

Vplyv žiarenia na halogenačný účinok halogenomeďnatých a halogenoželezitých komplexov

G. ONDREJOVIČ, J. ČISLOVÁ, J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

*Venované prof. RNDr. PhMr. Stanislavovi Škramovskému, DrSc.,
k 65. narodeninám*

Opisuje sa vplyv svetelného žiarenia na halogenačný účinok halogenomeďnatých a halogenoželezitých komplexov v acetóne a v akrylonitrile. Svetelné žiarenie podporuje halogenačný účinok v rovnakom zmysle ako vzájomný vplyv ligandov v heterogénnych komplexoch v týchto sústavách.

Roztoky chloromeďnatých a bromomeďnatých komplexov v acetóne a v akrylonitrile a roztoky chloridu železitého v akrylonitrile podliehajú samovoľným zmenám. Tieto zmeny sú výsledkom oxidačnoredukčných procesov, ktoré prebiehajú v týchto sústavách [1, 2]. Vysvetlilo sa, že samovoľný priebeh oxidačnoredukčných procesov súvisí aj so vzájomným vplyvom ligandov v koordinačnej sfére Cu^{II} a Fe^{III} , konkrétne s existenciou koordinát $\text{A—Cu}^{\text{II}}\text{—X}$, $\text{B—Cu}^{\text{II}}\text{—X}$, $\text{A—Fe}^{\text{III}}\text{—X}$ (A = akrylonitril, B = acetón, X = Cl, Br) v komplexe. Vplyv ligandov A a B na väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—X}$ a $\text{Fe}^{\text{III}}\text{—X}$ vedie k posunu elektrónového systému uvedených väzieb k centrálnemu atómu Cu^{II} a Fe^{III} , ktorého dôsledkom je redukcia Cu^{II} na Cu^{I} a Fe^{III} na Fe^{II} za súčasnej halogenácie molekúl rozpúšťadla. Príčiny, ktoré vedú k takému posunu elektrónového systému uvedených väzieb, súvisia pravdepodobne s tendenciou ligandov A a B tvoriť s centrálnym atómom Cu^{II} a Fe^{III} datívne π väzby [3].

V práci [2] uvádzame, že rýchlosť oxidačno-redukčných zmien súvisí nielen so vzájomným vplyvom ligandov v koordinačnej sfére centrálného atómu, ale aj s vplyvom svetelného žiarenia, ktoré prípadne pôsobí na roztoky, v ktorých tieto zmeny prebiehajú.

Pokusy zamerané na štúdium vplyvu svetelného žiarenia na vlastnosti halogenomeďnatých komplexov v acetóne a v akrylonitrile a chloroželezitých komplexov v akrylonitrile mali kvalitatívne ukázať, ako závisí rýchlosť oxidačnoredukčných procesov, ktorým tieto komplexy podliehajú, od vzájomného vplyvu ligandov a ako sa mení táto rýchlosť v dôsledku pôsobenia svetelného žiarenia.

Experimentálna časť

Chemikálie, analýzy, príprava roztokov, postup pri meraní, prístroje

Chlorid meďnatý sa pripravil tepelnou dehydratáciou hydrátu v atmosfére chlorovodíka, bromid meďnatý reakciou kyslíčnika meďnatého a kyseliny bromovodíkovej (sušil sa vo vákuu nad koncentrovanou kyselinou sírovou) a chlorid železitý reakciou elementárneho železa s elementárnym chlóróm (použil sa po niekoľkonásobnej sublimácii). Bezvodý chlorid lítny sa pripravil sušením vo vákuu nad kyslíčnikom fosforečným po predchádzajúcom trojnásobnom prekryštalizovaní z čisteného a sušeného acetónu.

Kontrolné analýzy na čistotu východiskových látok, z ktorých sa pripravovali roztoky, vykonali sa týmito postupmi: Meď sa stanovila elektroanalyticky z prostredia kyseliny dusičnej [4] a oxinom [4] (str. 126), železo v chloride železitom sa určovalo po redukcii s chloridom cínatým a titrovaním roztokom dvojchrómanu draselného na difenylamín [5], chloridy a bromidy potenciometricky.

Použil sa akrylonitril s bodom varu v rozmedzí 74–77,3 °C, ktorý sa čistil frakčnou destiláciou. Odoberala sa frakcia s bodom varu v rozmedzí 75,5–77,3 °C. Tento podiel sa sušil chloridom vápenatým minimálne 3 dni. Nakoniec sa akrylonitril destiloval za vylúčenia vzdušnej vlhkosti v atmosfére dusíka. Odoberala sa frakcia s bodom varu v rozmedzí 76,5–77,3 °C. Akrylonitril sa čerstvo destiloval v atmosfére dusíka vždy pred použitím. Takto vyčistený akrylonitril sa nestabilizoval proti polymerizácii.

Acetón p. a. sa čistil manganistanom draselným, destiláciou, sušením chloridom vápenatým a nakoniec rektifikáciou.

Koncentrácia Cu^{II} vo východiskových akrylonitrilových a acetónových roztokoch sa stanovila komplexometricky [6] po odparení akrylonitrilu a acetónu do sucha pomocou stlačeného vzduchu bez zahrievania. Odparok sa rozpustil vo vode a vzniknutý roztok sa zahrial do varu. Týmto postupom sa dosiahli rovnaké výsledky, ako keď sa rozpúšťadlo odparilo dusíkom a zvyšok organických súčastí sa spálil minerálnymi kyselinami. Chloridy a bromidy sa stanovili potenciometricky po rovnakom spracovaní roztoku ako pri stanovení Cu^{II} .

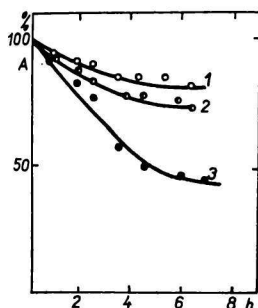
Koncentrácia Fe^{III} v akrylonitrilových roztokoch sa stanovovala podľa [5] po odparení akrylonitrilu dusíkom a po ďalšom spracovaní roztoku ako pri stanovení Cu^{II} .

Aby sa vylúčil vplyv svetla, všetky východiskové roztoky sa pripravovali pri svetle červenej žiarovky, používanej pri manipulácii s fotografickým materiálom. Pri meraní roztokov „v tme“ sa tiež používala červená žiarovka. Roztoky sa merali pri teplote 20 ± 1 °C. Spektrofotometrické merania vo viditeľnej oblasti spektra sa vykonali na registračnom prístroji SF-10.

Acetónové roztoky

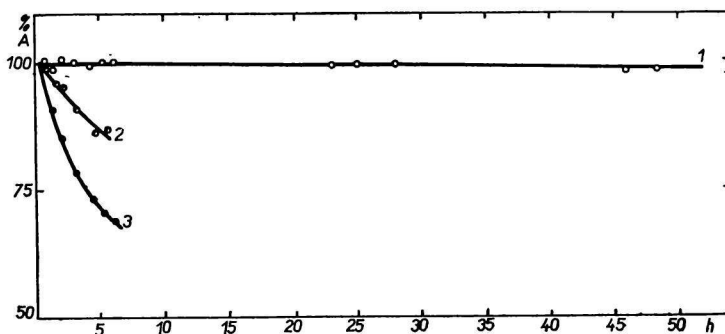
Vplyv svetelného žiarenia na vlastnosti sústav CuCl_2 –acetón a CuCl_2 –LiCl–acetón je zrejmy z obr. 1 a 2.

Na obr. 1 a 2 vidieť, že roztoky, ktoré neboli ožarované a v ktorých je rovnováha posunutá k tvorbe chloromeďnatých komplexov, homogénne koordinovaných atómami chlóru ako ligandmi, v priebehu dlhého obdobia nevykazujú pozorovateľnú sledovanú zmenu. Roztoky CuCl_2 , v ktorých existujú chloromeďnaté komplexy, obsahujúce vo vnútornej sfére acetón i chlór, „starnú“ aj vtedy, keď sa udržuju v tme. Na obr. 1 a 2 ďalej vidieť, že acetónový roztok CuCl_2 a roztok CuCl_2 –LiCl–acetón udržovaný v tme starne pomalšie



Obr. 1. Závislosť rýchlosti poklesu absorpcie pri 475 nm roztoku CuCl_2 —acetón od spôsobu osvetľovania.

1. roztok udržovaný v tme; 2. osvetľovaný denným svetlom; 3. osvetľovaný žiarením ortuťovej výbojky. Koncentrácia $\text{CuCl}_2 = 0,01 \text{ M}$.



Obr. 2. Zmena absorpcie s časom pri 475 nm sústavy CuCl_2 — LiCl —acetón.

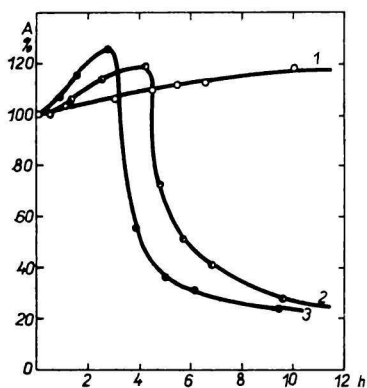
1. roztok udržovaný v tme; 2. osvetľovaný denným svetlom; 3. osvetľovaný žiarením ortuťovej výbojky. Pomer $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] = 6 : 1$. Koncentrácia $\text{CuCl}_2 = 0,005 \text{ M}$.

než roztok osvetľovaný denným svetlom a hlavne značne pomalšie než roztok osvetľovaný ultrafialovými lúčami ortuťovej výbojky.

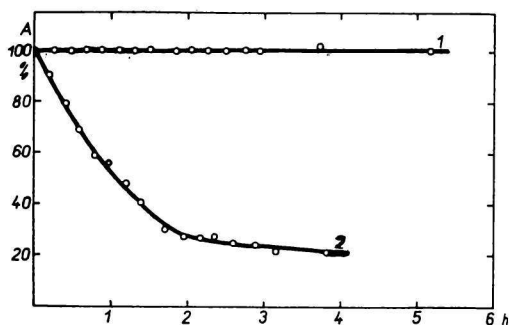
Akrylonitrilové roztoky

Skúmal sa vplyv žiarenia na vlastnosti týchto sústav: CuCl_2 —akrylonitril, CuCl_2 — LiCl —akrylonitril, CuBr_2 —akrylonitril, FeCl_3 —akrylonitril a FeCl_3 — LiCl —akrylonitril.

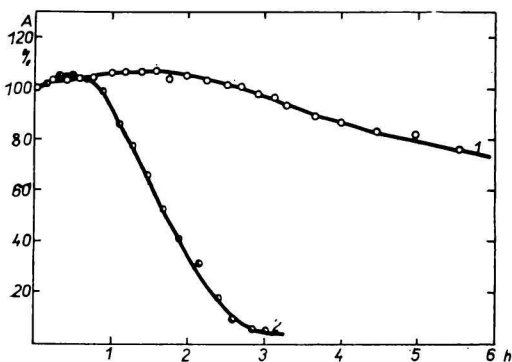
Z obr. 3, 4, 5 a 6 možno zistiť, že svetelné žiarenie výrazne vplýva na vlastnosti uvedených roztokov. Roztok CuCl_2 v akrylonitrile a roztok CuCl_2 — LiCl —akrylonitril vykazujú podobné zmeny ako analogické acetónové roztoky s tým rozdielom, že pri akrylonitrilovom roztoku CuCl_2 sa pozoruje vzrast absorpcie do určitého času a potom jej klesanie. Počiatočný vzrast absorpcie uvedený na obr. 3 (hoci pri redukcii sústavne klesá koncentrácia Cu^{II}) je spôsobený zvyšovaním pomeru $[\text{Cl}^- + \text{produkty chlorácie}] : [\text{Cu}^{II}]$, ktorého vplyv na zmenu absorpcie zo začiatku prevláda nad vplyvom poklesu koncentrácie Cu^{II} [2]. Následný pokles absorpcie zodpovedá situácii, keď sa dosiahol taký pomer $[\text{Cl}^- + \text{produkty chlorácie}] : [\text{Cu}^{II}]$, po vzraste ktorého sa na absorpcii prejavuje pokles koncentrácie Cu^{II} . Toto vysvetlenie vzrastu a následného poklesu absorpcie súhlasí so zistenou skutočnosťou, že absorpcia sústavy CuCl_2 — LiCl —akrylonitril rastie do pomeru $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] = 3 : 1$ [7].



Obr. 3. Závislosť zmeny absorbcie od času pri 474 nm sústavy CuCl_2 —akrylonitril. 1. roztok neosvetľovaný; 2. osvetľovaný denným svetlom; 3. osvetľovaný žiarením ortuťovej výbojky. Koncentrácia $\text{CuCl}_2 = 8,1 \cdot 10^{-4}$ M.

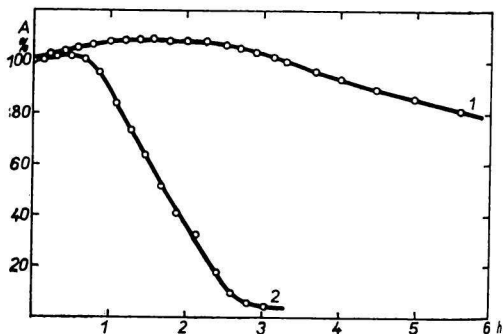


Obr. 4. Zmena absorbcie s časom pri 474 nm sústavy CuCl_2 —LiCl—akrylonitril. 1. roztok neosvetľovaný; 2. osvetľovaný denným svetlom. Pomer $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{II}] = 3,06$. Koncentrácia $\text{CuCl}_2 = 4,29 \cdot 10^{-4}$ M.



Obr. 5. Zmena absorbcie s časom pri 440 nm sústavy CuBr_2 —akrylonitril. 1. roztok neosvetľovaný; 2. osvetľovaný denným svetlom. Koncentrácia $\text{CuBr}_2 = 9,24 \cdot 10^{-4}$ M.

Obr. 6. Zmena absorbcie s časom pri 646 nm sústavy CuBr_2 —akrylonitril. 1. roztok neosvetľovaný; 2. osvetľovaný denným svetlom. Koncentrácia $\text{CuBr}_2 = 9,24 \cdot 10^{-4}$ M.



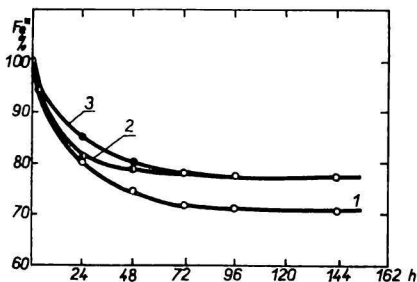
Z porovnania osvetlovaných a neosvetlovaných roztokov CuCl_2 –akrylonitril (obr. 3) a CuCl_2 – LiCl –akrylonitril (obr. 4) vidieť, že roztoky udržiavané v tme sú kineticky podstatne stabilnejšie než roztoky osvetlované a že roztoky, v ktorých je meď homogénne koordinovaná atómami chlóru a ktoré nie sú osvetlované, sú kineticky najstálejšie. Aj v prípade akrylonitrilových roztokov bromomeďnatých komplexov svetelné lúče urýchľujú starnutie skúmaných sústav (obr. 5 a 6).

Vplyv svetelného žiarenia na vlastnosti sústav FeCl_3 –akrylonitril a FeCl_3 – LiCl –akrylonitril sa skúmal analytickým sledovaním poklesu koncentrácie Fe^{III} a úbytku Cl^- v týchto sústavách v dôsledku prebiehajúcich oxidačno-redukčných procesov.

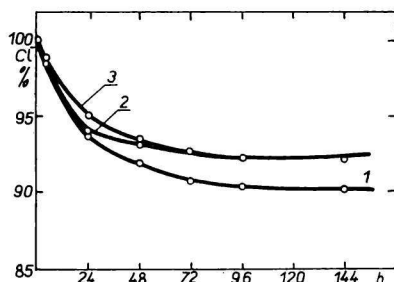
Obr. 7 a 8 ukazuje pokles koncentrácie Fe^{III} a Cl^- v sústave FeCl_3 –akrylonitril s časom pri pôsobení denného svetla a svetla ortuťovej výbojky a vtedy, keď sa roztok udržiaval v tme.

Priebeh závislostí na obr. 7 a 8 dostatočne poukazuje na to, že svetelné žiarenie urýchľuje oxidačno-redukčné procesy prebiehajúce v akrylonitrilovom roztoku FeCl_3 .

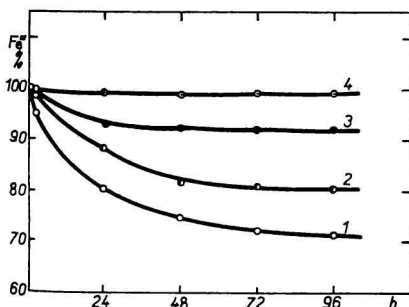
Zvyšovanie pomeru $[\text{Cl}^-] : [\text{Fe}^{\text{III}}]$ v roztoku FeCl_3 – LiCl –akrylonitril vedie k pomalšej redukcii Fe^{III} na Fe^{II} , čo sa na obr. 9 prejavuje menším poklesom koncentrácie Fe^{III} . Na rozdiel od predchádzajúcich sústav v sústave FeCl_3 – LiCl –akrylonitril (obr. 9) svetelné lúče pozorovateľne neovplyvňujú oxidačno-redukčné procesy, keď je v sústave rovnováha posunutá v smere homogénne koordinovaných komplexov Fe^{III} atómami chlóru.



Obr. 7. Závislosť poklesu koncentrácie Fe^{III} od času v sústave FeCl_3 –akrylonitril. 1. roztok osvetlovaný denným svetlom; 2. osvetlovaný žiarením ortuťovej výbojky; 3. neosvetlovaný. Počiatočná koncentrácia $\text{FeCl}_3 = 0,5$ m.



Obr. 8. Závislosť poklesu koncentrácie Cl^- od času v sústave FeCl_3 –akrylonitril. 1. roztok osvetlovaný denným svetlom; 2. osvetlovaný žiarením ortuťovej výbojky; 3. neosvetlovaný. Počiatočná koncentrácia $\text{FeCl}_3 = 0,5$ m.



Obr. 9. Závislosť poklesu koncentrácie Fe^{III} od času v sústave FeCl_3 – LiCl –akrylonitril. Roztoky sú osvetlované denným svetlom. 1. $[\text{Cl}^-] : [\text{Fe}^{\text{III}}] = 3$ 1; 2. $[\text{Cl}^-] : [\text{Fe}^{\text{III}}] = 3,09$: 1; 3. $[\text{Cl}^-] : [\text{Fe}^{\text{III}}] = 3,26$: 1; 4. $[\text{Cl}^-] : [\text{Fe}^{\text{III}}] = 3,70$: 1. Koncentrácia $\text{FeCl}_3 = 0,5$ m.

Diskusia

Z literatúry je známe, že v niektorých, ináč stabilných roztokoch, akým je napríklad roztok chloridu meďnatého v éteri, ultrafialové lúče spôsobujú redukciu chloridu meďnatého za vzniku chloridu meďného a chlóru [8]. Nami získané experimentálne údaje ukazujú, že obdobné efekty sa objavujú aj v acetónových a akrylonitrilových roztokoch chloridu a bromidu meďnatého a v akrylonitrilových roztokoch chloridu železitého.

Poznatok, že acetónový a akrylonitrilový roztok chloridu a bromidu meďnatého a akrylonitrilový roztok chloridu železitého starne aj vtedy, keď nie je osvetľovaný svetlom, a rýchlejšie starne pri osvetľovaní, nasvedčuje tomu, že chloromeďnaté a bromomeďnaté komplexy v acetóne a v akrylonitrile a chloroželezité komplexy v akrylonitrile majú takú chemickú stavbu, ktorá má dobré potenčné možnosti pre zmeny, ktoré nastávajú, resp. len sa urýchľujú osvetľovaním.

Uvedené experimentálne výsledky jednoznačne dokazujú, že halogenačný účinok chloromeďnatých a bromomeďnatých komplexov v acetóne a v akrylonitrile a chloroželezitých komplexov v akrylonitrile je podmienený vzájomným vplyvom acetónu a chlóru, akrylonitrilu a chlóru a akrylonitrilu a brómu.

Údaje, získané štúdiom neosvetľovaných roztokov $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—acetón}$ a $\text{CuCl}_2\text{—LiCl—akrylonitril}$, v ktorých je rovnováha posunutá v smere tvorby homogénnych chloromeďnatých komplexov, ukazujú, že takéto roztoky pozorovateľne nestarnú oproti roztokom osvetľovaným. Roztoky komplexov, obsahujúce vo vnútornej sfére acetón aj chlór ($\text{CuCl}_2\text{—acetón}$), akrylonitril a chlór ($\text{CuCl}_2\text{—akrylonitril}$) a akrylonitril a bróm ($\text{CuBr}_2\text{—akrylonitril}$), zjavne starnú aj vtedy, keď sa udržiavajú v tme. Roztoky $\text{FeCl}_3\text{—LiCl—akrylonitril}$ sa chovajú analogicky s tým rozdielom, že aj keď je roztok s pomerom $[\text{Cl}^-] [\text{Fe}^{\text{III}}] = 3,7$ 1 osvetľovaný, vykazuje len malú oxidačno-redukčnú zmenu (obr. 9).

Nestálosť študovaných sústav súvisí s oxidačno-redukčnými zmenami, ktorým podliehajú halogenokomplexy, prítomné v týchto sústavách. Uvedené vlastnosti halogenokomplexov vybraných centrálnych atómov Cu^{II} a Fe^{III} v acetóne a v akrylonitrile sú dôsledkom vzájomných vzťahov centrálného atómu a ligandov v koordinačnej sfére. Napríklad z experimentálneho materiálu uvedeného v tejto práci vidieť, že ak sa v koordinačnej sfére centrálného atómu nachádza popri akrylonitrile, resp. acetóne halogén, dochádza k redukcii centrálného atómu. Naproti tomu roztoky dusičnanu a chloristanu meďnatého v akrylonitrile sú dlhú dobu stále [1, 7] (str. 19). Súvisí to zrejme s tým, že dusičnanová a chloristanová skupina ako ligandy sa nemôžu oxida-

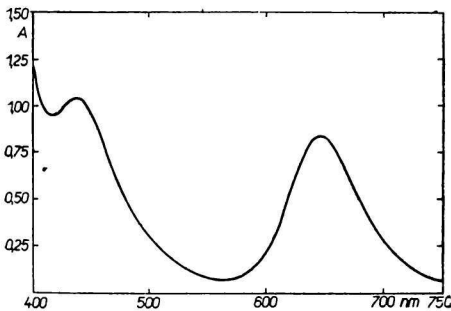
dovať, pričom dochádza ku kompenzácii účinku molekuly akrylonitrilu, viazanej na centrálny atóm, na väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—ONO}_2$, resp. $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—OClO}_3$.

Vlastnosti sústav $\text{FeCl}_3\text{—akrylonitril}$ a $\text{FeCl}_3\text{—LiCl—akrylonitril}$ poukazujú na to, že podliehajú podobne ako analogické sústavy Cu^{II} oxidačno-redukčným zmenám. Príčiny týchto zmien sa vysvetlili možnosťami akrylonitrilu viazať sa na centrálny atóm datívnymi π väzbami [2]. Predstavu o vplyve možnosti liganda viazať sa na centrálny atóm datívnou π väzbou na polaritu väzby medzi centrálnym atómom a ligandom v *trans*-polohe a tým na priebeh oxidačno-redukčných procesov možno v súvislosti s vyššie uvedenými skutočnosťami rozšíriť i na chloroželezité komplexy.

Vplyv svetelného žiarenia na urýchlenie zistenej oxidačno-redukčnej premeny v heterogénnych komplexoch možno vysvetliť účinkom svetelných kvánt na väzbu $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) a na väzbu $\text{Fe}^{\text{III}}\text{—Cl}$, ktorý pôsobí v rovnakom smere ako vzájomný vplyv ligandov acetónu a atómu halogénu a akrylonitrilu a halogénu ako ligandov vo vnútornej sfére komplexu. Zmeny v týchto roztokoch spôsobené svetelným žiarením objasňujeme fotochemickou premenou:

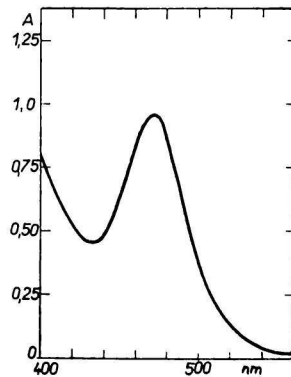


Samotný acetón i akrylonitril silne absorbujú svetlo v ultrafialovej oblasti spektra. Táto skutočnosť nedovoľovala získať údaje o absorpčných krivkách uvedených sústav v širšej spektrálnej oblasti. Vychádzajúc z údajov literatúry o polohe absorpčných pásov prenosu náboja v oblasti vyšších vlnových dĺžok v prípade halogenomeďnatých komplexov [9, 10], ako aj zo skutočnosti,



Obr. 10. Absorpčná krivka sústavy $\text{CuBr}_2\text{—akrylonitril}$.

Koncentrácia $\text{CuBr}_2 = 1,10 \cdot 10^{-3}$ M. Merané v 1 cm kvivete.



Obr. 11. Absorpčná krivky sústavy $\text{CuCl}_2\text{—akrylonitril}$.

Koncentrácia $\text{CuCl}_2 = 6 \cdot 10^{-4}$ M. Merané v 2 cm kvivete.

že pásy absorpčnej krivky sústavy CuBr_2 —akrylonitril sú v porovnaní s pásmi absorpčných kriviek roztoku CuCl_2 —akrylonitril (obr. 10 a 11) akoby posunuté k vyšším vlnovým dĺžkam, usudzujeme, že tieto nami zistené pásy sú pásmi prenosu náboja. Posledné tiež potvrdzujú naše údaje o vzťahu medzi žiarením a oxidačno-redukčnými zmenami v sledovaných sústavách.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ НА ГАЛОГЕНИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ГАЛОГЕНОКОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ И ТРЁХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Г. Ондрейович, Я. Числова, Я. Гаžo

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Целью экспериментов сосредоточенных на изучение влияния светового облучения на свойства галогенокомплексов Cu^{II} в ацетоне и акрилонитриле и хлорокомплексов трёхвалентного железа в акрилонитриле было показать, каким образом зависит скорость окислительно-восстановительных процессов, которым эти комплексы подчиняются, от взаимного влияния лигандов, и как изменяется эта скорость в результате действия облучения светом.

Определилось, что в неосвещенных ацетоновых растворах, в которых равновесие смещено в сторону образования гомогенных галогенокомплексов Cu^{II} не происходят заметные окислительно-восстановительные процессы. Ацетоновые растворы, содержащие гетерогенные комплексы (в координационной сфере Cu^{II} находится ацетон и атомы галогена) претерпевают окислительно-восстановительные изменения также тогда, если они не облучаются светом.

Облучение светом аналогично действует также на акрилонитриловые растворы галогенкомплексов Cu^{II} и Fe^{III} . Неосвещенные растворы являются, по кинетическим данным, более постоянными, чем освещенные растворы. Растворы в которых галогенокомплексы Cu^{II} и Fe^{III} гомогенно координированы атомами галогенов без облучения не претерпевают заметные окислительно-восстановительные изменения и эти комплексы не обладают измерительными галогенирующими свойствами. В отличие от гомогенных галогенокомплексов Cu^{II} в ацетоне и акрилонитриле, которые действием света приобретают галогенирующие свойства, гомогенные галогенокомплексы Fe^{III} в акрилонитриле не обладают, даже при облучении светом, заметным галогенирующим действием.

Preložil M. Fedoroňko

EINFLUß DER LICHTSTRAHLUNG AUF DIE HALOGENIERUNGSWIRKUNG DER HALOGENO-KUPFER(II)- UND HALOGENO-EISEN(III)-KOMPLEXE

G. Ondrejovič, J. Čislovová, J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava

Es wurde der Einfluß der Lichtstrahlung auf die Eigenschaften der Halogeno-kupfer(II)-komplexe in Aceton bzw. Akrylsäurenitril, und der Chloro-eisen(III)-komplexe in

Akrylsäurenitril untersucht, u. zw. zwecks qualitativer Bestimmung der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Oxydations- und Reduktionsprozessen in den angeführten Systemen von der Wechselwirkung der Liganden, und von der Einwirkung der Lichtstrahlung.

Es konnte festgestellt werden, daß in den nichtbeleuchteten Acetonlösungen, in denen das Gleichgewicht in Richtung der Bildung von homogenen Halogeno-kupfer(II)-komplexen verschoben ist, merkliche Oxydations- und Reduktionsprozesse nicht stattfinden. In Acetonlösungen heterogener Komplexe (Aceton und Halogenatome befinden sich in der Koordinationssphäre des Cu^{II}) verlaufen auch ohne Einwirkung der Lichtstrahlung die Oxydations- und Reduktionsänderungen.

In analoger Weise werden auch Akrylsäurenitrillösungen von Kupfer(II)- und Eisen(III)-halogenokomplexen durch die Lichtbestrahlung beeinflußt. Vom kinetischen Standpunkt sind die nichtbeleuchteten Lösungen wesentlich stabiler als die beleuchteten Lösungen. In nichtbeleuchteten Lösungen, in denen Halogenokomplexe von Cu^{II} und Fe^{III} mit Halogenatomen homogen koordiniert sind, verlaufen keine merkliche Oxydations- und Reduktionsänderungen, und diese Komplexe weisen auch keine merkliche Halogenierungswirkung auf. Im Gegensatz zu den homogenen Halogenokomplexen von Cu^{II} in Aceton und Akrylsäurenitril, die durch Einwirkung der Lichtstrahlung eine Halogenierungswirkung ausüben, sind die homogenen Halogenokomplexe von Fe^{III} in Akrylsäurenitril auch unter Einfluß der Lichtstrahlung durch keine Halogenierungswirkung gekennzeichnet.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
2. Čislovova J., Ondrejovič G., Gažo J., *Z. Chem.* (v tlači).
3. Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 826 (1965).
4. Jílek A., Kofa A., *Vážková analyza a elektroanalyza II*, 117. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1951.
5. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., *Applied Inorganic Analysis*, 2. vyd. J. Wiley, New York 1953.
6. Příbil R., *Komplexometrie I*, 50. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1957.
7. Ondrejovič G., *Kandidátska dizertačná práca*. Slovenská vysoká škola technická, Bratislava 1965.
8. Puxedu E., *Rendic seminario Fac. Univ. Cagliari* **1**, 26 (1931).
9. Orgel L. E., *An Introduction to Transition-Metal Chemistry*. J. Wiley, New York 1960; *Vvedenje v chimiju perechodnyh metallov*, 116. Izdatelstvo Mir, Moskva 1964.
10. Ballhausen C. J., *Introduction to Ligand Field Theory*. McGraw-Hill, New York 1962; *Vvedenje v teoriju pola ligandov*, 332. Izdatelstvo Mir, Moskva 1964.

Do redakcie došlo 18. 5. 1966

Adresa autorov:

Inž. Gregor Ondrejovič, CSc., prof. inž. Ján Gažo, DrSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.

Inž. Jelena Čislovova, Institut piščevoj promyšlenosti, Moskva, Volokolamskoje šosse 11.