

Perchlorátokomplexy Cu^{II} a Co^{II} a nitrátokomplexy Co^{II} v acetóne

J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Otázka vzniku perchlorátokomplexov a nitrátokomplexov kovov je zaujímavá predovšetkým preto, lebo sa skupinám ClO_4^- a NO_3^- pripisuje mimoriadne nízka tendencia vstupovať do vnútornej koordinačnej sféry komplexov.

Chloristanová skupina sa považuje za najmenej typický ligand zo všetkých anorganických ligandov, ktoré sa v komplexoch viažu na atóm kovu cez kyslík. V literatúre je len málo údajov, ktoré nasvedčujú na iný než iónový spôsob väzby chloristanovej skupiny s atómom kovu. V tejto súvislosti je prirodzene len málo poznatkov o chloristanovej skupine ako ligande (koordinačná sýtnosť, vplyv na redoxné potenciály komplexov a pod.).

V poslednom čase vzbudila pozornosť práca o príprave bezvodého relatívne ľahko prchavého chloristanu mednatého [1]. Autor vysvetľuje ľahkú prchavosť tejto zlúčeniny existenciou kovalentných (resp. čiastočne kovalentných) väzieb medzi Cu^{II} a ClO_4^- . Predpokladá sendvičovú štruktúru plynného $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, tak ako to pôvodne urobil aj pre plynný $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [2].

Nedávno N. T. Barker, C. M. Harris a E. D. McKenzie [3] publikovali prácu o vzniku perchlorátomednatých komplexoch v nitrometáne. Aj niektoré staršie práce [4, 5] nasvedčujú vstupu skupín ClO_4^- do vnútornej sféry mednatých komplexov v roztokoch. Takýchto údajov je však nateraz veľmi málo, aby bolo možné robiť závažnejšie závery.

O vstupe chloristanovej a dusičnanovej skupiny do vnútornej sféry kobaltnatých komplexov rovnako niet dostatočných údajov. Skôr sa vyskytujú pre kobaltité komplexy [6, 7].

Vlastné práce, súvisiace so sledovaním vzniku, zloženia a vlastností mednatých komplexov s dusičnanovou skupinou ako ligandom v acetónových roztokoch [8, 9], podnietili preštudovať otázku vzniku perchlorátokomplexov v acetóne oniečo podrobnejšie než predtým [8]. Silný prejav vzniku heterogénnych chloro-nitrátomednatých komplexov na svetelnej absorpcii sledovaných roztokov vo viditeľnej časti spektra upozornil na možnosť získať údaje o vstupe chloristanovej skupiny do vnútornej sféry mednatých komplexov v acetóne skúmaním vzniku heterogénnych chloro-perchlorátomednatých komplexov.

Pokusy zamerané na sledovanie vstupu chloristanovej a dusičnanovej skupiny do vnútornej sféry kobaltnatých komplexov v acetóne mali ukázať, či sa vstup skupiny ClO_4^- a NO_3^- do vnútornej sféry kobaltnatých komplexov bude prejavovať analogicky na zmene svetelnej absorpcie ako pri komplexoch Cu^{II} .

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

Používali sa tieto východiskové látky: bezvodý chlorid meďnatý, pripravený tepelnou dehydratáciou dihydrátu čistoty p. a. v atmosfére chlorovodíka; trihydrát chloristanu lítneho, pripravený z uhličitanu lítneho a kyseliny chloristej, niekoľkonásobne prekryštalizovaný; hydrát chloristanu sodného čistoty p. a.; bezvodý chlorid kobaltnatý, pripravený z hydrátu tepelnou dehydratáciou v atmosfére chlorovodíka; bezvodý dusičnan lítny, čistoty pss, prekryštalizovaný v acetóne, sušený pri 80 °C; hexahdrát dusičnanu kobaltnatého čistoty p. a.; acetón čistený manganistanom draselným [10, 11], predestilovaný, sušený prežihánym chloridom vápenatým a rektifikovaný.

Jednotlivé zložky v používaných látkach sa stanovovali bežnými analytickými postupmi: meď elektrolyticky, kobalt vážkovo v podobe $\text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$, dusičnanová skupina po redukcii titračne, chloristanová skupina po redukcii na chloridy potenciometricky. Fyzikálnochemická analýza zvolených sústav sa urobila pomocou registračného spektrálneho fotometra sovietskej výroby SF-10.

Vstup chloristanovej skupiny do vnútornej sféry meďnatých komplexov

V sústavách o konštantnej koncentrácii CuCl_2 a rozdielnej koncentrácii $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$ zisťujeme vplyv chloristanu lítneho na intenzitu svetelnej absorpcie roztokov v oblasti absorpčného pásu s maximom okolo 475 m μ (obr. 1). Ide o podobný jav, ktorý sme konštatovali pri sledovaní vstupu dusičnanovej skupiny do vnútornej sféry meďnatých komplexov v acetóne [8]. Aj v týchto sústavách zvyšovanie koncentrácie $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

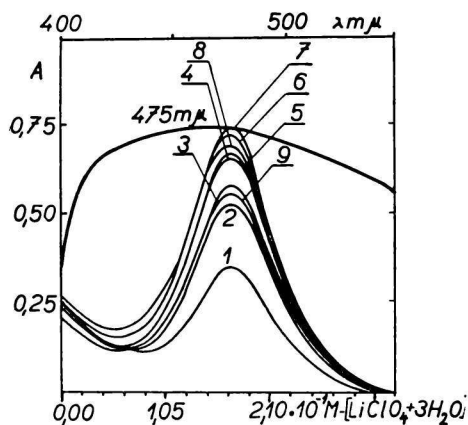
spôsobuje zo začiatku výrazné zvyšovanie svetelnej absorpcie roztokov najmä v oblasti 475 m μ bez toho, že by sa vo viditeľnej časti spektra menil tvar absorpčnej krivky. V oblasti vyšších pomerov $[\text{LiClO}_4] : [\text{CuCl}_2]$ zvyšovanie koncentrácie chloristanu lítneho spôsobuje postupné znižovanie svetelnej absorpcie roztokov v uvedenej spektrálnej oblasti. V sústavách o konštantnej koncentrácii chloridu meďnatého a rozdielnej koncentrácii chloristanu sodného sme zistili analogické závislosti ako v predchádzajúcej sústave s chloristanom lítnym. Aj po pôsobení acetónového roztoku chloridu meďnatého na tuhý KClO_4 možno zistiť zvýšenie svetelnej absorpcie roztoku v oblasti absorpčného pásu s maximom pri 475 m μ (pri použití 10^{-2} M roztoku CuCl_2 po pol hodine sa v maxime pásu zvyšuje extinkcia ca o 15 %).

Grafickým vyjadrením rozdielu extinkcií v sústavách $\text{CuCl}_2\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{CuCl}_2\text{—}[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (o konštantnej koncentrácii CuCl_2) v závislosti od zloženia roztokov získavame krivku s nevýrazným maximom (obr. 2). Analogické krivky sa získajú aj vyjadrením uvedenej závislosti v sústavách s chloristanom lítnym.

Vstup dusičnanovej a chloristanovej skupiny do vnútornej sféry kobaltnatých komplexov

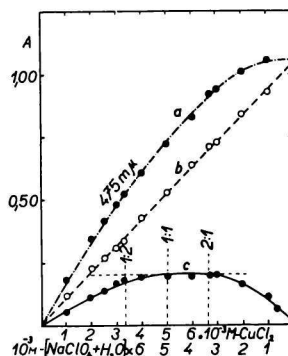
Obr. 3 ukazuje, že v sústave $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}]\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ neplatí Bežrov zákon.

Ak sa do acetónového roztoku chloridu kobaltnatého pridá acetónový roztok dusičnanu lítneho, výrazne sa mení tvar absorpčnej krivky vo viditeľnej časti spektra. Z absorpčných kriviek na obr. 4 zreteľne vidieť, že v porovnaní so sústavou $\text{CoCl}_2\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ sústava $\text{CoCl}_2\text{—LiNO}_3\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ má nový absorpčný pás s maximom v ob-

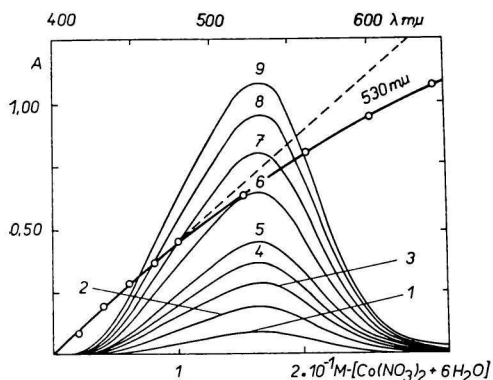


Obr. 1. Zmena svetelnej absorpcie roztoku CuCl_2 — $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$ — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ o konštantnej koncentrácii CuCl_2 ($8,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) a meniacej sa koncentrácii $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$.

1. bez $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$; 2. $0,84 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ — $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$; 3. $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ — $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$; 4. $3,15 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ — $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$; 5. $4,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ — $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$; 6. $1,05 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ — $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$; 7. $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ — $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$; 8. $2,31 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ — $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$; 9. $3,36 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ — $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$. Merané v 2 cm kyvete.

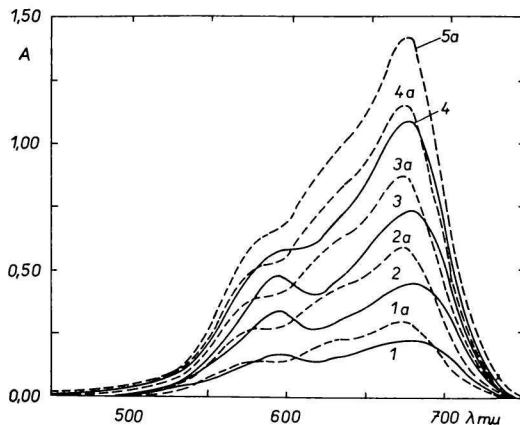


Obr. 2. Závislosť extinkcie od zloženia izomolárnych roztokov. a) extinkcie sústavy CuCl_2 — $[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$ — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; b) extinkcie sústavy CuCl_2 — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; c) a — b. Merané v 0,5 cm kyvete.



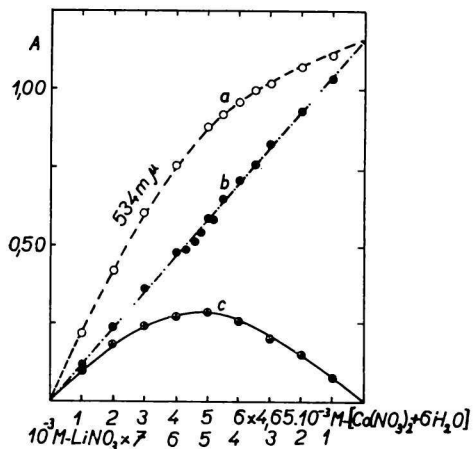
Obr. 3. Závislosť svetelnej absorpcie roztokov $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}]$ — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ od koncentrácie.

Koncentrácie $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}]$; 1. $2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 2. $4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 3. $6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 4. $8 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; 5. $1 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; 6. $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; 7. $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; 8. $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$; 9. $3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. Merané v 1 mm kyvete.

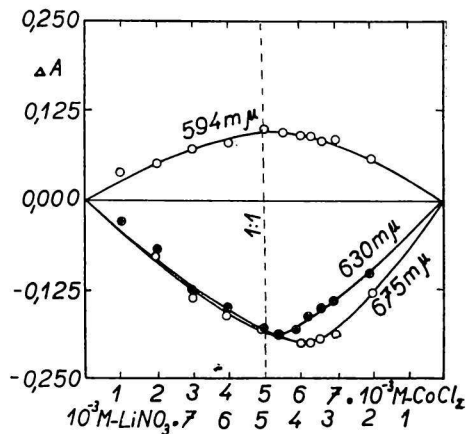


Obr. 4. Absorpčné krivky roztokov sústavy CoCl_2 — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a sústavy CoCl_2 — LiNO_3 — $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

1a. $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — CoCl_2 ; 1. $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — CoCl_2 a $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — LiNO_3 ; 2a. $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — CoCl_2 ; 2. $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — CoCl_2 a $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — LiNO_3 ; 3a. $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — CoCl_2 ; 3. $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — CoCl_2 a $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — LiNO_3 ; 4a. $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — CoCl_2 ; 4. $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — CoCl_2 a $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ — LiNO_3 ; 5a. $1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ — CoCl_2 . Merané v 0,5 cm kyvete.

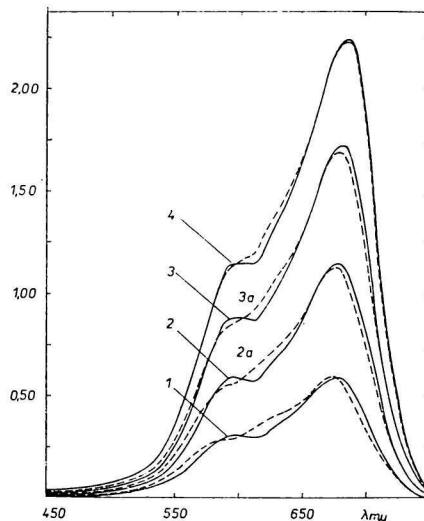


Obr. 5. Závislost extinkcie od zloženia izomolárných roztokov. a) extinkcia sústavy $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; b) extinkcia sústavy $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$; c) a — b.



Obr. 6. Závislost ΔA ($\Delta A = A$ roztoku $\text{CoCl}_2 - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 - A$ roztoku $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) od zloženia série izomolárných roztokov. Merané v 0,5 cm kvete.

Obr. 7. Absorpčné krivky roztoku sústavy $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a sústavy $\text{CoCl}_2 - [\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}] - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. 1a. $2 \cdot 10^{-2}$ M- CoCl_2 ; 1. $2 \cdot 10^{-2}$ M- CoCl_2 a $8 \cdot 10^{-2}$ M- $[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$; 2a. $4 \cdot 10^{-2}$ M- CoCl_2 ; 2. $4 \cdot 10^{-2}$ M- CoCl_2 a $6 \cdot 10^{-2}$ M- $[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$; 3a. $6 \cdot 10^{-2}$ M- CoCl_2 ; 3. $6 \cdot 10^{-2}$ M- CoCl_2 a $4 \cdot 10^{-2}$ M- $[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$; 4a. $8 \cdot 10^{-2}$ M- CoCl_2 ; 4. $8 \cdot 10^{-2}$ M- CoCl_2 a $2 \cdot 10^{-2}$ M- $[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$. Merané v 1 mm kvete.



lasti 595 μm . Prítomnosť dusičnanu lítneho spôsobuje okrem toho posun maxima posledného absorpčného pásu vo viditeľnej časti spektra a zníženie hodnôt extinkcií pri jednotlivých vlnových dĺžkach v oblasti tohto absorpčného pásu. Dusičnan lítny zapríčiňuje aj zníženie svetelnej absorpcie v oblasti okolo 570 a 630 μm .

Grafickým vyjadrením rozdielu extinkcie v sústave $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a v sústave $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (pri konštantnej koncentrácii $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}]$; obr. 5), resp. v sústave $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a v sústave $\text{CoCl}_2 - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (pri konštantnej koncentrácii CoCl_2 ; obr. 6) v závislosti

od zloženia roztokov získavame krivky s jedným maximom, poloha ktorého je v prvej dvojici sústav pri pomere $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiNO}_3] = 1 : 1$, v druhej dvojici sústav pri pomere $[\text{CoCl}_2] : [\text{LiNO}_3] = 1 : 1$ a pomeroch vyšších (poloha maxima je rôzna pri rôznych vlnových dĺžkach).

Pri porovnaní absorpčných kriviek sústavy $\text{CoCl}_2\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{CoCl}_2\text{—}[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ o rovnakej koncentrácii CoCl_2 zisťujeme rozdiely v ich tvare v meranej viditeľnej časti spektra; obr. 7. Prítomnosť $[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$ v acetónovom roztoku chloridu kobaltnatého spôsobuje síce menej výrazné zmeny než LiNO_3 (porov. obr. 4 a 7), avšak aj tu sú zmeny zreteľné (v oblasti od ca 530 do ca 730 $\text{m}\mu$). Rozdiely v hodnotách extinkcie uvedených dvoch sústav pri jednotlivých vlnových dĺžkach sú však pomerne malé. Grafické vyjadrenie týchto rozdielov dáva pre sústavu izomolárnych roztokov jednoduchú krivku, pri ktorej však nebolo možné presne určiť polohu maxima.

Diskusia

Ako ukazuje obr. 1 a 2, zmena koncentrácie ClO_4^- v acetónových roztokoch chloridu mednatého výrazne vplýva na intenzitu svetelnej absorpcie týchto roztokov bez toho, že by sa menil tvar absorpčnej krivky v meranej viditeľnej časti spektra. Ako sme už uviedli, ide o obdobný vplyv, aký sme konštatovali v sústave $\text{CuCl}_2\text{—LiNO}_3\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ [8]. Súvisí to pravdepodobne s tým, že skupina ClO_4^- , ako aj skupina NO_3^- nahradzujú v komplexoch, spôsobujúcich svetelnú absorpciu sústavy $\text{CuCl}_2\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vo viditeľnej časti spektra, molekuly acetónu, ktoré sú na mednatý atóm koordinované cez atóm kyslíka. Týmto sa potom vlastne nemení druh atómov priamo obklopujúcich centrálny atóm (a pravdepodobne ani ich priestorové usporiadanie), ale len chemická povaha zvyšku, viazaného na atóm kyslíka, ktorý je donorom v komplexe. Ide teda o jav, ktorý je ináč známy aj v iných sústavách (napríklad vodné, acetónové a alkoholické roztoky dusičnanu a chloristanu mednatého majú podobné absorpčné krivky vo viditeľnej časti spektra, izomolárne roztoky sa však navzájom líšia v hodnotách extinkcie pri jednotlivých vlnových dĺžkach — pozri napríklad obr. 4 v práci [8]). „Rôzne“ atómy kyslíka prirodzene potom rozdielne ovplyvňujú vo vznikajúcich heterogénnych komplexoch väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—Cl}$, ktorá je priamou príčinou existencie absorpčného pásu s maximom pri 475 $\text{m}\mu$, čo sa aj prejavuje na rozdielnej intenzite svetelnej absorpcie jednotlivých roztokov.

Skúmaním sústavy $\text{CuCl}_2\text{—LiNO}_3\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ sa dokázal vznik relatívne stabilných viacjadrových mednatých komplexov s dusičnanovými skupinami ako mostíkmi. Zaujímavé výsledky poskytuje i sledovanie závislosti ΔA od zloženia série izomolárnych roztokov v sústave $\text{CuCl}_2\text{—}[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Z obr. 2 možno usúdiť, že vznikajúce heterogénne chloroperchlorátomednaté komplexy nie sú stabilné. Hoci z tvaru výslednej krivky (c) na obr. 2 nemožno jednoznačne zistiť, aký je pomer $\text{ClO}_4^- : \text{Cu}^{\text{II}}$ vo vznikajúcich komplexoch, možno predpokladať existenciu komplexov s pomerom

$\text{ClO}_4^- : \text{Cu}^{\text{II}}$ nižším než 1 : 1. V tomto by bola aj analógia s predtým zistenými údajmi o chloro-nitrátomednatých komplexoch v acetóne (rozdiel je však v tom, že vznik komplexov s pomerom $\text{NO}_3^- : \text{Cu}^{\text{II}}$ nižším než 1 : 1 v sústave $\text{CuCl}_2\text{—LiNO}_3\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ bol jednoznačnejší [8]).

Analogické údaje o vzniku heterogénnych chloro-nitrátomednatých a chloro-perchlorátomednatých komplexoch v acetóne, možnosť skupín ClO_4^- a NO_3^- vystupovať ako koordinačne viacsýtnne ligandy a značný počet dôkazov o tom, že pre Cu^{II} je viac typické koordinačné číslo 6 než 4 (s usporiadaním ligandov v podobe tetragonálnej bipyramídy — deformovaný oktaéder), vedie k predpokladu, že v sústavách $\text{CuCl}_2\text{—LiNO}_3\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{CuCl}_2\text{—}[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}(\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O})]\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vznikajú komplexy, v ktorých sú skupiny ClO_4^- a NO_3^- koordinačne dvojsýtnymi ligandmi a viažu sa na dva atómy Cu^{II} na koordináte, líšiacej sa dĺžkou od dvoch nasledujúcich koordinát (os z v deformovanom oktaédri).

Ak si uvedomíme zistenú skutočnosť, že všetky skúmané lítne soli (LiCl [12], LiNO_3 [13], $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) spôsobujú pri vyšších koncentráciách zníženie extinkcie roztokov chloromednatých komplexov v acetóne v oblasti 475 m μ , bez ohľadu na to, či sa použili ako hydráty alebo nie, môžeme uzavrieť, že znížovanie extinkcie pri vyšších koncentráciách $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$ (obr. 1) nie je zapríčinené len zvyšovaním koncentrácie vody v sústave. To, že $[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]$, $[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$ a KClO_4 vplyvajú analogicky na svetelnú absorpciu acetónových roztokov chloridu mednatého vo viditeľnej časti spektra, iba potvrdzuje, že ide skutočne o vplyv, súvisiaci so vstupom skupiny ClO_4^- do vnútornej sféry mednatého komplexu.

Na rozdiel od predchádzajúcich sústav vstup skupín NO_3^- a ClO_4^- do vnútornej sféry kobaltnatých komplexov sa v sústavách $\text{CoCl}_2\text{—LiNO}_3$ (resp. $\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)— $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ prejaví nielen na intenzite svetelnej absorpcie pri jednotlivých vlnových dĺžkach, ale aj na celkovom tvare absorpčných kriviek týchto roztokov (obr. 4 a 7). Podľa všetkého aj v týchto prípadoch ide o svetelnú absorpciu vyvolanú vznikom komplexov s heterogénnou koordinačnou sférou, obsahujúcou ako ligandy aj atómy chlóru aj dusičnanové skupiny (resp. chloristanové skupiny). Zmena tvaru absorpčných kriviek, najmä v sústave $\text{CoCl}_2\text{—LiNO}_3\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ poukazuje na zmenu symetrie komplexu po vstupe dusičnanovej skupiny do vnútornej sféry komplexu. Pozoruhodné je zistenie, že maximum na krivkách vyjadrujúcej závislosť ΔA od zloženia série izomolárnych roztokov pri vlnových dĺžkach okolo 630 a 675 m μ je pri pomere nižšom než $[\text{LiNO}_3] : [\text{CoCl}_2] = 1 : 1$. Mohlo by to nasvedčovať, že dusičnanová skupina má funkciu mostíka aj vo viacjadrových kobaltnatých komplexoch v skúmaných acetónových roztokoch.

Zistenie, že v sústave $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}]\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ neplatí Beerov zákon (obr. 3), a najmä skúmanie závislosti ΔA od zloženia série izomolárnych

roztokov v sústave $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ potvrdzuje vznik nitrátokobaltnatých komplexov v acetóne (obr. 5). Z nameraných údajov v poslednej sústave však nemožno jednoznačne povedať, či vznikajú jednoduché alebo viacjadrové komplexy. Pomer $[\text{Cu}^{\text{II}}] / [\text{NO}_3^-] = 1 : 3$ (obr. 5) môže byť totiž aj v jednoduchom komplexe, ale napríklad aj v komplexe $[\text{Co}_2(\text{NO}_3)_6]^{2-}$, v ktorom dve dusičnanové skupiny majú funkciu mostíka.

Na experimentálnej časti spolupracovala M. Čavarová, odborná laborantka Katedry anorganickej chémie SVŠT v Bratislave.

Сúhrn

Fyzikálnochemickou analýzou roztokov $\text{CuCl}_2 - [\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$, $([\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}] - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ sa dokázal vznik chloro-perchlorátomednatých komplexov. Vyslovil sa predpoklad, že v sledovanom acetónovom roztoku existujú viacjadrové mednaté komplexy s chloristanovými skupinami ako mostíkmi.

Dokázal sa vznik nitrátokobaltnatých a chloro-nitrátokobaltnatých komplexov v acetóne. Vstup dusičnavej skupiny do vnútornej sféry heterogénnych chloro-nitrátokobaltnatých komplexov sa prejavuje nielen posunom maximálnych absorpčných pásov, typických pre sústavu $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ale aj vznikom nového absorpčného pásu.

Z údajov o deformácii absorpčnej krivky sústavy $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ po zavedení skupín ClO_4^- do roztoku sa usúdilo, že v acetóne vznikajú aj chloro-perchlorátokobaltnaté komplexy.

ПЕРХЛОРАТОКОМПЛЕКСЫ Cu^{II} И Co^{II} И НИТРАТОКОМПЛЕКСЫ Co^{II} В АЦЕТОНЕ

Я. Гаждо

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Физико-химическим анализом растворов $\text{CuCl}_2 - [\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$, $([\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}] - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)$ доказалось возникновение хлоро-перхлоратокomплексов двухвалентной меди. Высказалось предположение, что в изучаемом растворе ацетона существуют многоядерные комплексы двухвалентной меди с перхлоратогруппами в качестве мостиков.

Доказалось возникновение нитрато- и хлоронитратовых комплексов двухвалентного кобальта в ацетоне. Внедрение нитратной группы в внутреннюю сферу гетерогенных хлоронитратовых комплексов двухвалентного кобальта проявляется не только смещением максимумов абсорбционных полос, типичных для системы $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, но и возникновением новой абсорбционной полосы.

Из данных о деформации абсорбционной кривой системы $\text{CoCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ после введения ClO_4^- групп в раствор заключилось, что в ацетоне возникают и хлоро-перхлоратокomплексы двухвалентного кобальта.

PERCHLORATO-KOMPLEXE VON KUPFER(II) UND KOBALT(II)
UND NITRATO-KOMPLEXE VON KOBALT(II) IN AZETON

J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Mittels physikochemischer Analyse der Lösungen von $\text{CuCl}_2\text{—}[\text{LiClO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{NaClO}_4 + \text{H}_2\text{O}]\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ wurde die Bildung von Chloro-perchlorato-kupfer(II)-Komplexen nachgewiesen. Es wird vorausgesetzt, dass in der untersuchten Azetonlösung Mehrkern-kupfer(II)-Komplexe mit Perchlorato-Gruppen als Brückenliganden existieren.

Die Bildung von Nitrato- und Chloro-nitrato-kobalt(II)-Komplexen in Azeton wurde nachgewiesen. Der Eintritt der Nitrato-Gruppe in die innere Sphäre der heterogenen Chloro-nitrato-kobalt(II)-Komplexe macht sich nicht nur durch die Verschiebung der Maxima von Absorptionsbanden, die für das System $\text{CoCl}_2\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ typisch sind, sondern auch durch das Auftreten einer neuen Absorptionsbande bemerkbar.

Auf Grund von Angaben über die Deformation der Absorptionskurve des Systems $\text{CoCl}_2\text{—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ nach der Einführung von ClO_4^- -Gruppen in die Lösung, wurde angenommen, dass in Azeton auch Chloro-perchlorato-kobalt(II)-Komplexe entstehen.

LITERATÚRA

1. Hathaway B. J., *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 344.
2. Addison C. C., Hathaway B. J., Logan N., *J. Inorg. Nuclear Chem.* **8**, 569 (1958).
3. Barker N. T., Harris C. M., McKenzie E. D., *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 335.
4. Ley H., Heidbrink W., *Z. anorg. Chem.* **173**, 287, 290 (1928); *Gmelins Handbuch*, Teil B, Lieferung Cu, 339.
5. Hantzsch A., *Z. phys. Chem.* **72**, 362, 377 (1910); *Gmelins Handbuch*, Teil B, Lieferung Cu, 339.
6. Duval C., *Ann. Chim.* **18**, 241 (1932); cit. 7.
7. Bailar J. C., *The Chemistry of the Coordination Compounds*. New York 1956; *Chimija koordinacionnyh sojedinenij*, 25. Moskva 1960.
8. Gažo J., *Sborník prác Chemickej fakulty Slovenskej vysokej školy technickej 1*, 7 (1962); *Chem. zvesti* **16**, 439 (1962); *ICCC*, Stockholm 1962, 365.
9. Gažo J., *Sympóziu o teórii a štruktúre komplexných zlúčenín*. Wrocław, Poľsko 1962; *Sborník prác* (v tlači).
10. Weissberger A., Proskauer E. S., Ridick J. A., Toops E. E., *Organic Solvents*, 379. New York—London 1955.
11. Bartecky A., Chmielowska M., Jeżowska-Trzebiatowska B., *Przemysł Chem.* **39**, 210, 215 (1960).
12. Gažo J., *Chem. zvesti* **10**, 509 (1956).
13. Arje Z., *Diplomová práca*. Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1956.

Do redakcie došlo 20. 5. 1963

Adresa autora:

Doc. inž. Ján Gažo, C. Sc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.