

# SPEKTROFOTOMETRICKÝ VÝSKUM CHLOROMEĎNATÝCH KOMPLEXOV V ACETÓNE (IV)

JÁN GAŽO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V jednej z predošlých prác [1] sa na základe experimentálnych údajov zistila rovnovážna konštanta sústavy  $\text{Cu}^{2+} + 4 \text{Cl}^- = \text{CuCl}_4^{2-}$ . Z tejto hodnoty sa metódou Chodakovovou vypočítali rovnovážne konštanty pre jednotlivé stupne chloromednatých komplexov nižších než  $\text{CuCl}_4^{2-}$  bez toho, že by bola experimentálne dokázaná existencia a zloženie týchto komplexov. Ako je známe, zisťovanie zloženia komplexov nachádzajúcich sa vedľa seba v roztokoch je obvykle veľmi obťažné. V tejto práci je opísaná modifikovaná metóda hraničného logaritmovania na stanovenie komplexného iónu  $\text{CuCl}_3^-$  vedľa iónu  $\text{CuCl}_4^{2-}$  metódou spektrálne fotometrickej. Záver vykonaný z merania uvedenou metódou sa overuje metódou izomolárných sérií.

## Experimentálna časť

Pri meraniach sa použili tie isté základné chemikálie a prístroj ako v predchádzajúcich prácach [1, 2, 3]. Bezvodý chlorid lítny sa získal tepelnou dehydratáciou hydrátu čistoty p. a. v atmosfére HCl [4]. Použili sa p. a. preparáty NaCl a KCl a chemicky čistý preparát CsCl značky Merck. Meralo sa pri teplote 25 °C, v spektrálnom intervale 5 m $\mu$ , v kvete o hrúbke 10,045 mm.

### *Sústava $\text{CuCl}_2$ — LiCl — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$*

Na základe poznatkov o starnutí acetónového roztoku chloridu meďnatého a o najvhodnejšej dobe na vykonanie meraní v tejto sústave [2] merala sa v období 2—3 hodín po príprave základného roztoku chloridu meďnatého v acetóne svetelná absorpcia pri 480 m $\mu$  roztokov o rôznom molárnom pomere  $\text{CuCl}_2$  : LiCl.

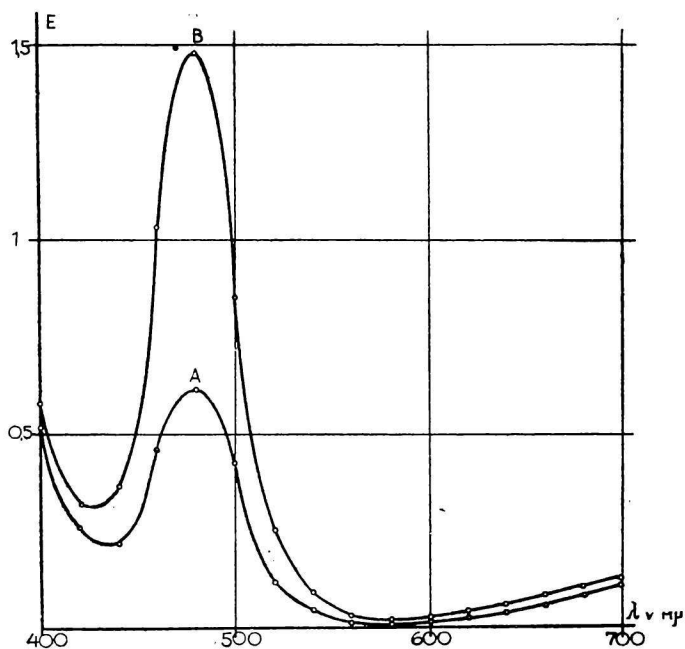
Na obr. 1. je uvedená zmena svetelnej absorpcie vo viditeľnej oblasti roztoku  $\text{CuCl}_2$  —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  vplyvom LiCl.

V sústave  $\text{CuCl}_2$  — LiCl —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  sa skúmala závislosť zmeny log  $E'$  (logaritmus rozdielu extinkcie po pridaní LiCl do acetónového roztoku chloridu meďnatého a pred jeho pridaním) v závislosti od logaritmu koncentrácie  $\text{Cl}^-$  (obr. 2). V tej istej sústave sa skúmala aj zmena extinkcie roztokov metódou izomolárných sérií (obr. 3).

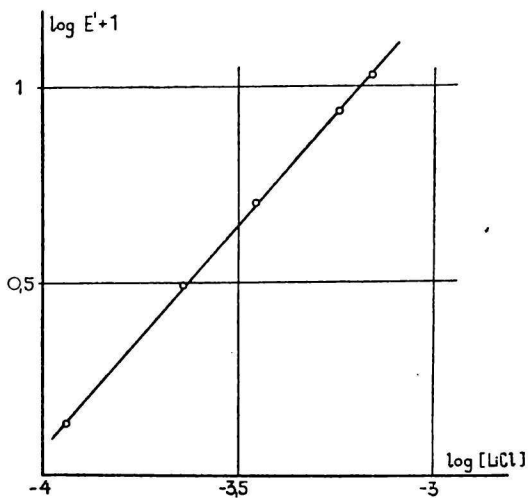
### *Sústava $\text{CuCl}_2$ — chlorid alkalického kovu — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$*

Prvá časť prác venovaná vplyvu NaCl, KCl, resp. CsCl na acetónový roztok chloridu meďnatého sa vykonala takto: Nasýtený acetónový roztok príslušného chloridu alkalického kovu sa s acetónovým roztokom  $\text{CuCl}_2$  zmiešal tak, aby koncentrácia chloridu meďnatého v každom prípade bola rovnaká. Zistilo sa, že sa extinkcia roztoku chloridu meďnatého v acetóne a v nasýtenom roztoku spomínaných chloridov alkalických kovov takmer nemení. Vyplýva to z mimoriadne malej rozpustnosti NaCl, KCl a CsCl v acetóne.

V druhej časti uvedených pokusov sa NaCl, KCl a CsCl rozpúšťali priamo v acetónovom roztoku chloridu meďnatého. Zistilo sa, že sa extinkcia roztoku chloridu meďnatého po rozpustení NaCl a KCl pri 480 m $\mu$  silne zvyšuje. Toto zvyšovanie extinkcie



Obr. 1. A — absorpčná krivka sústavy  $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ; B — absorpčná krivka sústavy  $\text{CuCl}_2 - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ;  $\text{CuCl}_2 = 0,0037 \text{ M}$ ,  $\text{LiCl} = 0,00069 \text{ M}$ .



Obr. 2. Závislosť  $\log E'$  od  $\log(\text{Cl}^-)$  pri  $480 \mu\text{m}$ .  $\text{CuCl}_2 = 0,00227 \text{ M}$ ,  $\text{LiCl}$  od  $0,00011 \text{ M}$  do  $0,000678 \text{ M}$ .

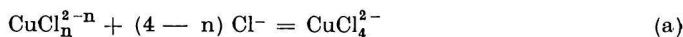
možno vysvetliť tvorbou chloromeďnatanu sodného a draselného zloženia  $X_2[CuCl_4]^{2-}$  v dôsledku prechodu NaCl a KCl z tuhej fázy do roztoku a v dôsledku ich zlučovania s iónmi  $CuCl_n^{2-n}$ . V prípade CsCl extinkcia sústavy klesá, pričom sa z roztoku vylučuje žltá látka (pravdepodobne chloromeďnatan cézny).

### Diskusia

Ako som už spomenul, merania v sústave chlorid meďnatý — chlorid lítny — acetón sa vykonali jednak modifikovanou metódou hraničného logaritmovania, jednak metódou izomolárnych sérií — metódou Ostromyslenského — Joba [5, 6, 7].

Pri vypracovaní modifikovanej metódy hraničného logaritmovania vychádzal som z týchto predpokladov: Ak sa pridávaním iónov  $Cl^-$  do acetónového roztoku chloridu meďnatého svetelná absorpcia vo viditeľnej oblasti zväčšuje obdobne, ako keby sa zvyšovala koncentrácia zložky zapríčiňujúcej svetelnú absorpciu, znamená to, že sa v roztoku tvorí komplex spôsobujúci svetelnú absorpciu v skúmanej oblasti. Ak poznáme zloženie tohto komplexu, môžeme modifikovanou metódou hraničného logaritmovania zistiť, z ktorého iónu existujúceho v roztoku sa tvorí komplex známeho zloženia.

Ak sa komplexný ión zloženia  $CuCl_4^{2-}$  tvorí z iónu  $CuCl_n^{2-n}$  účinkom iónov  $Cl^-$ , ako je to v prípade acetónového roztoku chloridu meďnatého, možno tvorbu komplexného iónu  $CuCl_4^{2-}$  vyjadriť rovnicou



Logaritmovaním vzťahu pre rovnovážnu konštantu sústavy naznačenej rovnicou (a) získame vzťah

$$\log[CuCl_4^{2-}] = (4 - n) \log[Cl^-] + \log[CuCl_n^{2-n}] - \log K \quad (b)$$

V predošlej práci sa zistilo, že chloromeďnaté komplexy s menším počtom chlórových adendov ako 4 neabsorbujú svetlo pri 480  $m\mu$ . Silnú svetelnú absorpciu pri 480  $m\mu$  zapríčiňuje len komplexný ión  $CuCl_4^{2-}$ . Preto pre sústavu  $CuCl_2 - LiCl - CH_3.CO.CH_3$  možno postaviť tento vzťah pre závislosť zvyšovania extinkcie pri 480  $m\mu$  od rastu koncentrácie  $CuCl_4^{2-}$ :

$$E' = k [CuCl_4^{2-}] \quad (c)$$

Pri konštantnej koncentrácii  $CuCl_n^{2-n}$ , čo možno dosiahnuť konštantnou koncentráciou chloridu meďnatého v acetóne, získavame konečný vzťah

$$\log E' = (4 - n) \log[Cl^-] + K' \quad (d)$$

V grafickom znázornení rovnice (d) sa hodnota  $(4 - n)$  rovná hodnote smernice získanej priamky. Z hodnoty  $(4 - n)$  možno potom vypočítať  $n$  čiže počet chlórových atómov obklopujúcich  $Cu^{2+}$  v komplexe, z ktorého sa  $CuCl_4^{2-}$  tvorí účinkom chloridových iónov.

Z obr. 1 vidieť, že pridávaním LiCl do acetónového roztoku chloridu mednatého sa extinkcia sústavy v oblasti od 400 do 700  $m\mu$  silne zvyšuje, a to tak, ako keby sa zvyšovala koncentrácia tej zložky, ktorá spôsobuje silnú svetelnú absorpciu vo viditeľnej oblasti spektra acetónového roztoku chloridu mednatého. Ako sa zistilo [1], túto absorpciu zapríčiňujú ióny  $CuCl_4^{2-}$ . Toto oprávňuje použiť spomínanú metódu.

Z obr. 2 vyplýva, že  $(4 - n)$  sa veľmi málo líši od jedničky, teda že  $n$  sa rovná 3. Na základe tohto poznatku môžeme vyvodzovať, že tvorba  $CuCl_4^{2-}$  v rozmedzí koncentrácií, v akom sa vykonali merania, prebieha podľa rovnice



Uvedená metóda má rovnaké nedostatky ako metóda hraničného logaritmovania [1, 7, 8, 9].

Za účelom overenia záveru urobeného na základe modifikovanej metódy hraničného logaritmovania vykonali sa merania v sústave chlorid mednatý — chlorid lítny — acetón aj metódou izomolárnych sérií [5, 6, 7].

Metóda izomolárnych sérií vychádza z týchto predpokladov. Ak sa komplex tvorí podľa rovnice



logaritmovaním vzťahu pre rovnovážnu konštantu sústavy naznačenej rovnicou (f) získavame vzťah

$$\log[A_mB_n] = m \log[A] + n \log[B] - \log K \quad (g)$$

Za predpokladu, že molárny pomer zložiek tvoriacich komplex sa mení, ale súčet mólov ostáva stály, možno napísať rovnicu

$$[A] + [B] = \text{konšt.} \quad (h)$$

Aby sme zistili, v ktorom z roztokov je koncentrácia vznikajúceho komplexu maximálna, vykonáme ďalšie početné úpravy rovníc (g) a (h). Maximum na krivke  $E - [A] : [B]$  zistíme diferencovaním rovnice (g) a (h) a postavením diferenciálu rovnice (g) rovným nule.

Diferencovaním rovnice (g) a postavením diferenciálu rovným nule dostaneme vzťah

$$\frac{d[A_mB_n]}{[A_mB_n]} = \frac{m d[A]}{[A]} + \frac{n d[B]}{[B]} = 0 \quad (i)$$

Diferencovaním rovnice (h) získame vzťah

$$d[A] + d[B] = 0 \quad (j)$$

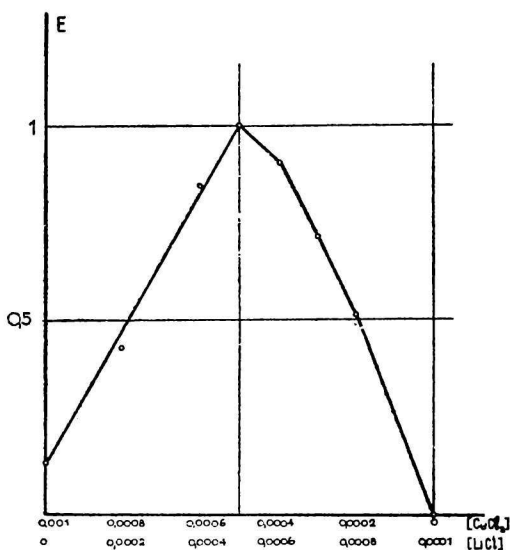
Ak v rovnici (i)  $d[A]$  nahradíme  $-d[B]$  (čo vyplýva z rovnice (j)), dostávame:

$$\frac{m}{[A]} = \frac{n}{[B]} \quad (k)$$

Z rovnice (k) vyplýva, že pri rôznych pomeroch  $[A] : [B]$  a pri konštantnej úhrnnej koncentrácii  $A + B$  koncentrácia  $A_mB_n$  dosiahne maximum v tom roztoku, v ktorom pomer zložiek sa rovná pomeru ich zastúpenia v komplexe.

Pretože koncentrácia  $\text{CuCl}_4^{2-}$  je úmerná extinkcii, maximum na krivke  $E$  —  $[\text{CuCl}_2] : [\text{Cl}^-]$  sa dosiahne pri tom pomere, v akom sú zastúpené zložky, z ktorých vzniká  $\text{CuCl}_4^{2-}$ .

Ako vidieť na obr. 3, maximum na krivke  $E$  —  $[\text{CuCl}_2] : [\text{Cl}^-]$  je pri pomere 1 : 1, čo súhlasí so záverom urobeným na základe modifikovanej metódy hraničného logaritmovania. Tvar krivky na obr. 3 nasvedčuje, že komplexný



Obr. 3. Meranie závislosti  $E$  v sústave  $\text{CuCl}_2$  —  $\text{LiCl}$  —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  od rôzneho pomeru  $(\text{CuCl}_2) : (\text{LiCl})$  pri konštantnej úhrnnej koncentrácii  $\text{CuCl}_2 + \text{LiCl}$  pri 480  $\mu$ .

ión  $\text{CuCl}_4^{2-}$  v acetóne je stabilný, čo sa dokázalo aj určením jeho rovnovážnej konštanty v jednej z predošlých prác [1].

Z experimentálnych údajov ďalej vyplýva, že všetky skúmané chloridy alkalických kovov posúvajú v acetónových roztokoch  $\text{CuCl}_2$  rovnováhu v smere tvorby chloromednatých komplexov. Je to v úplnom súhlase s teóriou o vplyve polarizačného účinku iónov na tvorbu komplexných zlúčenín [10].

### Súhrn

Vykonal sa spektrálne fotometrický výskum v sústave chlorid mednatý — chlorid alkalického kovu — acetón. Použili sa chloridy:  $\text{LiCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  a  $\text{CsCl}$ .

Zistilo sa, že všetky skúmané chloridy posúvajú v acetónových roztokoch  $\text{CuCl}_2$  rovnováhu v smere tvorby chloromednatých komplexov. Vypracovala

sa modifikovaná metóda hraničného logaritmovania, pomocou ktorej sa dokázala prítomnosť iónu  $\text{CuCl}_3^-$  vedľa iónu  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Záver vykonaný z merania modifikovanou metódou hraničného logaritmovania sa potvrdil metódou Ostromyslenského — Joba.

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРКОМПЛЕКСОВ МЕДИ В АЦЕТОНЕ (IV)

ЯН ГАЗО

Кафедра неорганической химии Словацкого Политехнического института  
в Братиславе

Выводы

Проведено спектрофотометрическое исследование в системе хлорид двухвалентной меди — хлорид щелочного металла — ацетон. Употребились следующие хлориды: LiCl, NaCl, KCl и CsCl.

Определено, что все исследованы хлориды смещают в ацетоновых растворах  $\text{CuCl}_2$  равновесие в направлении творения хлормедных комплексов. Разработан модифицированный метод предельного логарифмирования, с помощью которого доказано присутствие иона  $\text{CuCl}_3^-$  возле иона  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Вывод сделан на основании измерений приобретенных модифицированным методом предельного логарифмирования был тоже подтвержден методом Оstromyslenskogo — Joba.

Поступило в редакцию 29. 6. 1956 г.

## SPEKTROPHOTOMETRISCHE FORSCHUNG VON CHLORKUPFER (II)- KOMPLEXEN IN ACETON (IV)

JÁN GAŽO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in  
Bratislava

Zusammenfassung

Es wurde die spektrophotometrische Forschung im System Kupferchlorid — Chlorid eines Alkalimetalls — Aceton durchgeführt. Dabei kamen folgende Chloride zur Anwendung: LiCl, NaCl, KCl und CsCl.

Es wurde festgestellt, dass alle geprüften Chloride in Acetonlösungen von  $\text{CuCl}_2$  das Gleichgewicht in Richtung der Bildung von Chlorkupfer(II)-Komplexen verschieben. Es wurde eine modifizierte Methode des Grenzlogarithmierens ausgearbeitet, mittels welcher die Anwesenheit des  $\text{CuCl}_3^-$ -ions neben dem  $\text{CuCl}_4^{2-}$ -ion nachgewiesen wurde. Die aus der Messung nach der modifizierten Methode des Grenzlogarithmierens gezogene Schlussfolgerung wurde durch die Methode von Ostromyslenskij—Job bestätigt.

In die Redaktion eingelangt den 29. 6. 1956

## LITERATÚRA

1. Gažo J., Chem. Zvesti 10, 509 (1956). — 2. Gažo J., Chem. Zvesti 10, 612 (1956). — 3. Gažo J., Chem. Zvesti 11, 8 (1957). — 4. Vanino L., *Präparative Chemie I*, Stuttgart 1937. — 5. Ostromyslenskij I., Ber. 44, 268 (1911). — 6. Job P., Ann. Chim. 9, 113 (1928). — 7. Babko A. K., *Fiziko-chimickýj analiz kompleksnych sojedinenij v rastvorach*, Kijev 1955, 57. — 8. Bent H. E., French C. L., J. am. chem. Soc. 63, 568 (1941). — 9. Adamovič L. P., *Učennyyje zapisky Charkovskogo universiteta 54. Trudy chimickýskogo Fakulteta i Instituta chimii ChGU*, 1954, 12, 123. — 10. Nekrasov B. V., *Kurs obščej chimii*, Moskva 1955, 713—748.

Došlo do redakcie 29. 6. 1956