

Potenciometrické a konduktometrické sledovanie chloro- a bromo- mednatých komplexov v acetóne

Z. KOMPIŠOVÁ, J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Práca sa zaoberá výsledkami skúmania sústav $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — LiCl — CH_3COCH_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — LiCl — CH_3COCH_3 , $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — LiCl — CH_3COCH_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — LiBr — CH_3COCH_3 a $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — LiBr — CH_3COCH_3 potenciometrickou a konduktometrickou metódou a ich porovnaním so závermi, ktoré sa urobili na základe spektrofotometrických meraní. Zistil sa predovšetkým vznik komplexov s pomerom $[\text{Cu}^{II}] : [\text{X}^-] = 1 : 3$ a $1 : 4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) a vstup dusičnanej skupiny do vnútornej sféry halogeno- mednatých komplexov.

Spektrofotometrickým skúmaním acetónových sústav sa dokázal vznik halogeno- mednatých komplexov s týmito pomermi $[\text{Cu}^{II}] : [\text{X}^-] = [\text{Cu}^{II}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 4$ [1], $[\text{Cu}^{II}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 3$ [2], $[\text{Cu}^{II}] : [\text{Cl}^-] : [\text{Br}^-] = 1 : 3 : 1$ [3, 4, 2], $[\text{Cu}^{II}] : [\text{Cl}^-] : [\text{Br}^-] = 1 : 2 : 1$ [2]. Chlorokomplexy majú vo viditeľnej časti spektra silný absorpčný pás v oblasti 475 nm. Na základe výsledkov konduktometrických meraní v sústave $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — LiCl — CH_3COCH_3 sa vypracovala analytická metóda na stanovenie lítia, pričom sa predpokladá tvorba komplexu $\text{Li}[\text{CuCl}_3] \cdot n\text{CH}_3\text{COCH}_3$ [5].

Absorpčné spektrá bromo- mednatých komplexov v acetóne (rovnako ako aj zloženie bromo- mednatých komplexov v acetóne) neboli pravdepodobne pre nízku kinetickú stálosť roztokov publikované. Spektrofotometricky sa bromo- mednaté komplexy skúmali vo vode a v niektorých iných nevodných rozpúšťadlách [6, 7].

Červené chloro- bromo- mednaté komplexy absorbujú svetlo vo viditeľnej časti spektra predovšetkým v oblasti okolo 540 nm [3].

Doteraz je len málo prác, ktoré sa zaoberajú elektrochemickým skúmaním uvedených sústav. V starších prácach sa zdôrazňuje nereprodukovateľnosť výsledkov [8, 9].

Skúmanie uvedených sústav elektrochemickými metódami sa začalo s cieľom študovať oxidačno- redukčné zmeny v týchto sústavách, ktoré značne súvisia s otázkou vzájomného vplyvu ligandov v komplexoch dvojmo- cnej medi [10]. Najprv sme však chceli potenciometricky a konduktometricky preskúmať vznik a zloženie komplexov v skúmaných roztokoch, porovnať zistené údaje s už existujúcimi závermi a získať informácie o elektrochemických vlastnostiach sledovaných sústav a o komplexoch, ktoré sa v nich nachádzajú.

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

Používali sa tieto východiskové chemikálie: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p. a.; $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p. a.; LiCl pss. prekryštalizovaný v acetóne; $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, pripravený zo zásaditého uhličitanu meďnatého a kyseliny chloristej p. a., prekryštalizovaný; LiNO_3 prekryštalizovaný v acetóne; LiBr , pripravený z uhličitanu lítneho a kyseliny bromovodíkovej p. a., prekryštalizovaný; $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pripravený z uhličitanu lítneho a kyseliny chloristej p. a., prekryštalizovaný; acetón p. a., čistený pomocou KMnO_4 , predestilovaný, sušený žihánym CaCl_2 a rektifikovaný [11, 12].

Všetky východiskové acetónové roztoky mali koncentráciu 10^{-2} M. Koncentrácia jednotlivých zložiek sa po odparení acetónu a po rozpustení zvyšku vo vode stanovila bežnými analytickými postupmi: meď elektrolytický, chloridy a bromidy potenciometricky zrážaním dusičnanom strieborným.

Potenciometrické merania sa robili na prístroji Titroskop, n. p., Laboratorní prístroje. Medená elektróda, použitá ako indikačná, bola z elektrolytickej medi. Jej potenciál v kineticky stálych roztokoch sa ustaloval v priebehu jednej minúty a bol dobre reprodukovateľný. Povrch elektródy sa pred novým použitím mechanicky očistil. Meraný článok pozostával ďalej z nasýtenej kalomelovej elektródy ako referentnej a zo soľného mostíka, naplneného 1 M acetónovým roztokom $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Reprodukovateľnosť titračných kriviek, najmä polôh inflexných bodov je za uvedených podmienok dobrá a relatívna chyba odchýlky od priemernej hodnoty nie je väčšia než $\pm 3\%$.

Údaje získané na Titroskope sme overili aj na Multoskope, elektrónkovom prístroji s veľkým vnútorným odporom. Priebeh titračných kriviek a reprodukovateľnosť potenciálov boli analogické pri meraniach na oboch prístrojoch.

Konduktometrické merania sa robili na prístroji Konduktoskop, n. p., Laboratorní prístroje s ponornými platinovými elektródami, poplatinovanými, pri frekvencii 5000 Hz so zapojeným oscilátorom. Titračné krivky sú dobre reprodukovateľné. Relatívna chyba je $\pm 2,5\%$.

Všetky merania sa uskutočnili hneď po príprave roztokov. Roztoky sa vopred neterperovali. Teplota sa v priebehu merania nemenila.

Potenciometrické merania

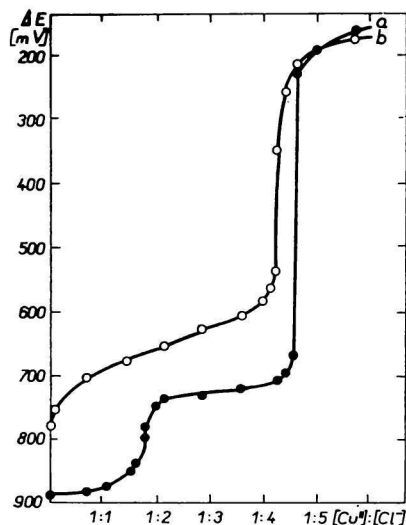
Sústava $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — LiCl — CH_3COCH_3

Zvyšovaním koncentrácie chloridových iónov roztoku o stálej koncentracii $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sa potenciál sústavy spočiatku mení veľmi málo: Výrazná zmena potenciálu nastáva pri pomere $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] / [\text{LiCl}] \approx 1:4$ a ďalším pridávaním chloridu lítneho sa potenciál sústavy opäť mení len veľmi málo. Krivky majú obdobný charakter pri zvyšovaní koncentrácie dusičnanu meďnatého v roztoku o stálej koncentracii chloridu lítneho (krivka *b* na obr. 1 a 2).

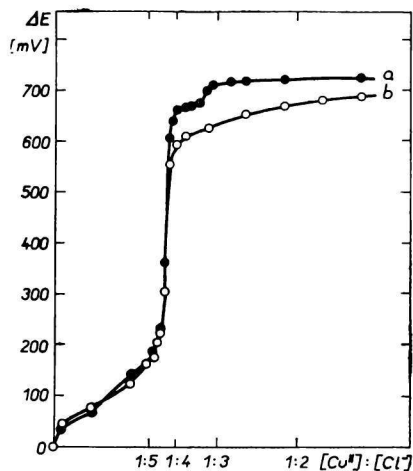
Sústava $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — LiCl — CH_3COCH_3

Priebeh titračných kriviek (krivka *a* na obr. 1 a 2) sa od kriviek predchádzajúcej sústavy líši jednak v hodnote potenciálu acetónového roztoku $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oproti $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a relatívne väčšou zmenou potenciálu pri pomere $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$

$[\text{LiCl}] \approx 1:4$, jednak existenciou druhého potenciálneho skoku pri pomere $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{LiCl}] \approx 1:3$, ktorý zistíme, ak chlorid lítny titrujeme chloristanom meďnatým (krivka *a* na obr. 2). Pri titrácii chloristanu meďnatého chloridom lítnym sa zistili tiež dva potenciálne skoky, avšak pri inom zastúpení obidvoch zložiek, a to pri pomere $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{LiCl}] \approx 1:1,5$ a $1:4$ (krivka na obr. 1). Pomer $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{LiCl}]$



Obr. 1. Potenciál sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (a) a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (b) v závislosti od pomeru $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-]$.
Koncentrácia $\text{Cu}^{\text{II}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.



Obr. 2. Potenciál sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (a) a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (b) v závislosti od pomeru $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-]$.
Koncentrácia $\text{Cl}^- = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

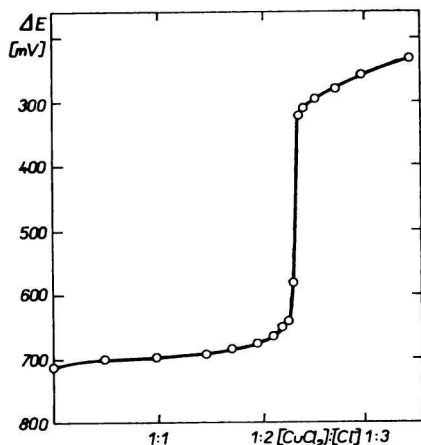
$6\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{LiCl}]$ pri prvom potenciálnom skoku je vždy nižší než $1:2$. Usudzujeme tak aj z toho, že v sústave $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (obr. 3), kde už vo východiskovom roztoku je pomer $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-] = 1:2$, tento skok nenastáva a hodnota potenciálu pri $[\text{LiCl}] = 0$ je približne tá istá ako v sústave $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ pri pomere $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-]$ od $1:2$ do $1:4$.

Sústava $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

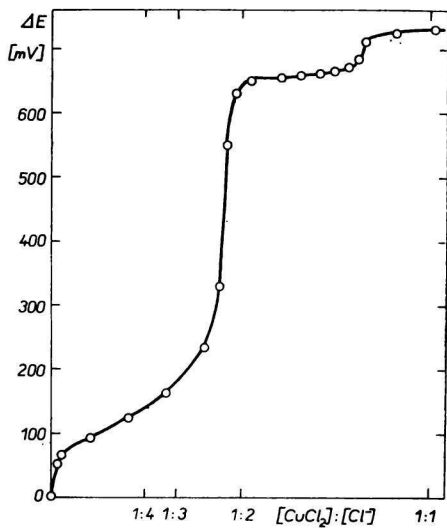
Pri titrácii chloridu meďnatého chloridom lítnym (obr. 3) sa prejaví výrazná zmena potenciálu v jedinom bode, zodpovedajúcom približne pomeru $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiCl}] = 1:2$ (v oblasti $1:2,3$ až $1:2,4$), teda priebeh titračnej krivky je obdobný ako pri titrácii dusičnanu alebo chloristanu meďnatého. Pri zvyšovaní koncentrácie chloridu meďnatého v roztoku o stálej koncentrácii chloridu lítneho sú na krivke dva potenciálne skoky: prvý, výraznejší, pri pomere $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiCl}] \approx 1:2$ a druhý pri pomere $\approx 1:1$ (obr. 4).

Sústava $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

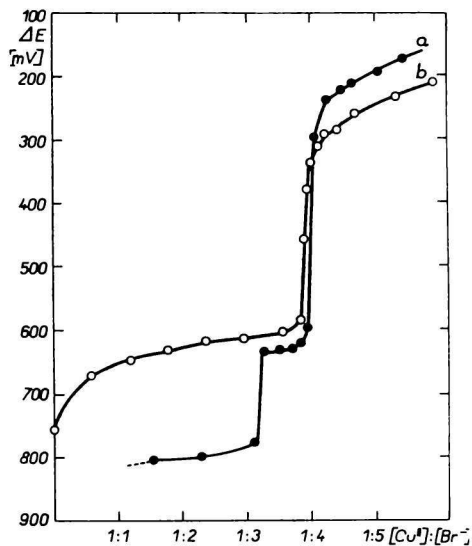
S ohľadom na veľmi malú kinetickú stálosť bromomeďnatých komplexov v acetóne



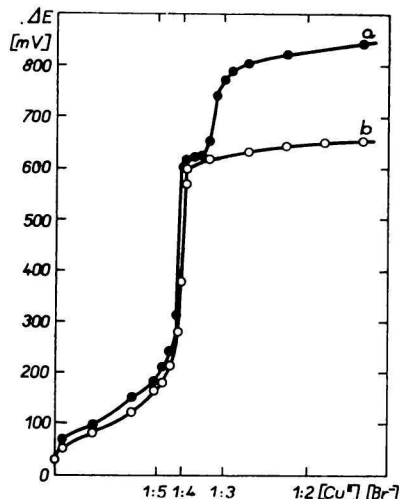
Obr. 3. Potenciál sústavy $CuCl_2 \cdot 2H_2O - LiCl - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ v závislosti od pomeru $[CuCl_2] : [Cl^-]$.
Koncentrácia $CuCl_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ M.



Obr. 4. Potenciál sústavy $CuCl_2 \cdot 2H_2O - LiCl - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ v závislosti od pomeru $[CuCl_2] : [Cl^-]$.
Koncentrácia $Cl^- = 5 \cdot 10^{-3}$ M.



Obr. 5. Potenciál sústavy $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O - LiBr - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (a) a $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O - LiBr - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (b) v závislosti od pomeru $[Cu^{II}] : [Br^-]$.
Koncentrácia $Cu^{II} = 2 \cdot 10^{-3}$ M.



Obr. 6. Potenciál sústavy $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O - LiBr - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (a) a $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O - LiBr - CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (b) v závislosti od pomeru $[Cu^{II}] : [Br^-]$.
Koncentrácia $Br^- = 5 \cdot 10^{-3}$ M.

sa potenciometrické merania nemohli robiť postupom, obvyklým pri titráciách. Všetky merania sa preto urobili tak, že potenciál pripravených roztokov s rôznym pomerom $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Br}^-]$ sa zmeral ihneď po ich príprave. Z takto zistených hodnôt sa zostavila krivka závislosti potenciálu sústavy od koncentrácie bromidov (resp. Cu^{II}) pri konštantnej koncentrácii druhej zložky.

Na titračných krivkách sú dva potenciálne skoky, zodpovedajúce pomerom $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiBr}] \approx 1 : 3$ a $1 : 4$ (krivka *a* na obr. 5 a 6). V porovnaní so sústavou $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \text{ CO } \text{CH}_3$ zistíme, že zmena potenciálu pri pomere $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiBr}] \approx 1 : 3$ a $1 : 4$ je iná než pri pomere $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiCl}] \approx 1 : 3$ a $1 : 4$. Z tejto skutočnosti môžeme usudzovať na rozdielnu relatívnu termodynamickú stabilitu príslušných chloromeďnatých a bromomeďnatých komplexov.

Sústava $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{CH}_3 \text{ CO } \text{CH}_3$

Priebeh titračných kriviek tejto sústavy je taký istý ako v sústave $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \text{ CO } \text{CH}_3$. Na krivkách je iba jeden potenciálny skok, zodpovedajúci pomeru $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiBr}] \approx 1 : 4$ (krivka *b* na obr. 5 a 6). Zmena potenciálu pred potenciálnym a po potenciálnom skoku je relatívne malá. Pri porovnaní titračných kriviek *a* a *b* na obr. 5 a 6 vidíme rozdielnu zmenu potenciálu pri titrácii bromidu lítneho dusičnanom a chloristanom meďnatým.

Konduktometrické merania

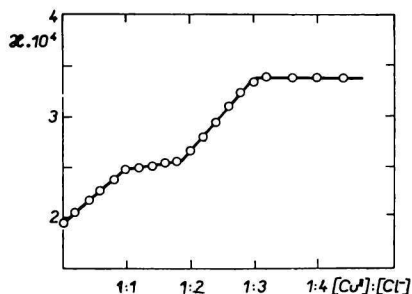
Sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \text{ CO } \text{CH}_3$ (1)

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \text{ CO } \text{CH}_3$ (2)

Zmeny na konduktometrických krivkách sú pri iných pomeroch $[\text{Cu}^{\text{II}}] [\text{X}^-]$ než na potenciometrických krivkách. Na grafe závislosti vodivosti sústavy od koncentrácie jednej zložky (Cu^{II} alebo Cl^-) pri konštantnej koncentrácii druhej zložky sú tri zlomy, zodpovedajúce stechiometrickým pomerom $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiCl}] = 1 : 1, 1 : 2$ a $1 : 3$, resp. $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiCl}] = 1 : 1$. Pri pomere $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 4$ sa nepozorovala nijaká zmena vodivosti sústavy. Na obr. 7 vidieť, že vodivosť stúpa pri vzniku komplexov s pomerom $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiCl}] = 1 : 1$ a $1 : 3$, zatiaľ čo pri pomere $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiCl}] = \text{od } 1 : 1 \text{ do } 1 : 2$ je zmena vodivosti malá.

Sústava $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiBr} - \text{CH}_3 \text{ CO } \text{CH}_3$

Konduktometrické krivky sú podobné krivkám sústavy (1), líšia sa však v jednom bode:

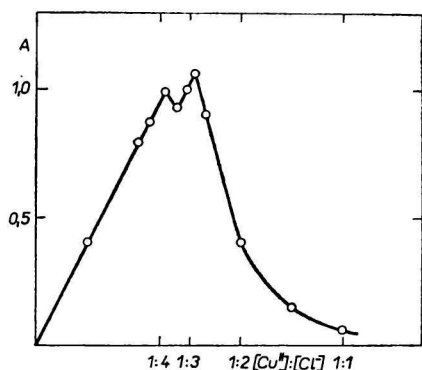


Obr. 7. Vodivosť sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \text{ CO } \text{CH}_3$ v závislosti od pomeru $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-]$.
Koncentrácia $\text{Cu}^{\text{II}} = 10^{-3} \text{ M}$.

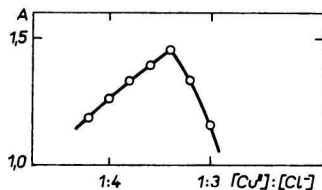
zatiaľ čo zistené stechiometrické pomery $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{LiCl}]$ v sústave (1) sú v rámci chýb merania presne 1 : 1, 1 : 2 a 1 : 3, v tejto sústave posledný zlom nie je presne pri pomere $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{LiBr}] = 1 : 3$, ale pri pomere približne 1 : 3,25. Zaujímavé je pritom, že pokiaľ sa neprekročí pomer $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ $[\text{LiBr}] = 1 : 3$, vodivosť roztokov je relatívne stála, nemeniaca sa v priebehu titrácie (asi 25—30 minút). Pri väčšom nadbytku bromidov sa vodivosť roztokov podobne ako potenciál a svetelná absorpcia mení v závislosti od času.

Diskusia

Potenciometrické titračné krivky skúmaných sústav, ktoré obsahujú dusičnanovú skupinu, podstatne sa líšia od kriviek sústav, v ktorých táto skupina nie je. Uvedenú skutočnosť možno vysvetliť vstupom dusičnanej skupiny do vnútornej sféry halogenomiednatých komplexov. Tendencia dusičnanej skupiny vstupovať do vnútornej sféry týchto komplexov je podľa niektorých predehádzajúcich prác [13—15] väčšia než tendencia chloristanej skupiny. Z doteraz zistených údajov možno usúdiť, že pevnosť väzby Cu^{II} —ligand v týchto sústavách klesá v poradí Cu^{II} — Cl^- , Cu^{II} — NO_3^- , Cu^{II} — ClO_4^- a Cu^{II} —acetón. Pri nedostatku halogenidových iónov sa dusičnanová skupina viaže na Cu^{II} [13] a tým do určitej miery bráni vzniku komplexu s pomerom $[\text{Cu}^{\text{II}}]$ $[\text{X}^-] = 1 : 3$, ktorý podľa všetkého zodpovedá dvojjadrovému komplexnému iónu $\text{Cu}_2\text{X}_6^{2-}$. K takémuto záveru sa došlo na základe detailnejšieho fyzikálnochemického skúmania izomolárnych roztokov sústavy Cu^{II} — Cl^- — CH_3COCH_3 pomocou absorpčnej spektroskopie. Na krivkách absorbanca—zloženie sú buď dve maximá (pri pomeroch $[\text{Cu}^{\text{II}}]$ $[\text{Cl}^-] \approx 1 : 3$ a $1 : 4$), alebo jedno maximum (pri pomere medzi $1 : 3$ a $1 : 4$) (obr. 8 a 9). Vychádzajúc z toho, že sa charakter absorpčných kriviek

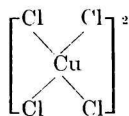


Obr. 8. Závislosť absorbancie izomolárnych roztokov sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — LiCl — CH_3COCH_3 od pomeru $[\text{Cu}^{\text{II}}]$ $[\text{Cl}^-]$; $c_{\text{Cu}^{\text{II}}} + c_{\text{Cl}^-} = 10^{-2}$ M.

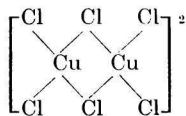


Obr. 9. Závislosť absorbancie izomolárnych roztokov sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — LiCl — CH_3COCH_3 od pomeru $[\text{Cu}^{\text{II}}]$ $[\text{Cl}^-]$; $c_{\text{Cu}^{\text{II}}} + c_{\text{Cl}^-} = 10^{-2}$ M.

vo viditeľnej časti spektra pri pomere $[\text{Cu}^{II}]$ $[\text{Cl}^-] = 1:3$ a $1:4$ prakticky nelíši, usudzujeme, že rovnakú absorpciu spôsobujú ióny, v ktorých je síce pomer $[\text{Cu}^{II}]$ $[\text{Cl}^-]$ rozdielny, avšak koordinácia Cu^{II} je totožná



I

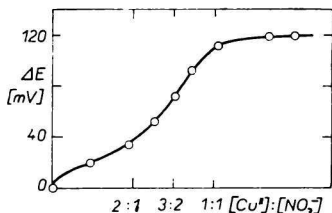


II

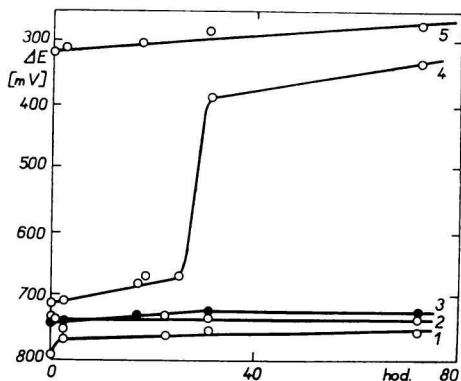
Pri pomere $[\text{Cu}^{II}]$ $[\text{Cl}^-] = 1:3$ by teda šlo o dvojjadrový komplex. Táto úvaha je nepriamo potvrdzovaná výsledkami z oblasti skúmania reflexných spektier CrCl_3 [16] a iónu CrCl_6^{3-} [17]. Spomínané reflexné spektrá sú veľmi podobné, čo nasvedčuje tomu, že sila ligandového poľa chloridu, ktorý je mostíkom, a chloridu, ktorý mostíkom nie je, ako ligandov je veľmi podobná.

Prítomnosť dusičnanovej skupiny v sústave, ako je zrejmé z obr. 8, nevyučuje vznik komplexu $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$, avšak ako vidieť na obr. 1, 2, 5 a 6, tento sa neprejavuje zmenou potenciálu sústavy. V sústavách s väzbou $\text{Cu}^{II}-\text{ClO}_4^-$ alebo $\text{Cu}^{II}-\text{acetón}$ pozorujeme pri titrácii roztokom meďnatej soli zmenu potenciálu, zodpovedajúcu pravdepodobne vzniku komplexu $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$.

Ďalší dôkaz vstupu dusičnanovej skupiny do vnútornej sféry halogenomeďnatých komplexov v acetóne a vznik relatívne stabilných nitrátomeďnatých komplexov je na obr. 10, ktorý graficky znázorňuje zmenu potenciálu sústavy pri titrácii chloridu meďnatého dusičnanom lítnym v prostredí acetónu.



Obr. 10. Potenciál sústavy $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}-\text{LiNO}_3-\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ v závislosti od pomeru $[\text{Cu}^{II}]$ $[\text{NO}_3^-]$.
Koncentrácia $\text{CuCl}_2 = 2 \cdot 10^{-3}$ M.



Obr. 11. Potenciál sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{LiCl}-\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ v závislosti od času.
Koncentrácia $\text{Cu}^{II} = 2 \cdot 10^{-3}$ M,
koncentrácia Cl^-
1. $2 \cdot 10^{-3}$ M; 2. $4 \cdot 10^{-3}$ M; 3. $6 \cdot 10^{-3}$ M;
4. $8 \cdot 10^{-3}$ M; 5. 10^{-2} M.

Potenciálny skok nastáva pri pomere $[\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] / [\text{LiNO}_3] \approx 3/2$, t. j. pri pomere $[\text{Cu}^{\text{II}}] / [\text{ligand}] \approx 3/8$. Znovu ide o potvrdenie vzniku viacjadrového komplexu s dusičnanovými skupinami ako mostíkmi [13—15].

Z potenciometrických údajov (podobne ako predtým zo spektrofotometrických údajov v prípade chloromednatých komplexov [1, 2]) možno ďalej usúdiť, že v sledovaných sústavách vzniká komplexný ión CuCl_4^{2-} , ako aj komplexný ión CuBr_4^{2-} , i keď polohy inflexných bodov na titračných krivkách nezodpovedajú takým pomerom $[\text{Cu}^{\text{II}}] / [\text{X}^-]$, ktoré by sa dali vyjadriť pomerom celých čísel, ale sú vždy o niečo vyššie než 1/3 alebo 1/4.

Zaujímavá je časová závislosť potenciálu medenej elektródy v sústavách, obsahujúcich $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a LiCl v rozličných stechiometrických pomeroch (od 1/1 až do 1/5). Potenciál acetónových roztokov $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{LiCl}$ (2LiCl, 3LiCl, 5LiCl) sa v priebehu 72 hodín podstatne nezmenil. Potenciál acetónových roztokov $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 4\text{LiCl}$ a $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{LiCl}$, v ktorých je teda pomer $[\text{Cu}^{\text{II}}] / [\text{Cl}^-] = 1/4$, značne sa zmenil už po uplynutí 24 hodín, ako vidieť na obr. 11. Tvar krivky (4) je taký, ako keby došlo k poklesu koncentrácie mednatých iónov. Túto skutočnosť môžeme vysvetliť oxidačno-redukčnými dejmi, ktoré prebiehajú v sústave [10]. Potenciál medenej elektródy závisí od koncentrácie voľných iónov medi, teda aj od pomeru $[\text{Cu}^{\text{II}}] / [\text{Cl}^-]$. V oblasti tesne pred potenciálnym skokom stačí malý pokles koncentrácie mednatých iónov, aby vznikol taký pomer $[\text{Cu}^{\text{II}}] / [\text{Cl}^-]$, ktorý zodpovedá pomerom po potenciálnom skoku na titračnej krivke. Príčinou zmeny koncentrácie mednatých iónov, ktorá má za následok spomínanú veľkú zmenu potenciálu sústavy, resp. posun rovnováhy v smere vzniku komplexného iónu CuCl_4^{2-} , je redukcia Cu^{II} na Cu^{I} .

Záveru o sústavách $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Br}^--\text{CH}_3\text{COCH}_3$ môžu byť podobné, s tým rozdielom, že oxidačno-redukčné zmeny tu prebiehajú rýchlejšie, s čím bolo treba počítať pri získavaní experimentálnych údajov.

Na konduktometrických krivkách skúmaných sústav vidieť, že vznik komplexu CuX_4^{2-} sa neprejavuje zmenou vodivosti sústavy.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ И КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ХЛОР- И БРОМ-КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В АЦЕТОНЕ

З. Компишова, Я. Гаžo

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

При потенциометрическом и кондуктометрическом изучении систем $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}^--\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ и $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Br}^--\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ было доказано образование бром-комплексов двухвалентной меди с отношением $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Br}^-] = 1 : 3$; $1 : 4$, а также подтвердилось образование аналогичных хлор-комплексов. Кинетическая устойчивость в этих системах связана с окислительно-восстановительными процессами, протекающими в комплексах в результате взаимного влияния лигандов.

Кривые титрования, полученные при потенциометрическом исследовании систем, содержащих также нитратогруппу, отличаются от кривых систем, не содержащих нитратогруппы. Это объясняется образованием нитрато-комплексов двухвалентной меди в ацетоновых системах, которые также были доказаны и в этой работе.

Preložila T. Dillinge

POTENTIOMETRISCHE UND KONDUKTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG
DER CHLOROKUPFER(II)- UND BROMOKUPFER(II)-KOMPLEXE IN ACETON

Z. Kompířová, J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Durch die Untersuchung der Systeme $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Cl}^--\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ und $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{Br}^--\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ mittels der potentiometrischen und konduktometrischen Methode wurde die Bildung der Bromokupfer(II)-Komplexe mit dem Verhältnis $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Br}^-] = 1 : 3$ und $1 : 4$ bewiesen, und die Bildung von analogen Chlorokupfer(II)-Komplexen bestätigt. Die kinetische Stabilität der Komplexe in diesen Systemen steht mit den infolge der Wechselwirkung von Liganden verlaufenden Oxydations- und Reduktionsprozessen im Zusammenhang.

Die Titrationskurven der potentiometrischen Untersuchung in Systemen, die auch Nitratogruppen enthalten, weisen einen anderen Verlauf auf, als bei den Systemen, die keine Nitratogruppe enthalten. Diese Tatsache wird auch durch die in der vorliegenden Arbeit bewiesene Bildung von Nitratokupfer(II)-Komplexen in Aceton-Systemen erklärt.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Gažo J., *Chem. zvesti* **10**, 509 (1956).
 2. Serátor M., *Sborník prác Chemickéj fakulty SVŠT*, 31. Bratislava 1962.
 3. Gažo J., *Chem. zvesti* **11**, 7 (1957).
 4. Gažo J., *Ž. neorg. chim.* **3**, 1166 (1958).
- Specker H., Hartkamp H., Jachwerth E., *Z. anal. Chem.* **163**, 111 (1958).

6. Barnes J. C., Hume D. N., *Inorg. Chem.* **2**, 444 (1963).
7. Schneider W., Zelewsky A., *Helv. Chim. Acta* **46**, 1848 (1963).
8. Jones H. C. Veazey W. Z., *Z. physik. Chem.* **61**, 641 (1908).
9. Kohlschütter V. *Ber.* **37**, 1153 (1904).
10. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
11. Weissberger A., Proskauer E. S., Ridick J. A., Toops E. E., *Organic Solvents*, 379. Interscience Publishers, New York—London 1955.
12. Bartceki A., Chmielovska M., Jeżowska-Trzebiatowska B., *Przemysl Chem.* **39**, 215 (1960).
13. Gažo J., 7 *ICCC*, 364. Stockholm 1962.
14. Gažo J., *Chem. zvesti* **16**, 439 (1962).
15. Gažo J., *Chem. zvesti* **17**, 717 (1963).
16. Clark R. J. H., *J. Chem. Soc.* **1964**, 417; cit. Clark R. H. J., *J. Chem. Educ.* **41**, 488 (1964).
17. Hatfield W. E., Fay R. C., Pfluger C. E., Piper T. S., *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 1338 (1963).

Do redakcie došlo 24. 3. 1965

Adresa autorov:

*Prom. chem. Zuzana Kompišová, doc.
mie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*

Ján Gažo, CSc., Katedra anorganickej ché-