnotí schopnosť tvorby komplexov napr. A. K. Babko [2]. Pri tomto hodnotení treba brať do úvahy celý rad faktorov (koordinačné číslo centrálného atómu, povahu prostredia, v ktorom sa skúmaná komplexná zlúčenina nachádza, atď.).

Pri vlastnej práci sa pomerná tendencia tvorby chlorokomplexov hodnotí podľa posunu rovnováh v ternárnych sústavách (teda nepriamo podľa konštant nestálosti). Za typickejšieho tvorca chlorokomplexov v sústave $M^xCl_x - N^xCl_x - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ sa považuje prvok, v prospech ktorého sa posúva rovnováha v zmysle tvorby chlorokomplexov. V prípade, že ide o ternárne sústavy, v ktorých obidva centrálny atómy majú rovnaké koordinačné číslo, posun rovnováh priamo poukazuje na pomerné hodnoty konštant nestálosti. Do tejto skupiny patria skúmané ternárne sústavy, ktoré obsahujú komplexy s týmito centrálnymi atómami: Cu^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} a Fe^{3+} [3, 4, 5, 6]. V ostatných prípadoch možno na základe zvoleného spôsobu hodnotenia robiť správne závery len za pomoci ďalších poznatkov.

Výhoda zvoleného spôsobu hodnotenia schopnosti tvoriť chlorokomplexy spočíva v tom, že sa nemusia poznať absolútne hodnoty konštant nestálosti.

Experimentálna časť

Meralo sa na tom istom prístroji ako pri predchádzajúcich prácach [7]. Použil sa bezvodý $LiCl$, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $FeCl_3$ a $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ čistoty p. a. Bezvodý $LiCl$, $CuCl_2$ a $CoCl_2$ sa pripravili dehydratáciou odpovedajúcich hydrátov v atmosfére HCl . Bezvodý $FeCl_3$

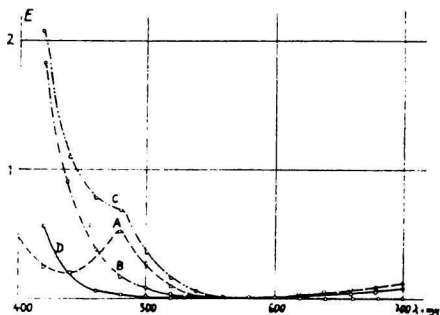
sa pripravil syntézou Fe a Cl_2 . Acetón sa sušil chloridom vápenatým a potom sa predestiloval [8].

Sústavy $\text{CuCl}_2 - \text{M}^x\text{Cl}_x - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

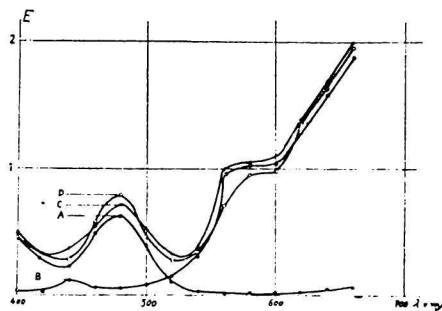
O sústavách $\text{CuCl}_2 - (\text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{CsCl}, \text{ZnCl}_2, \text{HgCl}_2) - \text{acetón}$ sa referovalo v predchádzajúcej práci [5].

Sústava $\text{CuCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

Dve hodiny po príprave základných roztokov sa zmerali absorpčné krivky chloridu mednatého v acetóne, chloridu železitého v acetóne a absorpčná krivka sústavy $\text{CuCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Na obr.1 sú absorpčné krivky sústav: $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (A),



Obr. 1.



Obr. 2.

Obr. 1. A — absorpčná krivka $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (CuCl_2 0,00284 M), B — absorpčná krivka $\text{FeCl}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (FeCl_3 0,0031 M), C — A + B, D — absorpčná krivka $\text{CuCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (CuCl_2 0,00284 M, FeCl_3 0,0031 M).

Obr. 2. A — absorpčná krivka $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (CuCl_2 0,00259 M), B — absorpčná krivka $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (CoCl_2 0,00825 M), C — A + B, D — absorpčná krivka $\text{CuCl}_2 - \text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (CuCl_2 0,00259 M, CoCl_2 0,00825 M).

$\text{FeCl}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (B), súčet kriviek A a B (C), $\text{CuCl}_2 - \text{FeCl}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ krivka (D) skutočne nameraná. Koncentrácie chloridu mednatého a chloridu železitého sú totožné v prípadoch A, B a D.

Sústava $\text{CuCl}_2 - \text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

Na obr. 2 sú uvedené tieto absorpčné krivky: A — absorpčná krivka chloridu mednatého v acetóne, B — absorpčná krivka chloridu kobaltnatého v acetóne, C — súčet kriviek A a B, D — skutočne nameraná absorpčná krivka sústavy $\text{CuCl}_2 - \text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (koncentrácia CuCl_2 je v D totožná ako v A, koncentrácia CoCl_2 je v D totožná ako v B).

Sústavy $\text{CoCl}_2 - \text{M}^x\text{Cl}_x - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

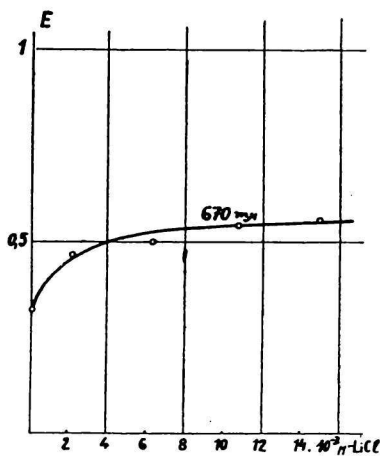
Sústava $\text{CoCl}_2 - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

Na obr. 3 je uvedená zmena hodnoty extinkcie pri 670 mμ acetónových roztokov s konštantnou koncentráciou chloridu kobaltnatého a so vzrastajúcou koncentráciou chloridu lítneho.

Sústava $\text{CoCl}_2 - \text{ZnCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

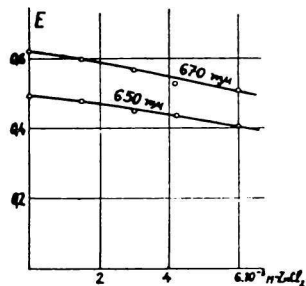
Zmenu extinkcie pri 650 a 670 $m\mu$ acetónového roztoku s konštantnou koncentráciou chloridu kobaltnatého vplyvom chloridu zinočnatého zachycuje obr. 4.

Sústava CoCl_2 — HgCl_2 — $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$



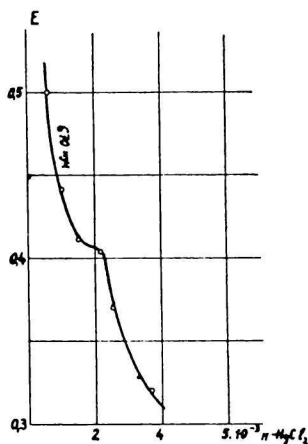
Obr. 3.

Obr. 3. Závislosť E od koncentrácie LiCl pri 670 $m\mu$ (CoCl_2 0,00205 M).



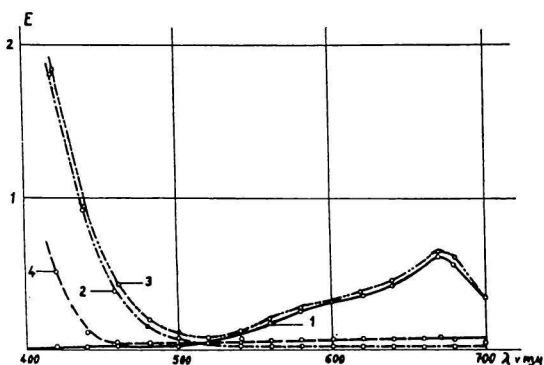
Obr. 4.

Obr. 4. Závislosť E od koncentrácie ZnCl_2 pri 650 a 670 $m\mu$ (CoCl_2 0,0041 M).



Obr. 5.

Obr. 5. Závislosť E od koncentrácie HgCl_2 pri 670 $m\mu$ (CoCl_2 0,00396 M).



Obr. 6.

Obr. 6. 1 — absorpčná krivka CoCl_2 — $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (CoCl_2 0,0041 M), 2 — absorpčná krivka FeCl_3 — $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (FeCl_3 0,00336 M), 3 — 1 + 2, 4 — absorpčná krivka CoCl_2 — FeCl_3 — $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ (CoCl_2 0,0041 M, FeCl_3 0,00336 M).

Obr. 5 znázorňuje zmenu extinkcie acetónového roztoku s konštantnou koncentráciou chloridu kobaltnatého pri 670 $m\mu$ vplyvom $HgCl_2$. Ako vidieť, pri molárnom pomere $CoCl_2 : HgCl_2$ približne 1 : 1 nastáva zlom v priebehu klesania extinkcie.

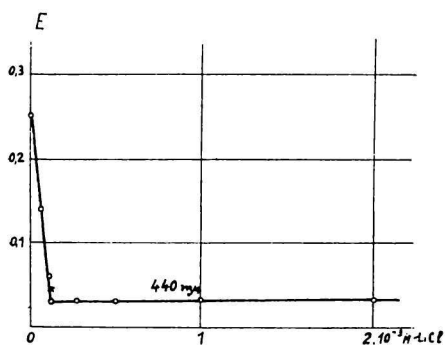
Sústava $CoCl_2 - FeCl_3 - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$

Na obr. 6 sú uvedené absorpčné krivky sústav $CoCl_2 - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (krivka 1), $FeCl_3 - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (krivka 2), súčet kriviek 1 a 2 (krivka 3) a skutočne nameraná absorpčná krivka sústavy $CoCl_2 - FeCl_3 - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (krivka 4).

Sústavy $FeCl_3 - M^xCl_x - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$

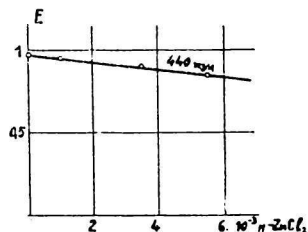
Na obr. 7, 8 a 9 sú znázornené zmeny extinkcie acetónových roztokov s konštantnou koncentráciou $FeCl_3$ vplyvom $LiCl$, $ZnCl_2$ a $HgCl_2$ pri 440 $m\mu$.

Meralo sa za použitia kyvety o hrúbke 10,045 mm v spektrálnom intervale 5 $m\mu$ a pri teplote 25 °C.



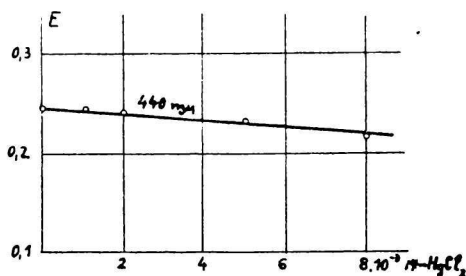
Obr. 7.

Obr. 7. Závislosť E od koncentrácie $LiCl$ pri 440 $m\mu$ ($FeCl_3$ 0,0009 M).



Obr. 8.

Obr. 8. Závislosť E od koncentrácie $ZnCl_2$ pri 440 $m\mu$ ($FeCl_3$ 0,0033 M).



Obr. 9. Závislosť E od koncentrácie $HgCl_2$ pri 440 $m\mu$ ($FeCl_3$ 0,0009 M).

Diskusia

Pri zisťovaní smeru posunu rovnováh v skúmaných ternárnych sústavách sa sledovala zmena charakteristických absorpčných spektier vo viditeľnej oblasti spektra roztokov chloridu meďnatého, chloridu kobaltnatého a chloridu železitého, aby sa zistilo, či sa rovnováha posúva v smere tvorby chlorokomplexov týchto prvkov alebo opačne. Táto otázka sa riešila rozdielne v prípade, keď sa do farebného roztoku pridával bezfarebný roztok druhého chloridu, a v prípade, keď sa pridával farebný acetónový roztok chloridu. V prvom prípade sa skúmala najmä zmena hodnoty extinkcie v mieste typickom pre daný farebný komplex (maximum absorpcie vo viditeľnej oblasti spektra; v sústavách s CuCl_2 pri $480 \text{ m}\mu$ [3], v sústavách s CoCl_2 pri $670 \text{ m}\mu$). V druhom prípade sa o posune rovnováh usudzuje na základe aditivity extinkcie dvoch farebných roztokov po ich zmiešaní.

V sústavách CuCl_2 — (LiCl , NaCl , KCl , CsCl , ZnCl_2 , HgCl_2) — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ sa sledovala predovšetkým zmena extinkcie pri $480 \text{ m}\mu$. Pretože pri $480 \text{ m}\mu$ je maximum svetelnej absorpcie acetónových roztokov obsahujúcich ióny CuCl_4^{2-} [3], zvyšovanie extinkcie pridávaním chloridu iného prvku je znakom rastu koncentrácie týchto iónov a naopak znižovanie znakom klesania tejto koncentrácie. Ako sa v predchádzajúcej práci zistilo [5], LiCl , NaCl , KCl a CsCl v acetónových sústavách chloridu meďnatého posúvajú rovnováhu v smere tvorby iónov CuCl_4^{2-} , kým ZnCl_2 a HgCl_2 v smere opačnom.

Porovnaním absorpčných kriviek A, B, C a D na obr. 1 vidíme, že sa pridávaním chloridu železitého do roztoku chloridu meďnatého v acetóne povaha jeho svetelnej absorpcie vo viditeľnej oblasti spektra silne mení. To, že sa pridávaním FeCl_3 do acetónového roztoku CuCl_2 extinkcia pri $480 \text{ m}\mu$ silne znižuje, nasvedčuje, že sa vplyvom FeCl_3 rovnováha v týchto sústavách neposúva v smere tvorby iónov CuCl_4^{2-} , ale opačne.

V sústave CuCl_2 — CoCl_2 — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ je to opačne. Z porovnania kriviek A, B, C a D na obr. 2 možno urobiť záver, že sa v sústave CuCl_2 — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ pridávaním chloridu kobaltnatého rovnováha veľmi málo posúva v smere tvorby chloromeďnatých komplexov.

Pretože acetónové roztoky chloridu kobaltnatého modrej farby sú roztokmi, v ktorých prevláda prítomnosť iónov CoCl_4^{2-} [4], vzrast extinkcie pri $670 \text{ m}\mu$ (v mieste, kde je maximum svetelnej absorpcie vo viditeľnej oblasti spektra modrého roztoku CoCl_2 — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) vplyvom chloridu iného prvku je znakom posunu rovnováh v smere tvorby chlorokobaltnatých iónov. V tomto zmysle obr. 3 nasvedčuje, že sa rovnováha v sústave CoCl_2 — LiCl — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ posúva v smere tvorby chlorokobaltnatých komplexov. V ostatných troch sústavách s chloridom kobaltnatým (obr. 4, 5, 6) prítomnosť tretej látky narušuje chlorokobaltnaté komplexy.

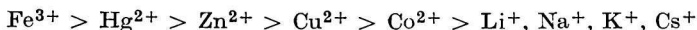
Zo zlomu na krivke uvedenej na obr. 5 možno usúdiť, že v sústave CoCl_2 — HgCl_2 — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ prebieha reakcia, v ktorej pomerné zastúpenie HgCl_2 a CoCl_2 je 1 : 1.

Ako vidieť na obr. 7, 8 a 9, v každom prípade s rastom koncentrácie chloridu pridávaného do acetónového roztoku chloridu železitého extinkcia klesá. Za rovnakých koncentračných pomerov extinkcia najmenej klesá v sústavách s HgCl_2 a najviac v sústavách s LiCl . Ak dáme do súvisu poznatky zistené z merania v sústavách CuCl_2 — M^xCl_x — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a CoCl_2 — M^xCl_x — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, podľa ktorých Hg^{2+} má pomerne veľmi veľkú schopnosť tvorit chlorokomplexy v acetóne, s poznatkami získanými z údajov na obr. 7, 8 a 9, zisťujeme, že klesanie extinkcie v každej z uvedených sústav s chloridom železitým je zapríčinené posunom rovnováh v smere tvorby chloroželezitých komplexov.

Na obr. 7 vidieť, že pri molárnom pomere FeCl_3 : LiCl približne 8 : 1 nastáva ostrý zlom. Z tohto jediného zlomu však nebolo možné robiť presné závery o zložení chloroželezitých komplexov v acetóne. Toto bolo znemožnené najmä preto, lebo sa merania nevykonali pri tej vlnovej dĺžke, ktorá je nejakým charakteristickým miestom na absorpčnej krivke FeCl_3 — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ako aj preto, lebo sa nezistilo, ktoré chloroželezité komplexy v acetóne zapríčiňujú zmerajú svetelnú absorpciu. Ako vidieť napr. na obr. 1 (B), absorpčná krivka roztoku FeCl_3 — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vo viditeľnej oblasti spektra je plynulá, bez maxima a minima.

Сúhrn

Spektrofotometricky sa skúmali posuny rovnováh v ternárnych sústavách CuCl_2 — M^xCl_x — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, CoCl_2 — M^xCl_x — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a FeCl_3 — M^xCl_x — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Na základe výsledkov tohto skúmania sa vytvoril rad pomernej schopnosti tvorby chlorokomplexov v acetóne:



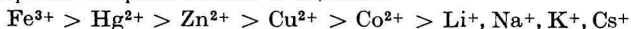
ИССЛЕДОВАНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ТЕНДЕНЦИИ ТВОРЕНИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ СОЛЕЙ МЕДИ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

ЯН ГАЖО

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы
в Bratislave

Выводы

Проведены спектрофотометрические измерения смещения равновесий в тройных системах CuCl_2 — M^xCl_x — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, CoCl_2 — M^xCl_x — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ и FeCl_3 — M^xCl_x — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. На основании результатов этого измерения определен ряд относительной способности творения хлоркомплексов в ацетоне:



Поступило в редакцию 16. 11. 1956 г.

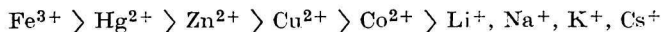
UNTERSUCHUNG DER VERHÄLTNISSMÄSSIGEN TENDENZ
ZUR BILDUNG VON KUPFER-, KOBALT-
UND EISEN-CHLORKOMPLEXEN IN ACETON

JÁN GAŽO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die Gleichgewichtsverschiebungen in ternären Systemen spektrophotometrisch untersucht, u. zw. $\text{CuCl}_2 - \text{M}^x\text{Cl}_x - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{CoCl}_2 - \text{M}^x\text{Cl}_x - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und $\text{FeCl}_3 - \text{M}^x\text{Cl}_x - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Auf der Grundlage der Ergebnisse dieser Untersuchung wurde folgende Reihenfolge der verhältnismässigen Fähigkeit zur Bildung von Chlorkomplexen in Aceton aufgestellt:



In die Redaktion eingelangt den 16.11. 1956

LITERATÚRA

1. Grinberg A. A., *Úvod do chemie komplexních sloučenin*, Praha 1954, 353—383. —
2. Babko A. K., *Fiziko-chimičeskij analiz kompleksnych sojedinenij v rastvorach*, Kijev 1955, 180—189. — 3. Gažo J., *Chem. Zvesti 10*, 509—515 (1956). — 4. Barvinok M. S., *Ž. obšč. Chim. 19*, 612 (1949). — 5. Gažo J., *Chem. Zvesti 11*, 107 (1957). —
6. Gamlen G. A., Jordan D. O., *J. chem. Soc. 1953*, 1435—1443. — 7. Plško E., Gažo J., *Chem. Zvesti 10*, 250 (1956). — 8. Keil B., *Laboratorní technika organické chemie*, Praha 1954.

Došlo do redakcie 16. 11. 1956