

SPEKTROFOTOMETRICKÝ VÝSKUM CHLOROMEĎNATÝCH KOMPLEXOV V ACETÓNE (II) STARNUTIE ROZTOKU CHLORIDU MEĎNATÉHO V ACETÓNE

JÁN GAŽO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Z literatúry je už dávnejšie známy poznatok o zvláštnom chovaní acetónového roztoku chloridu meďnatého [1, 2]. Výsledky skúmania tejto sústavy, najmä jej elektrickej vodivosti, v staršom období však nedávali reprodukovateľné výsledky [1, 2]. Až nedávno boli zistené príčiny zmien roztoku chloridu meďnatého v acetóne pri skúmaní sústavy $\text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{acetón}$ [3]. J. K. Kochi zistil, že zmeny roztoku chloridu meďnatého v acetóne sú zapríčinené redukciou chloridu meďnatého na chlorid meďný. Priebeh tejto redukcie spomínaný autor znázornil rovnicou

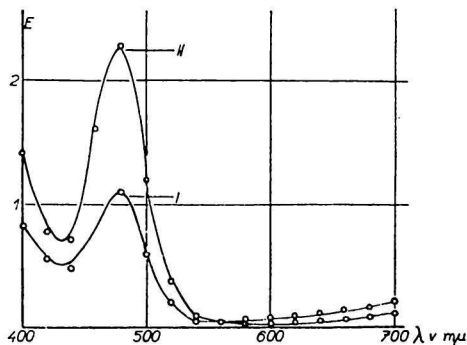


V tejto práci sa uvádzajú výsledky spektrofotometrického výskumu samovoľného starnutia roztoku chloridu meďnatého v bezvodom acetóne.

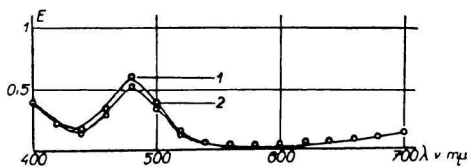
Experimentálna časť

Extinkcia sústavy chlorid meďnatý — acetón sa merala na spektrálnom fotometri vlastnej konštrukcie [4]. Acetón čistoty p. a. sa sušil a zbavoval metylalkoholu tak, ako to odporúča literatúra [5]. Bezvodý CuCl_2 sa získal dehydratáciou $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ čistoty p. a. v atmosfére HCl [6]. Bezvodý LiCl čistoty p. a. sa pripravil obdobne ako bezvodý CuCl_2 [6]. Roztoky boli uschovávané tak, že s vlhkosťou vzduchu prichádzali do styku len pri samom meraní.

Výsledky merania sú znázornené na obr. 1—5.



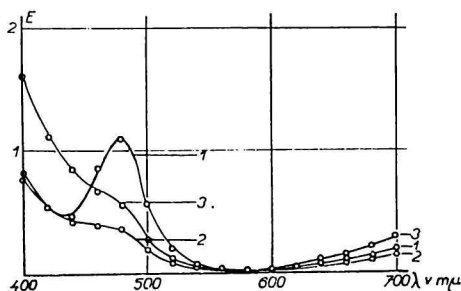
Obr. 1.



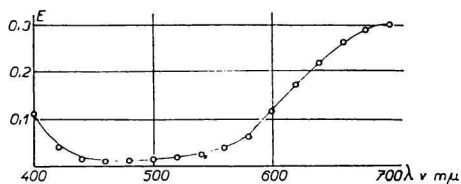
Obr. 2.

Obr. 1. I absorpčná krivka sústavy CuCl_2 — acetón. Konec. $\text{CuCl}_2 = 0,00585$ M. Meralo sa jednu hodinu po príprave roztoku. II. absorpčná krivka sústavy $\text{Cu}^{2+} - \text{LiCl}$ — acetón. Konec. $\text{Cu}^{2+} = 0,00326$ M. Konec. $\text{LiCl} = 0,00726$ M. Meralo sa ihneď po príprave roztoku.

Obr. Absorpčná krivka sústavy CuCl_2 — acetón. Konec. $\text{CuCl}_2 = 0,0031$ M. Krivky: 1 2 hodiny po príprave roztoku, 2. 4 hodiny po príprave roztoku.



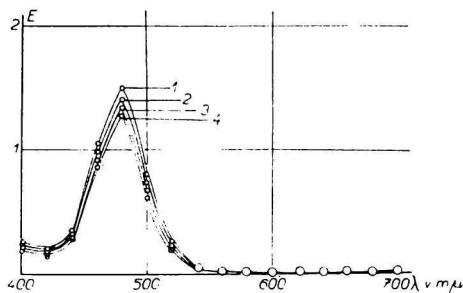
Obr. 3.



Obr. 4.

Obr. 3. Absorpční krivka sústavy CuCl_2 — acetón. Kone. $\text{CuCl}_2 = 0,0058$ M. Krivky: 1. 2 hodiny po príprave roztoku, 2. 24 hodín po príprave roztoku, 3. 47 hodín po príprave roztoku.

Obr. 4. Absorpční krivka sústavy CuCl_2 — acetón 80 dní po príprave roztoku. Kone. $\text{CuCl}_2 = 0,001$ M.



Obr. 5. Absorpčné krivky sústavy CuCl_2 — LiCl — acetón. Krivky: 1. 2 hodiny po príprave roztoku, 2. 24 hodín po príprave roztoku, 3. 48 hodín po príprave roztoku, 4. 72 hodín po príprave roztoku. Kone. $\text{CuCl}_2 = 0,00058$ M. Kone. $\text{LiCl} = 0,00684$ M.

Na obr. 1 sú uvedené absorpčné krivky sústav CuCl_2 — acetón (I) a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — LiCl — acetón (II). Na obr. 2 je znázornená zmena svetelnej absorpcie vo viditeľnej oblasti v priebehu 2—4 hodín po príprave základného roztoku CuCl_2 — acetón. Na obr. 3 je táto zmena v priebehu troch dní po príprave roztoku. Obr. 4 znázorňuje svetelnú absorpciu vo viditeľnej oblasti spektra roztoku CuCl_2 — acetón 80 dní po jeho príprave. Obr. 5 zachycuje zmenu svetelnej absorpcie roztoku CuCl_2 — LiCl — acetón vo viditeľnej oblasti spektra za podmienok, v ktorých je rovnováha v roztoku posunutá úplne v smere tvorby iónov CuCl_4^{2-} [7], a to v priebehu štyroch dní po príprave tohto roztoku. Pri meraniach sa používala kyveta o hrúbke 10,045 mm. Meralo sa pri $t = 25^\circ\text{C}$ a za použitia spektrálneho intervalu 5 mμ.

Diskusia

Porovnaním absorpčnej krivky sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{acetón}$ [7] s absorpčnou krivkou roztoku chloridu meďnatého ihneď po jeho príprave v oblasti 400–700 m μ (obr. 1) zisťujeme, že ide o dve veľmi podobné absorpčné krivky. Z podobnosti týchto kriviek a výsledkov analýzy ternárnej sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{acetón}$ metódou hraničného logaritmovania [7] možno usúdiť, že podstatnou príčinou zmeranej svetelnej absorpcie v čerstvo pripravenom roztoku $\text{CuCl}_2 - \text{acetón}$ je extinkcia komplexného iónu CuCl_4^{2-} .

Z obr. 2 a 3 vidieť, že sa extinkcia sústavy v priebehu času mení. Porovnávacími pokusmi sa zistilo, že tieto zmeny nenastávajú vplyvom teploty, vlhkosti alebo metylalkoholu prítomného v acetóne. Ako ukazuje obr. 2, zmeny svetelnej absorpcie roztoku chloridu meďnatého v priebehu 2–4 hodín po jeho príprave prebiehajú pomaly, pričom sa charakter tejto absorpcie v podstate nemení. Charakter svetelnej absorpcie roztoku $\text{CuCl}_2 - \text{acetón}$ sa podstatne zmení len priebehom niekoľkých dní po jeho príprave (obr. 3).

Počas skúmania ďalších zmien roztoku $\text{CuCl}_2 - \text{acetón}$ sa zistilo, že z roztokov o koncentrácii 0,02–0,0025 M sa vylučuje zelená látka, ktorá podľa zistenia J. K. Kochiho [3] je produktom reakcie



V roztokoch o koncentráciách nižších, ako je 0,0025 M, prebiehajú zmeny sprevádzané zmenou farby roztoku od hnedozelenej cez zelenú až po modrú, typickú pre zriedené vodné roztoky meďnatých solí.

Absorpčná krivka roztoku $\text{CuCl}_2 - \text{acetón}$ 80 dní po jeho príprave je čo do priebehu veľmi podobná absorpčnej krivke CuSO_4 vo vodnom roztoku [8]. V obidvoch prípadoch minimum absorpcie je pri 460 m μ . Táto podobnosť nasvedčuje, že svetelnú absorpciu vo viditeľnej oblasti acetónového roztoku CuCl_2 80 dní po jeho príprave zapríčiňuje najmä existencia väzieb $\text{Cu}-\text{O}$ [9].

Za účelom bližšieho objasnenia, v ktorej z foriem chloromeďnatých komplexov podlieha dvojmocná meď redukcii, bola pripravená sústava $\text{CuCl}_2 - \text{LiCl} - \text{acetón}$ s takým nadbytkom LiCl , ktorým bola rovnováha v sústave posunutá úplne v smere tvorby iónov CuCl_4^{2-} . Ako ukazuje obr. 5 a obr. 3, CuCl_4^{2-} oveľa ťažšie podlieha oxydačno-redukčným zmenám ako iné formy chloromeďnatých komplexov v acetóne.

Súhrn

Spektrofotometricky sa skúmala binárna sústava $\text{CuCl}_2 - \text{acetón}$. Z podobnosti absorpčných kriviek sa zistilo, že v čerstvo pripravenom roztoku chloridu meďnatého v acetóne svetelnú absorpciu vo viditeľnej oblasti zapríčiňuje predovšetkým prítomnosť iónov CuCl_4^{2-} . Ďalej sa zistilo, že optické vlastnosti roztoku chloridu meďnatého v acetóne sa v priebehu času samovoľne

menia. Z porovnania výsledkov starnutia acetónového roztoku CuCl_2 so zmenami prebiehajúcimi v sústave CuCl_2 — acetón — voda možno urobiť uzáver, že zmeny v sústave CuCl_2 — acetón nastávajú v dôsledku redukcie CuCl_2 na CuCl .

Svetelná absorpcia roztokov CuCl_2 v acetóne o veľmi nízkych koncentráciách sa po 80 dňoch veľmi podobá absorpcii vodných roztokov mednatých solí. Dvojmocná meď v ióne CuCl_4^{2-} je čo do oxydačno-redukčných zmien pomerne stabilná.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРМЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В АЦЕТОНЕ (II) СТАРЕНИЕ РАСТВОРА ХЛОРНОЙ МЕДИ В АЦЕТОНЕ

ЯН ГАЖО

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

Спектрофотометрически была исследована бинарная система CuCl_2 — ацетон. На основании подобности кривых абсорбции было установлено, что в свежеприготовленном растворе хлорной меди в ацетоне, световая абсорбция в видимой области способствована главным образом присутствием ионов CuCl_4^{2-} . Далее было установлено, что оптические особенности раствора хлорной меди в ацетоне в течении времени самовольно изменяются. На основании сравнения результатов при старении ацетонового раствора CuCl_2 с изменениями наступающими в системе CuCl_2 — ацетон — вода, можно сделать заключение, что изменения в системе CuCl_2 — ацетон, настанут вследствие восстановления CuCl_2 на CuCl .

Световая абсорбция растворов CuCl_2 в ацетоне при очень низких концентрациях по восьмидесяти дням является очень похожей на абсорбцию водных растворов медных солей. Двухвалентная медь в ионе CuCl_4^{2-} , что касается окислительно-восстанавливающих изменений, является сравнительно стабильной.

Поступило в редакцию 10. IV. 1956 г

SPKTRIPHOTOMETRISCHE FORSCHUNG VON CHLORKUPFER(II)-KOMPLEXEN IN ACETON (II) ALTERUNG DER LÖSUNG VON KUPFERCHLORID IN ACETON

JÁN GAŽO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde das binäre System CuCl_2 — Aceton spektrophotometrisch untersucht. Aus der Ähnlichkeit der Absorptionskurven wurde festgestellt, dass in frisch zubereiteter Lösung von Kupferchlorid in Aceton hauptsächlich die Anwesenheit von CuCl_4^{2-} -Ionen eine Lichtabsorption im sichtbaren Gebiete verursacht. Ferner wurde festgestellt, dass sich die optischen Eigenschaften der Lösung von Kupferchlorid in Aceton im Laufe der

Zeit von selbst ändern. Aus dem Vergleich der Ergebnisse des Alterns der Acetonlösung von CuCl_2 mit den Veränderungen, die im System CuCl_2 — Aceton — Wasser eintreten, kann der Schluss gezogen werden, dass diese Änderungen im System CuCl_2 — Aceton als Folge der Reduktion von CuCl_2 zu CuCl eintreten.

Die Lichtabsorption der Lösungen von CuCl_2 in Aceton in sehr niedrigen Konzentrationen gleicht nach 80 Tagen sehr der Absorption wässriger Lösungen von Kupfersalzen. Das zweiwertige Kupfer im CuCl_4^{2-} -ion ist hinsichtlich oxydierender-reduzierender Änderungen verhältnismässig stabil.

In die Redaktion eingelangt den 10. IV. 1956

LITERATÚRA

1. Jones H. C., Veazey W., Z. phys. Chem. 61, 641 (1908).
2. Kohlschütter V., Ber. 37, 1153 (1904).
3. Kochi J. K., J. am. chem. Soc. 77, 5274 (1955).
4. Plško E., Gažo J., Chem. Zvesti 10, 250 (1956).
5. Keil B., *Laboratorní technika organické chemie*, Praha 1953.
6. Vanino L., *Präparative Chemie I*, Stuttgart 1937.
7. Gažo J., Chem. Zvesti 8, 509 (1956).
8. Mellon M., *Absorbcionnaja spektroskopija*, Moskva 1953, 136.
9. Grinberg A. A., *Úvod do chemie komplexních sloučenin*, Praha 1954, 249.

Došlo do redakcie 10. IV. 1956