

Spektrálnofotometrické skúmanie nitrátonikelnatých a bromonitrátonikelnatých komplexov v acetóne

T. ŠRAMKO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

V posledných rokoch sa získali mnohé údaje o koordinácii dusičnanovej skupiny v komplexných zlúčeninách. Zistilo sa napríklad, že v tuhom bezvodom dusičnane mednatom má jedna dusičnanová skupina funkciu mostíka medzi dvoma atómami medi [1] a že v molekule plynného $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ je jedna dusičnanová skupina viazaná cez atóm dusíka [2]. Vstup dusičnanovej skupiny do mednatého komplexu v acetónovom prostredí skúmal J. Gažo [3—6]. Dokázal nielen vznik nitrátomednatých komplexov, ale aj existenciu viacjadrových komplexov s dusičnanovými skupinami ako mostíkmi.

Vstup dusičnanovej skupiny do nikelnatého komplexu sa predpokladá v prácach [7—9]. K tomuto záveru dospeli autori pri spektrálnofotometrickom skúmaní solvatačnej rovnováhy v roztoku etylalkoholu, keď pri práci použili dusičnan nikelnatý. Zloženie komplexu sa neuvádza.

Heterogénne komplexy niklu typu $\text{Ni}^{\text{II}}\text{X}_j\text{Y}_{m-j}$, kde X a Y sú rozličné halogény (resp. halogén a dusičnanová skupina), nie sú dosiaľ v literatúre opísané.

Skúmanie komplexov uvedeného typu, kde $\text{X} = \text{Br}^-$ $\text{Y} = \text{NO}_3^-$, je zaujímavé z viacerých príčin.

Záujem sa sústreďuje na otázku, či komplexy uvedeného typu vznikajú. Vieme, že pri koordinácii bromidového iónu ako liganda môžu vznikáť tetraedrické komplexy Ni^{II} , kým ligandy, ktoré sa koordinujú cez kyslík, vytvárajú spravidla oktaedrické komplexy. Rovnako zaujímavá je otázka, v akom pomere negatívnych ligandov (Br^- , NO_3^-) sa stabilizuje heterogénna koordináčna sféra Ni^{II} . Táto otázka patrí do oblasti skúmania vzájomného vplyvu ligandov v komplexných zlúčeninách.

Experimentálna časť

Pri experimentoch sa ako východiskové chemikálie používali:

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p. a., $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pripravený zo zásaditého uhličitanu nikelnatého (pss.) a kyseliny chloristej (p. a.), prekryštalizovaný, sušený pri 110 °C; LiNO_3 (pss.) prekryštalizovaný v acetóne, sušený pri 80 °C; LiBr pripravený z uhličitanu lítneho (pss.) a kyseliny bromovodíkovej (p. a.), prekryštalizovaný a dehydrátovaný pri teplote 450—500 °C v atmosfére dusíka; acetón čistený pomocou KMnO_4 , predestilovaný, sušený prežihánym chloridom vápenatým (p. a.) a rektifikovaný. Zákal, ktorý vznikol pri rozpúšťaní LiBr v acetóne, odstránil sa filtráciou.

Koncentrácia jednotlivých zložiek vo východiskových acetónových roztokoch sa sta-

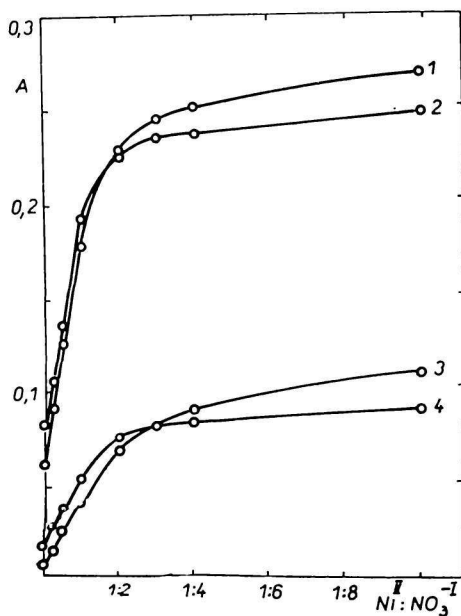
novila po odparení acetónu (odsávaním) a po rozpustení zvyšku vo vode bežnými analytickými metódami: nikel komplexometrickou titráciou, bromidy potenciometrickou titráciou s AgNO_3 , Li^+ ako Li_2SO_4 vážením, NO_3^- po predchádzajúcej redukcii na NH_3 titráciou.

Na meranie sa použil sovietsky registračný spektrálny fotometer SF-10. Všetky roztoky sa merali pri teplote $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ihneď po ich príprave.

Sústava $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

Pokusy sa zamerali na skúmanie vplyvu dusičnanu lítneho na absorpciu acetónového roztoku chloristanu nikelnatého (obr. 1) a acetónového roztoku dusičnanu nikelnatého a na výskum izomolárnych sérií metódou Ostromyslenského—Joba (obr. 2 až 4). Odmerali sa izomolárne série roztokov $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a LiNO_3 o koncentracii 0,01 M a 0,05 M.

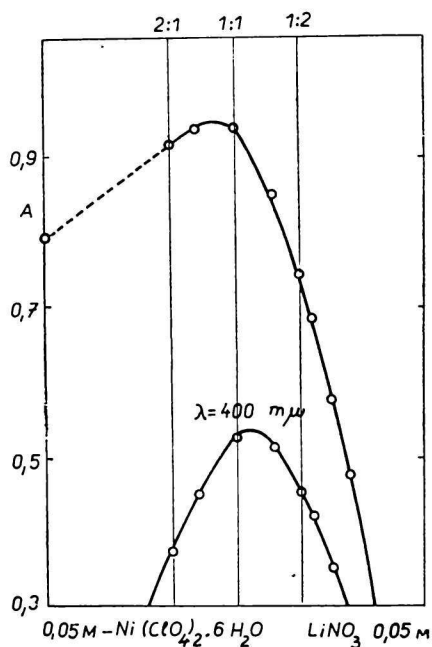
Odmeralo sa absorpčné spektrum v spektrálnej oblasti 400—750 $\text{m}\mu$, ktoré sa vyhodnotilo pre jednotlivé vlnové dĺžky. Vlnová dĺžka sa volila predovšetkým podľa výskytu maxima absorpcie.



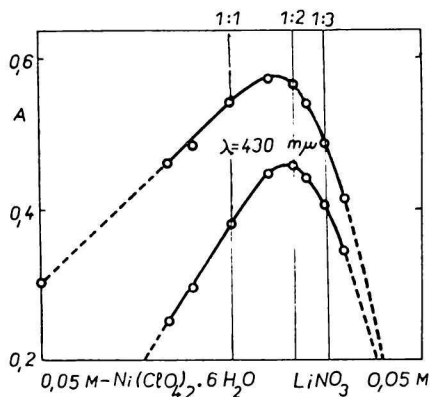
Obr. 1. Závislosť extinkcie roztokov $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ od koncentrácie LiNO_3 vyjadrená pomerom $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{NO}_3^-$.

Koncentrácia Ni^{II} 0,002 M. Merané v kvete o hrúbke 5,013 cm.

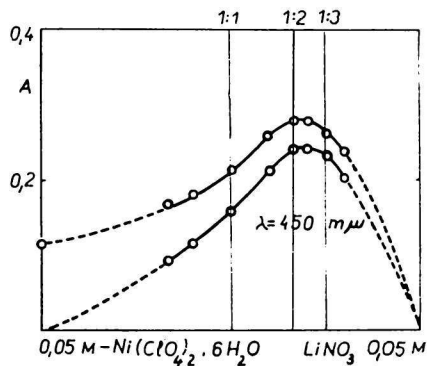
Krivka 1: $\lambda = 410 \text{ m}\mu$; krivka 2: $\lambda = 400 \text{ m}\mu$;
krivka 3: $\lambda = 450 \text{ m}\mu$; krivka 4: $\lambda = 690 \text{ m}\mu$.



Obr. 2. Závislosť extinkcie od zloženia izomolárnych roztokov sústavy $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Merané v kvete o hrúbke 2,011 cm. Spodná krivka udáva odchýlky od aditivity.



Obr. 3. Závislosť extinkcie od zloženia izomolárnych roztokov sústavy $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Merané v kvete o hrúbke 2,011 cm. Spodná krivka udáva odchýlky od aditivity.



Obr. 4. Závislosť extinkcie od zloženia izomolárnych roztokov sústavy $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Merané v kvete o hrúbke 2,011 cm. Spodná krivka udáva odchýlky od aditivity.

Sústava $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$

V experimentoch sme sa zaoberali sledovaním izomolárnych a monovariantných zmien v sústave $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ a sledovaním vplyvu LiNO_3 na absorpciu acetónového roztoku bromidu nikelnatého.

Meranie izomolárnych sérií sa uskutočnilo roztokmi o koncentrácii 0,02 M. Odmeralo sa absorpčné spektrum izomolárnych roztokov (dovedna 55 roztokov s desatinným systémom zmeny zloženia) v spektrálnej oblasti 400—750 $m\mu$.

Extinkcie v ternárnej sústave sa v podobe izochróm vyhodnotili pri takých vlnových dĺžkach, kde sú:

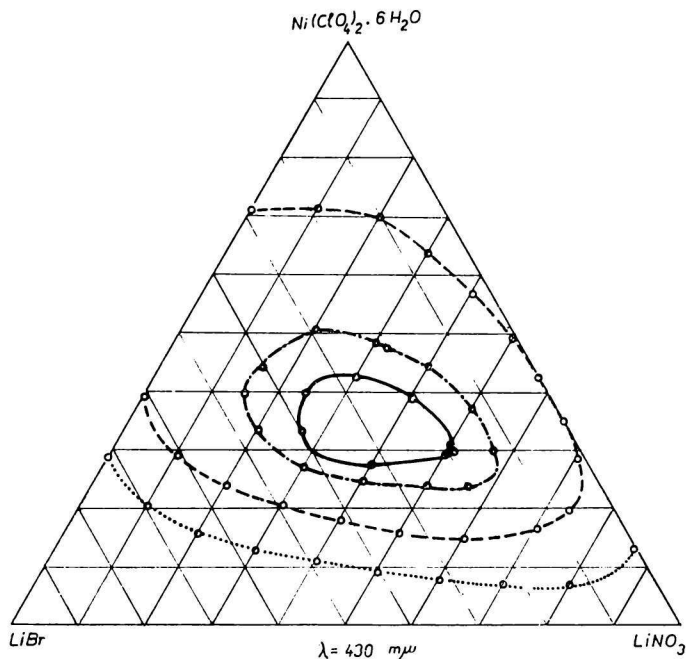
a) v danej ternárnej sústave hodnoty extinkcie vyššie než v zodpovedajúcich binárnych sústavách (spektrálna oblasť 415—500 $m\mu$),

b) v binárnej sústave relatívne výrazné maximá absorpcie zodpovedajúce komplexom NiBr_n^{2-n} (vlnová dĺžka 610, 645, 710 $m\mu$) a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_n^{2-n}$ (spektrálna oblasť 400—410 $m\mu$).

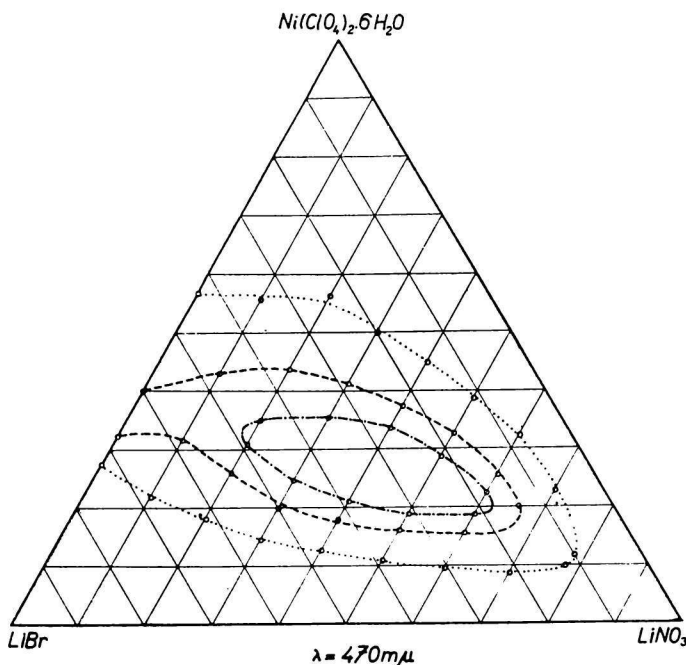
Izochrómy sa zostavili interpoláciou z nameraných hodnôt extinkcie predovšetkým v rezoach s konštantnou koncentráciou NO_3^- .

V ternárnom diagrame sú vynesené spravidla štyri izochrómy. Hodnoty extinkcie sa volia tak, aby boli diagramy závislosti „zloženie sústavy—vlastnosť sústavy“ súčasne aj v binárnych sústavách čo najvýraznejšie. Vynesené izochrómy zodpovedajú preto rôznym hodnotám extinkcie, ktoré sú uvedené pod každým ternárnym diagramom (obr. 5 až 7).

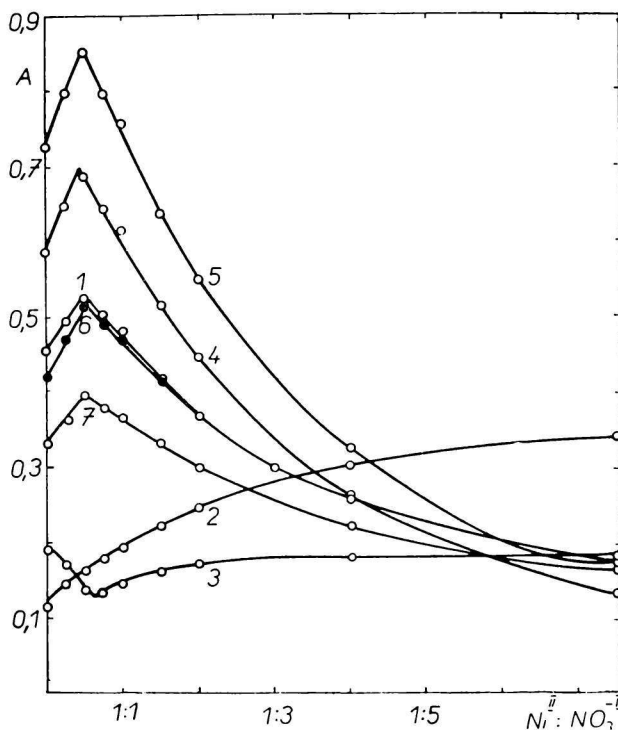
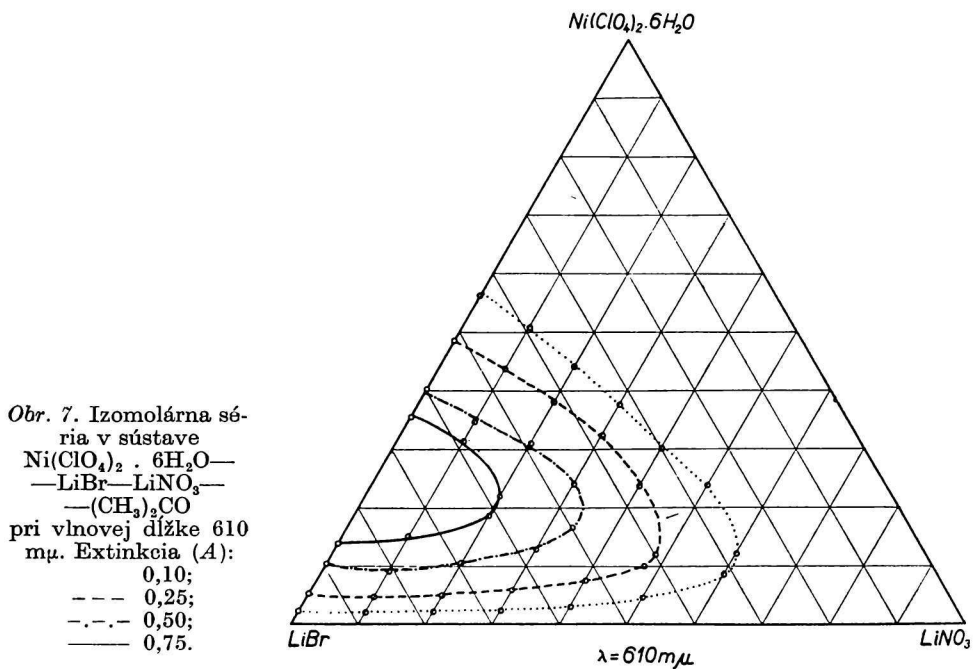
V ternárnych diagramoch sú vynesené priamo namerané hodnoty extinkcie a nie odchýlky od aditivity. V ternárnych sústavách, v ktorých sa tvoria súčasne viaceré farebné komplexy absorbujúce žiarenie s blízkym vlnočtom, je veľmi obťažné (často až nemožné) exaktne určiť odchýlky od aditivity. Ďalšie údaje sa získali meraním monovariantných zmien v týchto sústavách.



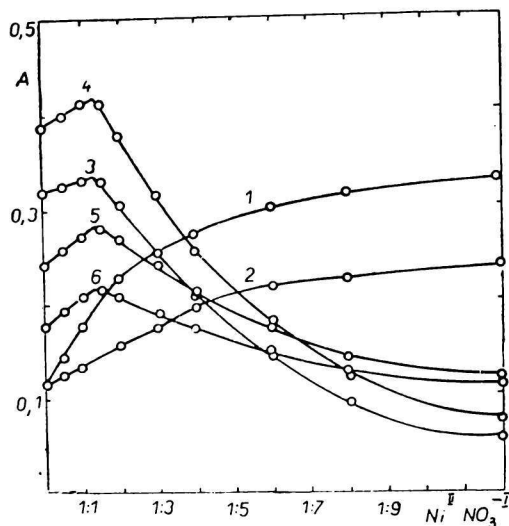
Obr. 5. Izomolárna séria v sústave $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O - LiBr - LiNO_3 - (CH_3)_2CO$ pri vlnovej dĺžke 430 m μ . Extinkcia (A):
 0,10;
 ---- 0,20;
 -.-.- 0,30;
 ——— 0,34.



Obr. 6. Izomolárna séria v sústave $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O - LiBr - LiNO_3 - (CH_3)_2CO$ pri vlnovej dĺžke 470 m μ . Extinkcia (A):
 0,10;
 ---- 0,15;
 -.-.- 0,18;
 ——— 0,34.

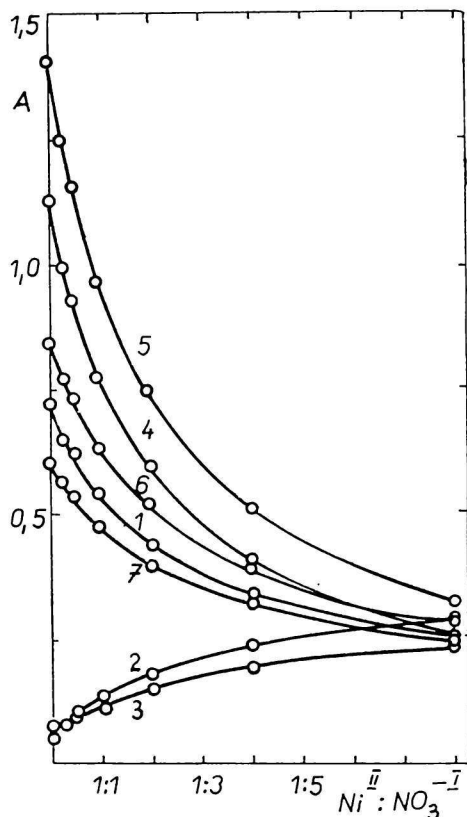


Zisťoval sa predovšetkým vplyv dusičnanových iónov na absorpciu acetónového roztoku bromidu nikelnatého (obr. 8). Ďalej sa sledoval vplyv dusičnanových iónov na absorpciu acetónového roztoku chloristanu nikelnatého a bromidu lítneho v molárnom pomere 1 1; 1 1,5; 1 3; 1 4 (obr. 9 a 10).



Obr. 9. Závislosť extinkcie roztokov $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ od koncentrácie LiNO_3 (vyjadrená pomerom $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{NO}_3^-$) pri vlnovej dĺžke:

1. 442 m μ ; 2. 470 m μ ; 3. 610 m μ ;
4. 646 m μ ; 5. 712 m μ ; 6. 750 m μ .
Koncentrácia Ni^{II} 0,004 M, Br^- 0,006 M.
Merané v kyvette o hrúbke 2,011 cm.



Obr. 10. Závislosť extinkcie roztokov $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ od koncentrácie LiNO_3 (vyjadrená pomerom $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{NO}_3^-$) pri vlnovej dĺžke:

1. 400 m μ ; 2. 440 m μ ; 3. 470 m μ ; 4. 610 m μ ;
5. 645 m μ ; 6. 710 m μ ; 7. 750 m μ .
Koncentrácia Ni^{II} 0,004 M, Br^- 0,012 M.
Merané v kyvette o hrúbke 2,011 cm.

Výsledky a diskusia

Vplyvom dusičnanu lítneho na acetónový roztok chloristanu nikelnatého sa extinkcia zvyšuje v celej skúmanej oblasti spektra. Maximá pri 398, 664

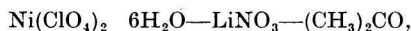
a 730 m μ , zodpovedajúce solvatovaným iónom Ni^{II}, posúvajú sa k vyšším vlnovým dĺžkam. Pri analytickej koncentrácii Ni^{II} 0,002 M (obr. 1) je pri pomere Ni^{II} NO₃⁻¹ = 1 10 maximum pri 409, 690 a \sim [737]* m μ .

Analogický je priebeh zmeny extinkcie v sústave Ni(NO₃)₂ 6H₂O—LiNO₃—(CH₃)₂CO. Pri analytickej koncentrácii Ni^{II} 0,009964 M je pri pomere Ni^{II} NO₃⁻¹ = 1 21,74 maximum pri 412, 695 a \sim [740] m μ .

Acetónový roztok dusičnanu nikelnatého (koncentrácia roztoku 0,009964 M) javí absorpčné maximum pri 407, 685 a \sim [735] m μ .

Zlom na krivkách monovariantných zmien je v závislosti od vlnovej dĺžky rôzny a spravidla málo výrazný.

Výsledky meraní monovariantných zmien v sústavách



ukazujú, že dusičnanová skupina vchádza do vnútornej koordinačnej sféry Ni^{II}. Absorpčné spektrum nitrátonikelnatých komplexov sa takmer nelíši od absorpčného spektra solvatovaných iónov [Ni(solvent)₆]²⁺, v ktorých je rozpúšťadlo koordinované na nikel cez kyslík. Len nepatrne zmenený charakter absorpčnej krivky, prítomnosť absorpčného pásu v oblasti 400 m μ a žltozelená farba roztoku svedčia o tom, že vstupom dusičnanovej skupiny do vnútornej sféry komplexu sa zachováva koordinačné číslo 6, typické pre ligandy, ktoré sa koordinujú na Ni^{II} cez kyslík.

Výsledky meraní metódou izomolárnych sérií ukazujú (obr. 2 až 4), že posun absorpčného maxima k vyšším vlnovým dĺžkam je spojený so vznikom viacerých nitrátonikelnatých komplexov. Tento fakt je výrazný predovšetkým v spektrálnej oblasti 400—470 m μ . Pri vlnovej dĺžke 680 a 730 m μ je maximum pri pomere Ni^{II} NO₃⁻¹ = 1 1. Z týchto výsledkov vyplýva, že v danej koncentračnej oblasti sa tvoria viaceré nitrátonikelnaté komplexy s pomerom zložiek 1 1, 1 2 a s pomerom väčším než 1 2.

Relatívne vysoká hodnota absorpcie týchto roztokov pri pomere Ni^{II} NO₃⁻¹ > 1 1 umožňuje predpokladať tvorbu viacjadrových nitrátonikelnatých komplexov s dusičnanovou skupinou ako mostíkom.

V sústave Ni(ClO₄)₂ 6H₂O—LiBr—LiNO₃—(CH₃)₂CO absorbujú svetlo v spektrálnej oblasti 400—420 m μ predovšetkým bromonikelnaté komplexy, v oblasti 420—470 m μ bromonitrátonikelnaté komplexy a v oblasti 470—750 m μ opäť bromonikelnaté komplexy. Spektrálnu oblasť, v ktorej absorbujú svetlo nitrátonikelnaté komplexy, sme už uviedli.

Ako vidieť na obr. 5 a 6, molárny extinkčný koeficient heterogénnych

* Maximum v inflexii.

bromonitrátonikelnatých komplexov je v spektrálnej oblasti 420—470 m μ vyšší než bromonikelnatých, resp. nitrátonikelnatých komplexov.

Výsledky meraní izomolárnej série v danej sústave ukazujú, že v spektrálnej oblasti 430 m μ absorbuje predovšetkým komplex s pomerom zložiek Ni^{II} Br^{-I} NO₃^{-I} = 1 1 1, v spektrálnej oblasti 470 m μ komplex s pomerom zložiek 1 1 2.

Heterogénna koordinačná sféra bromonitrátonikelnatých komplexov sa teda stabilizuje pri pomere Ni^{II} ligand = 1 2, resp. 1 3.

Z údajov na obr. 7 vidíme, že pri vlnovej dĺžke 610 m μ výrazne absorbujú svetlo len bromonikelnaté komplexy. Analogické výsledky sa získali aj pre iné vlnové dĺžky, pri ktorých absorbujú svetlo predovšetkým bromonikelnaté komplexy.

Ak si všimneme výsledky skúmania kryštálovej štruktúry nikelnatých komplexných zlúčenín [10], vidíme, že Ni^{II} sa usiluje koordinovať šiestimi ligandmi.

Skutočnosť, že bromidové ióny, a ako ukazujú niektoré práce [1, 3—6], aj dusičnanové ióny môžu v komplexoch vystupovať ako mostíky, vedie k domnienke, že uvedené heterogénne komplexy sú viacjadrové komplexy, z ktorých prvý je pravdepodobne polymér a druhý dimér.

Ako vyplýva z údajov literatúry [11], absorpčný pás v oblasti 400 m μ , ktorý spôsobuje zelenú farbu komplexov Ni^{II}, svedčí o hexakoordinácii. Skutočnosť, že v spomínaných heterogénnych komplexoch vzniká len posun tohto absorpčného pásu k 444 m μ a zložitý absorpčný pás v oblasti 600—700 m μ [12, 13] charakteristický pre tetraedrické komplexy sa nevyskytuje, svedčí o tom, že tieto komplexy majú oktaedrickú stavbu, v ktorej sú voľné koordinačné miesta obsadené molekulami rozpúšťadla.

Skúmanie vplyvu dusičnanových iónov (obr. 8) na absorpciu acetónového roztoku bromidu nikelnatého svedčí o existencii disproporcionačnej rovnováhy.

Začiatočný prídavok LiNO₃ do roztoku NiBr₂ · 6H₂O v acetóne zvyšuje extinkciu takmer v celej skúmanej oblasti spektra (400—750 m μ). Extinkcia začne klesať len pri vlnovej dĺžke asi 480 m μ , kde absorbuje svetlo komplex pomerom Ni^{II} Br^{-I} = 1 2. Ďalším zvyšovaním koncentrácie LiNO₃ extinkcia opäť stúpa.

Vzrast extinkcie pri vlnovej dĺžke 444 m μ , kde absorbujú svetlo predovšetkým bromonitrátonikelnaté komplexy, je postupný, kým pri vlnových dĺžkach 400, 610, 646, 715 a 750 m μ , kde absorbujú svetlo bromonikelnaté komplexy, začne extinkcia sprvu (až do molárneho pomeru Ni^{II} NO₃^{-I} = = 1 0,5) vzrastať a potom plynule klesať.

Tieto výsledky opäť jednoznačne svedčia o tom, že dusičnanová skupina vstupuje do vnútornej koordinačnej sféry Ni^{II} ako ligand.

V dôsledku disproporcionácie bromidu nikelnatého na monobromonikelnatý a tribromonikelnatý komplexný ión existujú v roztoku minimálne tri druhy bromonikelnatých komplexov o vysokej koncentrácii. Je zrejmé, ba aj výsledky izomolárnych sérií v ternárnom systéme $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ to potvrdzujú, že stabilita rôznych teoreticky možných heterogénnych komplexov bude rôzna. Prednostne budú vznikať najstabilnejšie komplexy. Je veľmi pravdepodobné, že tvorba bromonitrátonikelnatých komplexov bude najľahšie prebiehať v zmysle substitúcie acetónu v najjednoduchšom bromonikelnatom komplexe.

Pre disproporcionačnú reakciu



nezávisle od toho, či vzniká jednoduchý alebo viacjadrový komplex, platí:

$$K = \frac{(\text{NiBr}^+)^m (\text{NiBr}_3^-)^n}{(\text{NiBr}_2^0)^p}$$

To však znamená, že prednostný vstup dusičnanovej skupiny do jedného komplexu, od ktorého závisí hodnota rovnovážnej konštanty disproporcionačnej reakcie, musí vyvolať posun rovnováhy.

Ak vstupuje dusičnanová skupina prednostne do komplexu NiBr^+ , vyvolá posun rovnováhy, pri ktorom sprvu vzrastá koncentrácia komplexu NiBr_3^- a klesne koncentrácia komplexu NiBr_2^0 (prirodzene aj komplexu NiBr^+), čo je v súlade s experimentom.

Ďalší prídavok LiNO_3 musí zapríčiniť postupný rozklad vyšších bromonikelnatých komplexov a extinkcia musí klesať okrem tej spektrálnej oblasti, v ktorej výrazne absorbujú heterogénne bromonitrátonikelnaté komplexy ($\sim 420 - 500 \text{ m}\mu$).

Na potvrdenie existujúcej rovnováhy sa robili ďalšie pokusy s molárnym pomerom $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} = 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 3$ a $1 : 4$.

Vychádza sa pritom z údajov známych zo sústavy $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ [13].

Ak existuje v roztoku uvedená rovnováha a dusičnanová skupina vstupuje prednostne do komplexu NiBr^+ , prídavok LiNO_3 musí analogicky vplyvať na zmenu extinkcie v každom systéme, v ktorom existuje uvedená rovnováha, kým v systéme, kde je rovnováha posunutá v smere tvorby komplexu NiBr_3^- , nemôže sa tento vplyv prejaviť. Experimentálne výsledky (obr. 9 a 10) potvrdzujú uvedený predpoklad.

V systémoch s nižším obsahom bromidov ($\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} = 1 : 1; 1 : 1,5$) vzniká analogická zmena absorpčného spektra ako v roztoku bromidu nikelnatého (obr. 9).

V systémoch s vyšším obsahom bromidov ($\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} = 1 : 3; 1 : 4$) analo-

gické zmeny, naopak, nevznikajú (obr. 10). Extinkcia pri vlnových dĺžkach 400, 610, 645, 710 a 750 m μ plynule klesá, kým extinkcia pri vlnových dĺžkach 430, 440 a 470 m μ plynule stúpa.

Súhrn

Spektrálnofotometricky sme sledovali sústavy Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O—LiNO₃—(CH₃)₂CO a Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O—LiBr—LiNO₃—(CH₃)₂CO.

Zistilo sa, že v uvedených sústavách dochádza k tvorbe viacerých nitrátonikelnatých, resp. bromonitrátonikelnatých komplexov. Zistila sa tvorba oktaedrických nitrátonikelnatých komplexov s pomerom Ni^{II} : NO₃^{-I} = 1 1, 1 2 a väčším než 1 2, ktoré sa koordinačne dosycujú molekulami rozpúšťadla.

Metódou izomolárnych sérií sa zistilo, že vstupom dusičnanového iónu ako liganda do vnútornej koordinačnej sféry Ni^{II} sa sféra stabilizuje pri pomere Ni^{II} : Br^{-I} NO₃^{-I} = 1 1 1 a 1 1 2.

Predpokladáme, že heterogénne komplexy Ni^{II} s dusičnanovým a bromidovým iónom ako ligandom sa koordinačne dosycujú molekulami rozpúšťadla a majú oktaedrickú stavbu.

Metódou monovariantných zmien a skúmaním spektier sa sledoval vplyv dusičnanových iónov na posun rovnováhy v sústavách NiBr₂ · 6H₂O—(CH₃)₂CO, resp. Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O—LiBr—(CH₃)₂CO pri molárnom pomere Ni^{II} : Br^{-I} = = 1 1; 1 1,5; 1 3 a 1 4.

Tieto experimentálne výsledky potvrdili existenciu disproportionačnej rovnováhy v acetónových roztokoch bromidu nikelnatého a dokázali, že tvorba heterogénnych bromonitrátonikelnatých komplexov prebieha pravdepodobne v dôsledku substitúcie rozpúšťadla v komplexe [NiBr(solvent)_n]⁺.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ НИТРАТО- И БРОМНИТРАТОНИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ В АЦЕТОНЕ

Т. Шрамко

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Спектрофотометрически изучались системы Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O—LiNO₃—(CH₃)₂CO или же Ni(ClO₄)₂ · 6H₂O—LiNO₃—LiBr—(CH₃)₂CO.

Было установлено, что в этих системах происходит образование нескольких нитратоникелевых или бромнитратоникелевых комплексов. Установлено образование октаэдрических нитратоникелевых комплексов, где Ni^{II} и NO₃^{-I} находятся в отношении 1 1, 1 : 2, 1 : > 2, координацию которых дополняют молекулы растворителя.

Методом изомолярных серий было найдено, что при вхождении нитратного иона

в качестве адденда во внутреннюю координационную сферу Ni^{II} он стабилизирует ее, если отношение $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} : \text{NO}_3^{-\text{I}}$ следующие 1 : 1 : 1 и 1 : 1 : 2.

Предполагается, что в гетерогенных комплексах Ni^{II} с нитратным и бром ионами в качестве аддендов происходит дополнение координации молекулами растворителя: на октаэдрическую структуру

Методом моновариантных измерений и изучением спектров исследовалось влияние нитратных ионов на сдвиг равновесия в системах $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ или $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ при молярных отношениях $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} = 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 3; 1 : 4$.

Эти экспериментальные результаты подтвердили существование диспропорционирующего равновесия в ацетонных растворах бромида никеля и показали, что образование гетерогенных бромнитратоникелевых комплексов, вероятно, протекает в результате замещения растворителя в комплексе $[\text{NiBr}(\text{растворитель})_n]^+$

SPEKTROPHOTOMETRISCHES STUDIUM DER NITRATO- UND BROMO-NITRATO-NICKEL(II)-KOMPLEXE IM AZETON

T. Šramko

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen technischen Hochschule,
Bratislava

Das System $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ resp. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ wurde spektrophotometrisch untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass in den angeführten Systemen die Bildung von mehreren Nitrato-nickel(II)- resp. Bromo-nitrato-nickel(II)-Komplexen eintritt.

Es wurde die Bildung oktaedrischer Nitrato-nickel(II)-Komplexe mit dem Verhältnis $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{NO}_3^{-\text{I}} = 1 : 1, 1 : 2$ und höherem als 1 : 2 festgestellt. Diese Komplexe werden durch Lösungsmittelmoleküle koordinativ abgesättigt.

Mittels Methode isomolarer Serien wurde festgestellt, dass durch den Eintritt des Nitrato-Ions als Liganden in die innere Ni^{II} -Koordinationsphäre, diese beim Verhältnis $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} : \text{NO}_3^{-\text{I}} = 1 : 1 : 1$ und 1 : 1 : 2 stabilisiert ist.

Es wird vorausgesetzt, dass heterogene Ni^{II} -Komplexe mit Nitrato- und Brom-Ionen als Liganden durch Lösungsmittelmoleküle koordinativ abgesättigt werden und durch oktaedrischen Bau gekennzeichnet sind.

Mittels Methode univarianter Änderungen und mit Hilfe des Studiums der Spektren wurde der Einfluss von Nitrato-Ionen auf die Gleichgewichtsverschiebung in Systemen $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, resp. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ beim Molarverhältnis $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} = 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 3$ und 1 : 4 verfolgt.

Durch diese Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen wurde die Existenz eines Disproportionierungsgleichgewichtes in Azetonlösungen von Nickel(II)-bromid bestätigt, und es wurde gezeigt, dass die Bildung heterogener Bromo-nitrato-nickel(II)-Komplexe aller Wahrscheinlichkeit nach infolge der Substitution des Lösungsmittels im $[\text{NiBr}(\text{solvent})_n]^+$ -Komplex stattfindet.

LITERATÚRA

1. Walwork S. C., *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 311.
2. Bauer S. H., Addison C. C., *Proc. Chem. Soc.* **1960**, 251.
3. Gažo J., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT I*, 7. Bratislava 1962.
4. Gažo J., 7 ICCO, Stockholm 394 (1962).
5. Gažo J., *Chem. zvesti* **16**, 439 (1962).
6. Gažo J., Sborník sympózia „*Teoria i struktura związkow kompleksowych*“. Wrocław, Polska 1962 (v tlači).
Jørgensen C. K., *Acta Chem. Scand.* **8**, 175 (1954).
8. Jørgensen C. K., Bjerrum J., *Nature* **175**, 426 (1955).
9. Katzin L. I., Gebert E., *Nature* **175**, 425 (1955).
10. Poraj-Košic M. A., *Ž. struk. chim.* **2**, 218 (1961).
11. Katzin L. I., Lingafelter E. C., *Nature* **183**, 1672 (1959).
12. Gill N. S., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* **1959**, 3997.
13. Šramko T., *Kandidátska dizertačná práca*. Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1962.

Do redakcie došlo 15. 2. 1963

Adresa autora:

Inž. Tibor Šramko, C. Sc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.