

PÔVODNÉ OZNÁMENIA

Príprava solvátov chloristanov medi s akrylonitrilom

G. ONDREJOVIČ, O. SADOVSKÝ, J. GAŽO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Pripravili sa solváty chloristanov jednomocnej a dvojmocnej medi s akrylonitrilom. Obidve látky sú pomerne nestále, na vzduchu strácajú akrylonitril a vlhnú. Zahrievaním sa topia, rýchlo uvoľňujú akrylonitril a rozkladajú sa za výbuchu. Zmerali sa absorpčné spektrá vo viditeľnej a infračervenej oblasti spektra.

Nenasýtené organické zlúčeniny ako ligandy v komplexných zlúčeninách sú zaujímavé z viacerých hľadísk. Ide predovšetkým o otázku spôsobu ich viazania na centrálny atóm a problém ich vplyvu na ostatné ligandy. Takéto komplexy sú významné aj z hľadiska objasnenia priebehu niektorých polymerizačných procesov.

Doteraz boli opísané viaceré komplexy jednomocnej medi s nenasýtenými organickými zlúčeninami ako ligandmi [1—3], ktoré sa podľa [3] viažu v týchto komplexoch π -väzbou. Komplexné zlúčeniny dvojmocnej medi, v ktorých by sa dokázala existencia spomínanej π -väzby medzi nenasýtenou organickou zlúčeninou a meďnatým iónom, neboli doteraz pripravené. V literatúre sme zistili len jeden údaj o príprave aduktu akrylonitrilu s meďnatou zlúčeninou [4].

V súvislosti so skúmaním vzájomného vplyvu ligandov v meďnatých komplexoch [5] bolo potrebné preskúmať otázku vzniku a vlastností ďalších meďnatých komplexov s nenasýtenými organickými zlúčeninami ako ligandmi. Táto práca sa zapodieva prípravou zlúčenín chloristanov medi s akrylonitrilom.

Experimentálna časť

Chemikálie

Použila sa elektrolyticky pripravená meď. Chloristan nitrozylu sa pripravil reakciou kyslíčnikov dusíka s kyselinou chloristou [6]. Získaný produkt sa sušil vo vákuu nad kyslíčnikom fosforečným. Pred použitím sa premyl akrylonitrilom. Akrylonitril sa rektifikoval, sušil chloridom vápenatým a destiloval sa za zníženého tlaku v atmosfére dusíka.

Príprava preparátov

Pretože naše pokusy pripraviť komplexné zlúčeniny medi priamou interakciou meďnatých zlúčenín s akrylonitrilom neboli úspešné, zvolili sme postup, ku ktorému nám

dali podnet práce B. J. Hathawaya a A. E. Underhilla [7]. Uvedení autori študovali reakciu chloristanu nitrozylu s kovovou meďou v metylkyanide a v etylacetáte. V roztoku vznikala chloristan meďnatý a uvoľňoval sa kyslíčnik dusnatý. Keďže chloristan nitrozylu pozorovateľne s akrylonitrilom nereaguje, nechali sme chloristan nitrozylu reagovať s kovovou meďou v akrylonitrile.

Príprava meďnej zlúčeniny (I)

3,2 g meďi sme nechali reagovať s 6,5 g chloristanu nitrozylu v 100 ml akrylonitrilu. Reakcia prebiehala za zníženého tlaku (15 torr) v okrúhlej trojhrdlovej banke v atmosfére dusíka. Teplota sa vzhľadom na teplotu miestnosti neupravovala. Odparujúci sa akrylonitril sa kondenzoval chladením zmesou acetón—suchý ľad a jeho množstvo v reakčnej banke sa na pôvodný objem dopĺňalo pomocou rozdeľovacieho lievika. Ku koncu reakcie sa reakčný roztok sfarbil slabožltlo. Odparením časti akrylonitrilu za zníženého tlaku a ďalším odparovaním nad hydroxidom draselným, ktorý pozvoľna absorbuje akrylonitril, vykryštalizovali bezfarebné kryštály (obr. 1).

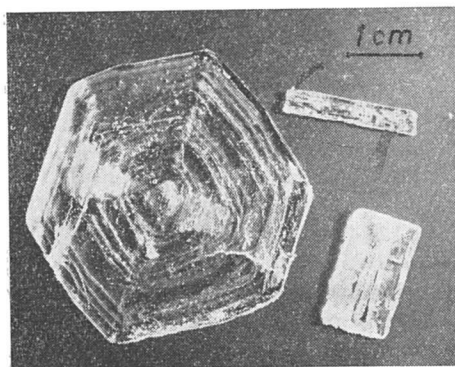
Zloženie pripravených kryštálov

Pre $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_4]\text{ClO}_4$ ($M = 375,24$)

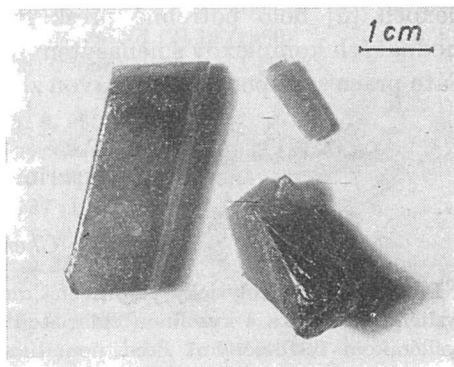
vypočítané:	16,93 % Cu,	26,50 % ClO_4 ,	38,41 % C,	15,01 % N;
zistené:	17,01 % Cu,	26,80 % ClO_4 ,	39,41 % C,	13,97 % N.

Príprava meďnatej zlúčeniny (II)

1,6 g meďi sme nechali reagovať s 6,5 chloristanu nitrozylu za rovnakých podmienok a rovnakým postupom ako pri príprave meďnej zlúčeniny. Z modrozeleného roztoku vykryštalizovali modré kryštály (obr. 2).



Obr. 1. Kryštály meďnej zlúčeniny s akrylonitrilom.



Obr. 2. Kryštály meďnatej zlúčeniny s akrylonitrilom.

Zloženie pripravených kryštálov

Pre $[\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_4](\text{ClO}_4)_2$ ($M = 474,69$)

vypočítané:	13,38 % Cu,	41,90 % ClO ₄ ;
zistené:	13,61 % Cu,	41,75 % ClO ₄ .

V obidvoch preparátoch sa keď stanovila elektroanalyticky z prostredia kyseliny sírovej a dusičnej [8]. Chloristany sa stanovili pomocou katexu Amberlit IR 120 [9], voľná kyselina chloristá sa titrovala hydroxidom sodným. Uhlík a dusík sa stanovili bežným postupom organickej analýzy. Stanovenie organických zložiek v mednatej zlúčenine (najmä C a H) nebolo reprodukovateľné.

Otázka, či pripravené zlúčeniny obsahujú akrylonitril, riešila sa tým, že sa z preparátov uvoľnil prchavý podiel, o ktorom sa predpokladalo, že ide o akrylonitril. Ten sa potom porovnával s čistým akrylonitrilom. Prchavý podiel sa získal zahrievaním zmesi rozpráškovaných kryštalických produktov so žíhaným kyslíčnikom hliníťm vo váhovom pomere 1 : 20 vo vákuu. Uvoľnený prchavý podiel sa kondenzoval chladením zmesou acetón—suchý ľad. Na dôkaz, že nami pripravené zlúčeniny obsahujú akrylonitril, použili sa infračervené spektrá, indexy lomu a určenie obsahu dusíka v termicky uvoľnených produktoch. Infračervené spektrá kondenzátov, získaných z obidvoch preparátov a kvapalného akrylonitrilu, dokazujú, že ide o identické látky. Produkt uvoľnený z mednej zlúčeniny má index lomu $n_D^{20} = 1,3909$, z mednatej zlúčeniny $n_D^{20} = 1,3911$ a čistý akrylonitril $n_D^{20} = 1,3911$. Obsah dusíka v termicky uvoľnených produktoch z obidvoch preparátov sa zhoduje s obsahom dusíka čistého akrylonitrilu.

Vlastnosti preparátov

Obidva chloristany medi s akrylonitrilom poskytujú dobre vyvinuté a pri pomalom odparovaní akrylonitrilu z roztoku veľké kryštály. Obidve látky sú pomerne nestále, na vzduchu rýchlo strácajú z povrchovej vrstvy akrylonitril a rýchlo vlnú. Zahrievaním sa ľahko topia a po vyprehaní časti akrylonitrilu sa rozkladajú za výbuchu. Preto sa pri uvedenom termickom uvoľňovaní akrylonitrilu museli riediť kyslíčnikom hliníťm. Mednatá zlúčenina je v porovnaní s mednou vzhľadom na uvedené vlastnosti menej stála.

Infračervené spektrá získaných preparátov sa merali na prístroji UR 10. Zistilo sa, že medná i mednatá zlúčenina viditeľne reagujú v suspenzii v parafínovom oleji s NaCl a KBr, a preto sa nemohli upotrebiť kvety z týchto materiálov. Z tých istých dôvodov sa nemohli použiť infračervené spektrá získané metódou tabletiiek z KBr. Použili sa preto kvety z LiF pre oblasť nad 1800 cm⁻¹ a teflonové fólie pre oblasť pod 1800 cm⁻¹. V infračervenom spektre zlúčeniny dvojmocej medi sú výrazné absorpčné pásy valenčných vibrácií skupiny CN a pásy valenčných vibrácií väzby C=C. V spektrách získaných meraním viacerych vzoriek zlúčeniny dvojmocej medi bola najvyššia hodnota vlnočtu pre pás valenčných vibrácií skupiny CN 2290 cm⁻¹ v porovnaní s nami zistenou hodnotou 2235 cm⁻¹ pre kvapalný akrylonitril. Pri 1615 cm⁻¹ je absorpčný pás valenčných vibrácií väzby C=C v porovnaní s 1620 cm⁻¹ pri kvapalnom akrylonitrile.

V infračervených spektrách zlúčeniny jednoceej medi sme zistili absorpčné pásy valenčných vibrácií CN pri 2250—2290 cm⁻¹ a absorpčný pás valenčných vibrácií väzby C=C pri 1613 cm⁻¹. Hodnoty vlnočtov absorpčných pásov valenčných vibrácií skupiny CN v pripravených zlúčeninách sú udané intervalom, v ktorom sa hodnoty vlnočtov zistili pri všetkých meraniach, keďže pri opakovaných meraniach spektier sme nedostali dostatočne blízke hodnoty týchto vlnočtov. Preto nami zistené údaje infračervených spektier nepovažujeme za postačujúce na formulovanie záverov o povahe väzby med—akrylonitril. Táto otázka sa u nás rieši röntgenovou štruktúrnou analýzou.

Roztok zlúčeniny dvojmocej medi v akrylonitrile dáva v spektre vo viditeľnej oblasti jeden absorpčný pás s maximom v oblasti 486 nm. Roztoky o rovnakej koncentrácii,

pripravené rozpustením $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ v akrylonitrile, dávajú v tejto oblasti iba slabý náznak tohto absorpčného pásu. Na skutočnosť, že v prípade *II* ide o vznik mednatej zlúčeniny, nasvedčuje pomer $\text{Cu} : \text{ClO}_4 \approx 1 : 2$, ako aj to, že látka *II* nie je diamagnetická. Látka *I* je diamagnetická.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СОЛВАТОВ ПЕРХЛОРАТОВ МЕДИ С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Г. Ондрейович, О. Садовски, Я. Гаžo

Кафедра неогранической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Были получены сольваты перхлоратов одновалентной и двухвалентной меди с акрилонитрилом. Оба вещества сравнительно неустойчивы, на воздухе теряют акрилонитрил и поглощают влагу. При нагревании плавятся, быстро выделяют акрилонитрил и разлагаются со взрывом. Были измерены адсорбционные спектры в видимой и инфракрасной области.

Preložila T. Dillingerová

DARSTELLUNG VON SOLVATEN DER KUPFERPERCHLORATE MIT ACRYLNITRIL

G. Ondrejovič, O. Sadovský, J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurden Solvate des Kupfer(I)- und Kupfer(II)-perchlorats mit Acrylnitril dargestellt. Beide Verbindungen sind verhältnismässig unbeständig; an der Luft wird Acrylnitril abgegeben und die Substanz wird feucht. Durch Erhitzen erfolgt das Schmelzen, rasche Abspaltung von Acrylnitril und explosive Zersetzung dieser Verbindungen. Es wurden Absorptionsspektren der angeführten Solvate in sichtbarem und infrarotem Spektralbereich gemessen.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Gilliland E. R., Bliss H. L., Kip C. E., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2088 (1941).
2. Slade P. E., Jonassen H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1277 (1957).
3. Schrauzer G. N., Eichler S., *Chem. Ber.* **95**, 260 (1962).
4. Schrauzer G. N., *Chem. Ber.* **94**, 1891 (1961).
5. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
6. Hofmann K. A., Zedwitz A., *Chem. Ber.* **42**, 2031 (1909).
7. Hathaway B. J., Underhill A. E., *J. Chem. Soc.* **1960**, 3705.
8. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., *Applied Inorganic Analysis*, 2. vyd., 261. Wiley, New York 1953.
9. Vicentini G., Perrier M., de Camargo W. G. R., Countinho J. M. V., *Chem. Ber.* **94**, 1063 (1961).

Do redakcie došlo 12. 12. 1963

Adresa autorov:

Inž. Gregor Ondrejovič, inž. Ondrej Sadovský, doc. inž. Ján Gažo, C. Sc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.