

POLAROGRAFICKÉ SKÚMANIE CHLOROMEĎNATÝCH KOMPLEXOV V ACETÓNE

J. GAŽO, J. SÜSS*

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Výsledky predchádzajúcich prác jedného z nás [1—8], súvisiace so spektrálne fotometrickým štúdiom halogenomeďnatých komplexov v acetóne, a najmä výsledky, týkajúce sa oxydačno-redukčných vlastností heterogénnych halogenomeďnatých komplexov [2, 3, 7—9], boli podnetom preštudovať acetónové sústavy chloromeďnatých komplexov polarograficky. V predchádzajúcich prácach sa totiž zistilo, že oxydačno-redukčným zmenám ľahko podliehajú také meďnaté komplexy v acetóne, ktoré vo vnútornej koordinačnej sfére obsahujú aj chlór aj acetón. Oxydačno-redukčné zmeny takýchto komplexov sa vysvetlili vzájomným vplyvom ligandov [3, 8, 12]. Polarografické štúdium malo za úlohu doplniť, resp. spresniť naše predstavy o zložení a najmä o vlastnostiach chloromeďnatých komplexov v acetóne a prispieť k riešeniu otázok vzájomného vplyvu ligandov v komplexoch dvojmocej medi.

Úlohou tejto práce nebolo teda napríklad stanovenie presných hodnôt polvlnových potenciálov, ale len zistenie zmien polarografických vln v závislosti od pomeru $[Cu^{2+}]$ $[Cl^-]$ v roztokoch.

Z toho sa potom usudzovalo na zloženie a vlastnosti polarograficky aktívnych komplexov.

Experimentálna časť

Použité roztoky a prístroj

Ako rozpúšťadlo sa použil acetón čistoty p. a. (výrobok Lachema), ktorý sa pred upotrebením ešte raz rektifikoval. Sušenie acetónu bezvodým chloridom vápenatým sa neosvedčilo, pretože takto pripravený acetón obsahuje stopy chloridov, ktoré sa pri polarografovaní acetónových roztokov obsahujúcich Cu^{2+} prejavia (pozri ďalej). Pri polarografickom sledovaní chloromeďnatých komplexov v acetóne sa ako základný elektrolyt použil $LiNO_3$, ktorý je pomerne dobre rozpustný v acetóne. Dusičnan lítny sa pripravil z predajného preparátu (výrobok Lachema) čistoty pss. trojnásobným prekryštalovaním z acetónu. Aj po takomto čistení $LiNO_3$ obsahoval stopy chloridov. Ako základný roztok Cu^{2+} sa pripravil 10^{-2} M roztok $Cu(NO_3)_2 \cdot 3 H_2O$ z preparátu čistoty p. a. (výrobok Analar). Ako komplexotvorné činidlo sa použil acetónový roztok $LiCl$. Základný 10^{-2} M roztok $LiCl$ sa pripravil z preparátu čistoty p. a. (výrobok Merck).

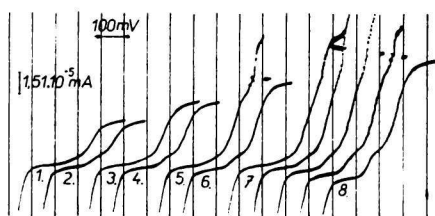
Pri práci sa použil Heyrovského polarograf typu V-301 v normálnom zapojení s galvanometrom o citlivosti $2,7 \cdot 10^{-9}$ A/m/mm a s dobou kyvu 6 sekúnd. Použila sa kapilára o \varnothing 0,08 mm v normálnom a vodorovnom usporiadaní. Výsledky v oboch prípadoch boli rovnaké. Pri polarografovaní sa používala Novákova nádobka s ortuťovou anódou a ochranným krytom pre polarografovanie v atmosfére inertného plynu, ako aj Kalouskova nádobka s oddelenou referentnou elektródou. Ako referentná elektróda sa vyskúšala

* Experimentálna časť práce sa vykonala v rámci diplomovej práce J. Süssa.

normálna kalomelová elektróda a kalomelová elektróda v acetóne [10]. Ani jedna elektróda nedávala uspokojivé výsledky v dôsledku difúzie chloridov do skúmaného roztoku, čo silne ovplyvňovalo výsledky merania. Preto sa používala 1 M merkurosulfátová elektróda (MSE). Pre obmedzenie silnej difúzie z roztoku porovnávacej elektródy do skúmaného roztoku a naopak sa vývrt Kalouskovej nádoby utesnil celulózovou drvinou. Nevýhoda takejto elektródy bola v tom, že existoval difúzny potenciál na rozhraní acetón—voda a že bola možnosť difúzie acetónu do porovnávacej elektródy a vody do skúmaného roztoku. V dôsledku difúzie acetónu do porovnávacej elektródy nebolo možné zabezpečiť stálosť jej potenciálu. Pokusne sa zistilo, že počas zaznamenávania 50 kriviek sa potenciál porovnávacej elektródy podstatne nezmenil. Preto sa použila jedna porovnávacia elektróda na zaznamenanie maximálne 50 kriviek. Kyslík sa z acetónu odstránil prebublávaním dusíkom. Nezávisle od toho, či bol dusík vopred nasycovaný acetónom alebo nie, prebublávaním v priebehu 10 minút sa acetón neodparil natoľko, že by to merateľne vplývalo na hodnotu i_D . Pri polarografovaní sa dôsledne dodržiaval prebublávací čas 5 minút, ktorý stačil na odstránenie kyslíka zo skúmaného roztoku.

Údaje o polarografickom sledovaní acetónových roztokov chloromiednatých komplexov

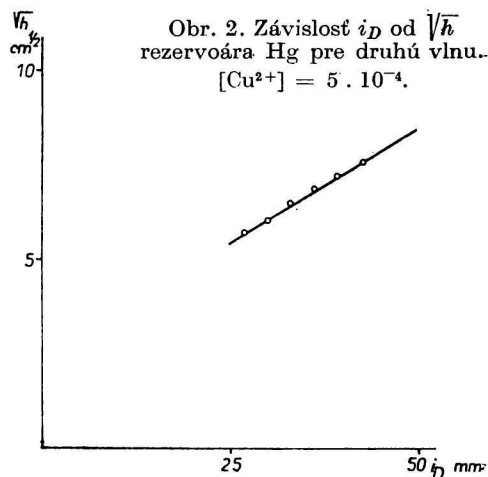
Acetónový roztok $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dáva katodickú vlnu odpovedajúcu iónom $[\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_x]^{2+}$ (v práci sa označuje ako druhá vlna; krivka 1, obr. 3). Roztoky o vyššej koncentrácii dusičnanu mednatého dávajú polarografickú vlnu s deformovanou vrchnou časťou. Táto deformácia sa potláča prídavkom acetónového roztoku chloridu lítneho, pričom stačí, aby sa v skúmaných roztokoch pomer $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ pohyboval okolo 1 : 10. Tento vplyv LiCl vidieť na obr. 1. Podobné vlastnosti chloridov zistili aj



Obr. 1. Závislosť i_D od koncentrácie $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

1. $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-5}$; 2. $[\text{Cu}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-5}$,
 $[\text{Cl}^-] = 4 \cdot 10^{-6}$; 3. $[\text{Cu}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-4}$;
 4. $[\text{Cu}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cl}^-] = 4 \cdot 10^{-6}$;
 5. $[\text{Cu}^{2+}] = 2,4 \cdot 10^{-4}$; 6. $[\text{Cu}^{2+}] = 2,4 \cdot 10^{-4}$,
 $[\text{Cl}^-] = 4 \cdot 10^{-6}$; 7. $[\text{Cu}^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-4}$;
 8. $[\text{Cu}^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cl}^-] = 5 \cdot 10^{-5}$.

Merané v Nováckovej nádobke.
Prvá abscisa 100 mV.

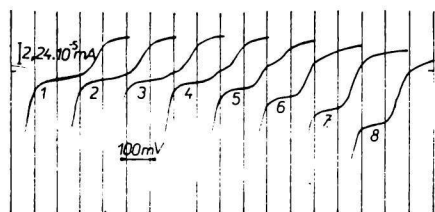


Obr. 2. Závislosť i_D od \sqrt{h} rezervoára Hg pre druhú vlnu.
 $[\text{Cu}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$.

Hans a Sturm [11] v etanole, glyceríne a i., keď skúmali vznik maxim druhého rádu na polarografických vlnách CuCl_2 v uvedených rozpúšťadlách. V týchto prípadoch bol však pomer $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ oveľa vyšší, a to okolo 1000 : 1. Ako vyplýva z obr. 2, závislosť medzi \sqrt{h} a i_D je priamková, avšak priamka neprechádza počiatkom.

Prídavkom acetónového roztoku LiCl do acetónového roztoku dusičnanu mednatého vzniká v anodickej časti nová vlna (v práci označovaná ako prvá vlna), ktorá sa zvyšuje

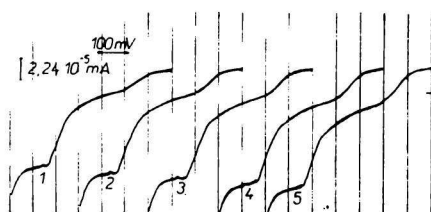
vaním pomeru $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ zväčšuje na úkor katodickej vlny solvatovaných iónov Cu^{2+} , pričom katodická vlna pri pomere $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] \approx 1 : 1,6$ vymizne. Už aj tento pomer dovoľoval predpokladať, že prvá anodická vlna odpovedá iónu $[\text{CuCl}]^+$. Ďalším zvyšovaním koncentrácie LiCl by sa dalo očakávať, že sa prvá vlna bude zmenšovať, prípadne že sa objaví nová vlna odpovedajúca vyššiemu chlorokomplexu. V skutočnosti prvá vlna rastie ďalej a len pri pomere $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{2+}] \approx 2,7 : 1$ (obr. 10) vzniká ďalšia vlna (v práci označovaná ako tretia vlna). Tieto zmeny, nastávajúce v dôsledku pridávania acetónového roztoku LiCl do acetónového roztoku $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, sú znázornené na obr. 3, 4 a 5. Obr. 6 a 7 ukazuje, že aj závislosť \sqrt{h} od i_D pre tzv. prvú a tretiu vlnu má priamkový charakter, pričom ani v tomto prípade priamky neprechádzajú počiatkom.



Obr. 3. Vznik novej anodickej vlny prídavkom iónov Cl^- . $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$.

1. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 0$; 2. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 0,04$;
3. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 0,12$;
4. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 0,32$; 5. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 0,72$;
6. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 1,32$;
7. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 2,12$;
8. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 3,12$.

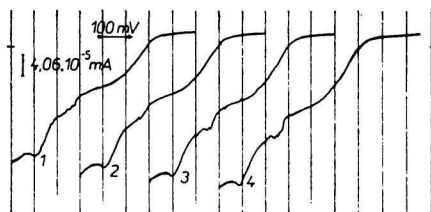
Merané v Kalouskovej nádobke voči 1 M MSE. Prvá abscisa 300 mV.



Obr. 4. Ďalší rast prvej vlny a vznik novej tzv. tretej vlny prídavkom iónov Cl^- . $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$.

1. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 4,12$; 2. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 4,52$;
3. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 4,92$;
4. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 5,32$;
5. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 5,72$.

Merané v Kalouskovej nádobke voči 1 M MSE. Prvá abscisa 300 mV.



Obr. 5. Ďalší rast prvej a tretej vlny prídavkom iónov Cl^- $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$.

1. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 9$; 2. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 10$;
3. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 11$;
4. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 12$.

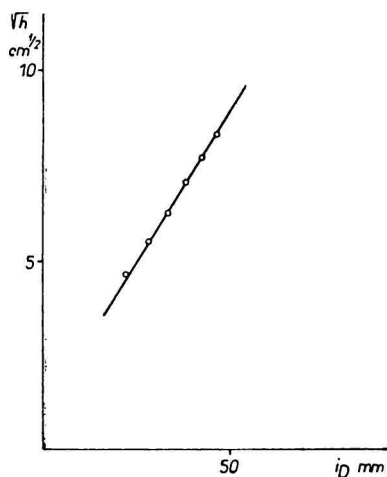
Merané v Kalouskovej nádobke voči 1 M MSE. Prvá abscisa 300 mV.

Pri pomere $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{2+}] 4,1 : 1$ (pozri obr. 4, krivka 1) sa na vzostupnej časti polarografickej vlny vyskytuje malý „kaz“, ktorý sa zvyšovaním spomínaného pomeru ďalej zväčšuje.

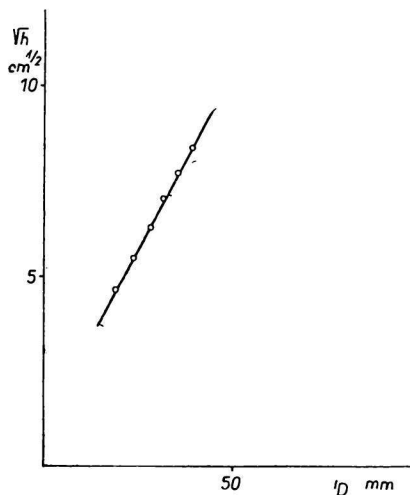
Aby sa dokázalo, že vznik najmä prvej vlny skutočne prislúcha chloromédnatému komplexu, vykonali sa ďalšie pokusy. Predovšetkým sa sledovalo, ako vplýva koncentrácia LiNO_3 na zmenu i_D prvej vlny. Výsledky merania ukázali, že koncentrácia LiNO_3 prakticky nevplýva na i_D prvej vlny. Tento poznatok je zaujímavý aj preto, lebo nie-

ktoré naše práce nasvedčujú, že LiNO_3 nie je úplne inertnou látkou voči mednatým komplexom v acetóne. Skúmali sa roztoky o koncentrácii LiNO_3 od 0,06 M do 0,3 M, o koncentrácii $\text{Cu}^{2+} \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ M a koncentrácii $\text{Cl}^- 6,4 \cdot 10^{-6}$ M. Ďalej sa zistovalo, či prítomnosť dusitanov neovplyvní vlnu, čo by svedčilo o vzniku komplexov s dusitanovými ligandmi v dôsledku oxidačno-redukčných zmien v skúmaných sústavách. Zistilo sa, že pridanie LiNO_2 do skúmaných systémov neovplyvňuje charakter a veľkosť prvej vlny.

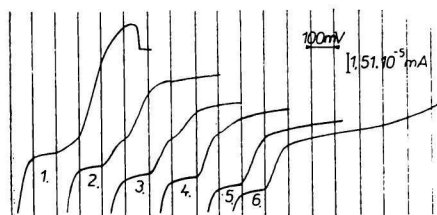
Skutočnosť, že prvá vlna prináleží chloromednatému iónu, najmä iónu $[\text{CuCl}]^+$, dokazujú výsledky polarografického sledovania izomolárnych roztokov $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (základný elektrolyt LiNO_3). Výsledky sú na obr. 8, 9 a 10. Z grafického znázornenia závislosti výšok prvej, druhej a tretej vlny od zloženia roztoku



Obr. 6. Závislosť i_D od \sqrt{h} rezervoára Hg roztoku pri $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ a $[\text{Cl}^-] = 4 \cdot 10^{-4}$.



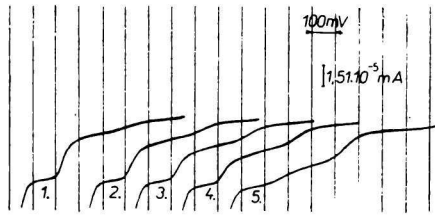
Obr. 7. Závislosť i_D od \sqrt{h} rezervoára Hg roztoku pri $[\text{Cu}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-4}$ a $[\text{Cl}^-] = 12 \cdot 10^{-4}$.



Obr. 8. Polarogramy izomolárnych roztokov.

1. $[\text{Cu}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-4}$; 2. $[\text{Cu}^{2+}] = 3,2 \cdot 10^{-4}$,
 $[\text{Cl}^-] = 0,8 \cdot 10^{-4}$; 3. $[\text{Cu}^{2+}] = 2,4 \cdot 10^{-4}$,
 $[\text{Cl}^-] = 1,6 \cdot 10^{-4}$; 4. $[\text{Cu}^{2+}] = 2,0 \cdot 10^{-4}$,
 $[\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-4}$; 5. $[\text{Cu}^{2+}] = 1,6 \cdot 10^{-4}$,
 $[\text{Cl}^-] = 2,4 \cdot 10^{-4}$; 6. $[\text{Cu}^{2+}] = 1,2 \cdot 10^{-4}$,
 $[\text{Cl}^-] = 2,8 \cdot 10^{-4}$.

Merané v Kalouskovej nádobke voči 1 M MSE. Prvá abscisa 300 mV

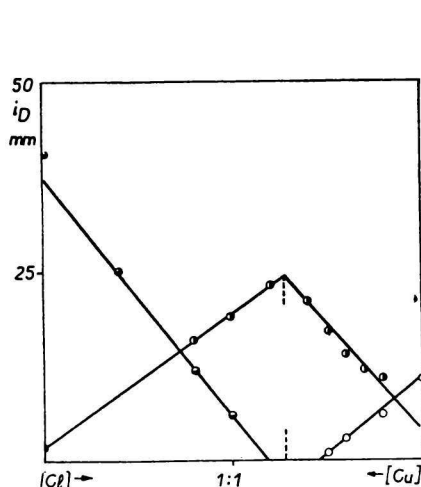


Obr. 9. Polarogramy izomolárnych roztokov.

1. $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cl}^-] = 3,0 \cdot 10^{-4}$;
 2. $[\text{Cu}^{2+}] = 0,8 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cl}^-] = 3,2 \cdot 10^{-4}$;
 3. $[\text{Cu}^{2+}] = 0,6 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cl}^-] = 3,4 \cdot 10^{-4}$;
 4. $[\text{Cu}^{2+}] = 0,4 \cdot 10^{-4}$, $[\text{Cl}^-] = 3,6 \cdot 10^{-4}$;
 5. $[\text{Cl}^-] = 4,0 \cdot 10^{-4}$.

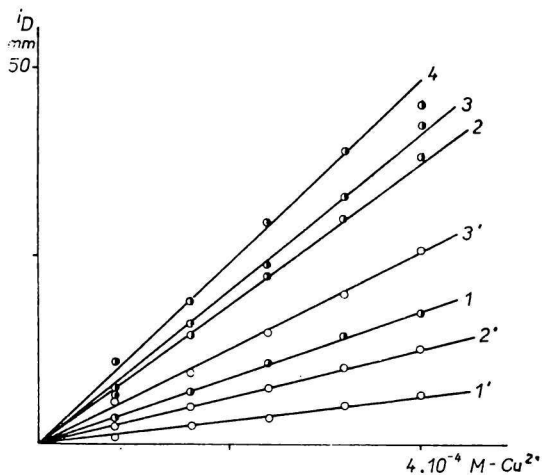
Merané v Kalouskovej nádobke voči 1 M MSE. Prvá abscisa 300 mV.

vidieť, že prvá vlna dosahuje maximum pri pomere $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] \approx 1 : 1,7$. Týmto sa tiež dokazuje, že prvú vlnu zapríčiňuje tvorba chloromeďnatého komplexu, v ktorom je pomer $\text{Cu}^{2+} : \text{Cl}^-$ menší než $1 : 2$, čiže komplex $[\text{CuCl}]^+$. Skutočnosť, že maximum na grafe vlastnosť—zloženie (obr. 10) sa nedosiahlo presne pri pomere $1 : 1$, súvisí pravdepodobne s tým, že hodnota i_D prvej vlny neprislúcha iba iónu $[\text{CuCl}]^+$ (rast prvej vlny po vymiznutí druhej vlny).



Obr. 10. Závislosť i_D od zloženia roztokov izomolárneho zloženia.

- prvá vlna
- druhá vlna
- tretia vlna



Obr. 11. Závislosť i_D od $[\text{Cu}^{2+}]$.
 Priamka 1. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 1$ prvá vlna;
 2. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 3$ prvá vlna;
 3. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 4$ prvá vlna;
 4. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 6$ prvá vlna;
 1'. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 1$ druhá vlna;
 2'. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 4$ druhá vlna;
 3'. $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 6$ druhá vlna.

Záverom sa zistovala závislosť výšky jednotlivých vln v sústavách $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ pri konštantnom pomere $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-]$ od zmeny koncentrácie roztokov. Výsledky tohto merania sú znázornené na obr. 11. Zistilo sa, že pri všetkých troch vlnách ich výška rastie lineárne s koncentráciou roztokov.

Diskusia

Z údajov uvedených v experimentálnej časti vidieť, že solvatované ióny $[\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_x]^{2+}$, ako aj chloromeďnaté komplexy v acetóne sú polarograficky aktívne. Z našich údajov možno jednoznačne usúdiť, že iónu $[\text{CuCl}]^+$ prislúcha tzv. prvá vlna a iónu $[\text{Cu}(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_x]^{2+}$ druhá vlna.

Ďalší rast tzv. prvej vlny v anodickej oblasti po posunutí rovnováhy úplne v smere tvorby iónov $[\text{CuCl}]^+$, ako aj to, čomu prislúcha tzv. tretia vlna, nemožno jednoznačne objasniť. Je pravdepodobné, že sa prvá vlna zvyšuje aj po vymiznutí druhej vlny, lebo sa vlna $[\text{CuCl}]^+$ prekrýva vlnou voľných chloridov.

Vysoké pomery $[\text{Cl}^-]$ $[\text{Cu}^{2+}]$ jednoznačne nasvedčujú, že tzv. tretia vlna prislúcha vyšším chlorokomplexom, než je $[\text{CuCl}]^+$.

S ohľadom na skutočnosť, že iónom $[\text{CuCl}]^+$ prináleží anodická vlna, možno v súvislosti s otázkou vzájomného vplyvu ligandov v mednatých komplexoch poznamenať toto: Pre mednaté komplexy je typické koordinačné číslo štyri alebo šesť. To znamená, že v prípade iónu $[\text{CuCl}]^+$, ak je v roztoku koordinačné číslo medi štyri, musí centrálny atóm viazať ešte tri ďalšie molekuly acetónu, v prípade $[\text{CuCl}_2]$ dve molekuly acetónu a v prípade $[\text{CuCl}_3]^-$ jednu molekulu acetónu. Ak v týchto roztokoch má dvojmocná meď koordinačné číslo 6, v každom z uvedených prípadov sa vo vnútornej koordinačnej sfére vyskytujú ešte dve ďalšie molekuly acetónu. V predchádzajúcich prácach [3, 7—9] sa ukázalo, že sledované halogenomednaté komplexy s heterogénnou vnútornou sférou ľahko podliehajú oxydačno-redukčným zmenám. Oxydačno-redukčné zmeny sa vysvetlili pomocou predpokladu, že v komplexe Cu^{2+} , obsahujúcom vo vnútornej sfére chlór aj acetón v dôsledku vzájomného vplyvu ligandov, nastáva taký posun elektrónovej sústavy, ktorého dôsledkom je oxydácia viazaného chlóru na Cl° a redukcia Cu^{2+} na Cu^+ [8, 9]. Tento predpoklad sa nepriamo dokázal skúmaním sústavy $\text{Cu}^{2+}-\text{Cl}^- - \text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ [13]. Nad touto sústavou možno v dôsledku samovoľného rozkladu mednatého komplexu obsahujúceho vo vnútornej sfére Cl a $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ dokázať elementárny chlór [13]. Je pochopiteľné, že v komplexe $[\text{CuCl}]^+$ (nezávisle od toho, či uvažujeme koordinačné číslo 4 alebo šesť s plošnou, resp. deformovanou oktaedrickou konfiguráciou) musí existovať heterogénná koordináta $\text{Cl}-\text{Cu}-\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Je pozoruhodné, že práve komplex $[\text{CuCl}]^+$, kde sa uvažovala možnosť vnútorných oxydačno-redukčných zmien, poskytuje anodickú vlnu v acetóne. Toto môže nasvedčovať, že sú oprávnené úvahy, že v mednatých komplexoch obsahujúcich vo vnútornej sfére aj chlór aj acetón je taký značný vzájomný vplyv ligandov, ktorý spôsobuje až oxydáciu chlóru na Cl° .

Údaje o lineárnej závislosti i_D od koncentrácie pri všetkých troch vlnách môžu byť zaujímavé z analytického hľadiska.

Súhrn

Polarograficky sa skúmali sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Acetónový roztok dusičnanu mednatého dáva jednu katodickú vlnu, ktorá prislúcha solvatovaným mednatým iónom. V sústavách $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ sa zistila anodická vlna odpovedajúca iónu $[\text{CuCl}]^+$ a ďalšia vlna, pre ktorú nebolo jednoznačne určené, ktorej zložke sústavy prináleží.

Zistené údaje sa hodnotili v súvislosti s otázkou vzájomného vplyvu ligandov v komplexných zlúčeninách mednatých.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРКОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В АЦЕТОНЕ

Я. ГАЖО, П. СЮСС

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Выводы

В работе полярографически исследовались системы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. У раствора ацетона с $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ получается одна катодическая волна относящаяся сольватованым ионом меди. В системах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ получилась анодическая волна, относящаяся $[\text{CuCl}]^+$ иону и одна другая волна, которую не было возможно определить к которой части системы системы принадлежит.

Здесь определенные показания оценивались в зависимости с вопросом взаимного влияния лигандов в комплексных соединениях двухвалентной меди.

Поступило в редакцию 16. 2. 1960 г.

POLAROGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG VON CHLOR-KUPFER(II)- KOMPLEXEN IN ACETON

J. GAŽO, J. SÜSS

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Es wurden die Systeme $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ polarographisch untersucht. Die Acetonlösung von Kupfer(II)-nitrat gibt eine kathodische Stufe, welche den solvatierten Kupfer(II)-Ionen zugeordnet ist. In den Systemen $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wurde eine anodische Stufe festgestellt, welche dem $[\text{CuCl}]^+$ -Ion entspricht, und eine weitere Stufe, für welche nicht eindeutig ermittelt wurde, welchem Bestandteil des Systems sie zugehörig ist.

Die festgestellten Angaben werden im Zusammenhang mit der Frage des gegenseitigen Einflusses der Liganden in den komplexen Kupfer(II)-Verbindungen gewertet.

In die Redaktion eingelangt den 16. 2. 1960

LITERATÚRA

1. Gažo J., Chem. zvesti 10, 509 (1956). — 2. Gažo J., Chem. zvesti 10, 612 (1956). — 3. Gažo J., Chem. zvesti 11, 7 (1957). — 4. Gažo J., Chem. zvesti 11, 107 (1957). — 5. Gažo J., Chem. zvesti 11, 143 (1957). — 6. Gažo J., Chem. zvesti 11, 274 (1957). — 7. Gažo J., Šramko T., Chem. zvesti 11, 633 (1957). — 8. Gažo J., Ž. neorg. chim. 3, 1166 (1958). — 9. Gažo J., Serátorová K., Výskumná zpráva, Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1957. — 10. Arthur P., Lyons H., Anal. Chem. 24, 1422 (1952). — 11. Hans W., Sturm F., Angew. Chem. 65, 393 (1953). — 12. Gažo J., Chem. zvesti 15, 20 (1961). — 13. Gažo J., Serátorová K., Kováčová J., Serátor M., Chem. zvesti 14, 497 (1960).

Do redakcie došlo 16. 2. 1960

Adresa autorov:

Doc. inž. Ján Gažo, kandidát chemických vied, inž. Jozef Süss, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.