

STARNUTIE SÚSTAVY  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ 

J. GAŽO, T. ŠRAMKO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

V predošlých prácach [1, 2] sa zistilo, že v binárnych a ternárnych sústavách  $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{CuBr}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,  $\text{CuCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  [3] a  $\text{Cu}^{2+} - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  prebiehajú oxidačno-redukčné reakcie. V práci [1] sa ďalej zistilo, že relatívna rýchlosť znižovania koncentrácie iónu  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  v sústave  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  je v určitej závislosti od koncentrácie iónu  $\text{Br}^-$ . Na základe posledného sa vykonali kvalitatívne úvahy o substitúcii ďalšieho atómu chlóru atómom brómu v komplexnom ióne  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$ . Využívajúc okrem iného aj tieto poznatky, prvý z nás vyslovil hypotézu o existencii transpôsobenia v halogenomednatých komplexoch [1].

Pretože v sústave  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  predpokladáme dva deje, pokúsili sme sa v tejto práci dokázať experimentálne existenciu oxidačno-redukčného a substitučného deja.

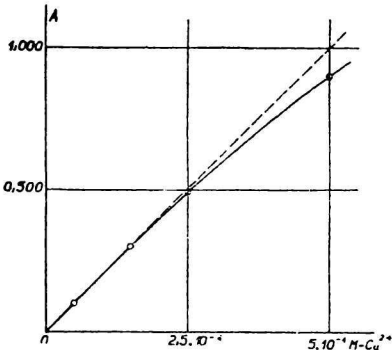
## Experimentálna časť

Použili sa tie isté chemikálie ako v predošlej práci [1]. Pracovalo sa na prístroji už opísanom [6] v spektrálnom intervale  $5 \mu\text{m}$  pri teplote  $18-20^\circ\text{C}$  v kvete o hrúbke  $10,045 \text{ mm}$ . Merania sa vykonali pri  $480 \mu\text{m}$  a  $540 \mu\text{m}$ . Analytické koncentrácie jednotlivých zložiek sa stanovili ako predtým [1].

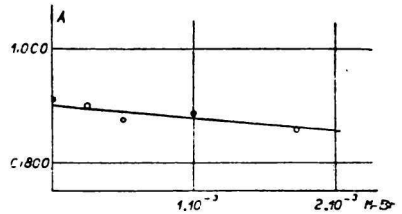
Pretože pri dokazovaní dvoch dejov vedľa seba (oxidačno-redukčného a substitučného) bolo potrebné stanoviť úbytok  $\text{Cu}^{2+}$  v priebehu starnutia sústav  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , vypracovala sa metóda, ktorou sa koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$  stanovovala spektrálne fotometricky meraním extinkcie pri  $480 \mu\text{m}$  v sústavách obsahujúcich veľký nadbytok iónov  $\text{Cl}^-$ . V takýchto sústavách je rovnováha úplne posunutá v smere tvorby iónov  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ , ktoré majú maximum svetelnej absorpcie vo viditeľnej oblasti spektra pri  $480 \mu\text{m}$ . Prípadne prítomné halogenomedné komplexy pri tejto vlnovej dĺžke neabsorbujú svetlo.

Prvá časť pokusov sa zamerala na zistenie použiteľnosti vyššie uvedenej metódy. V tejto časti pokusov sa zistilo (obr. 1, 2 a 3), že extinkcia pri  $480 \mu\text{m}$  v sústave  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (do ktorej sa pridala veľký — ca 70 násobný — nadbytok iónov  $\text{Cl}^-$ ) závisí od koncentrácie  $\text{Cu}^{2+}$ , od pomeru  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-]$  a od pomeru  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Br}^-]$ . Ako vidieť z obr. 2 a 3, táto závislosť je priamková. Z uvedeného poznatku vyplýva záver, že v sústave  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , v ktorej sa nemení koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Br}^-$  a do ktorej sa po určitých časových intervaloch pridáva konštantne

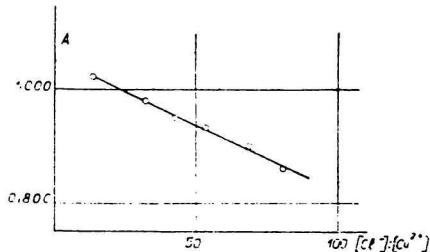
veľký nadbytok iónov  $\text{Cl}^-$ , musí byť extinkcia\* pri  $480 \text{ m}\mu$  konštantná. V prípade, keď sa v priebehu starnutia skúmaných kvartérnych sústav znižuje koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$ , musí v súhlase s obr. 1, 2 a 3 extinkcia (pri  $480 \text{ m}\mu$ ) klesať v závislosti od času, v ktorom sa do roztokov pridal nadbytok iónov  $\text{Cl}^-$ . Ako sa už predtým zistilo [7], acetónové sústavy chloromednatých komplexov s veľkým nadbytkom iónov  $\text{Cl}^-$  sú relatívne veľmi stabilné.



Obr. 1.



Obr. 2.



Obr. 3.

Pretože sa znižovaním koncentrácie  $\text{Cu}^{2+}$  zväčšuje pomer  $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{2+}]$  a pomer  $[\text{Br}^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ , znižovanie extinkcie, ktoré znázorňujú krivky na obr. 4, je len približne úmerné poklesu koncentrácie  $\text{Cu}^{2+}$  a kvalitatívne poukazuje na existenciu deja, v dôsledku ktorého sa v skúmaných sústavách znižuje koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$ .

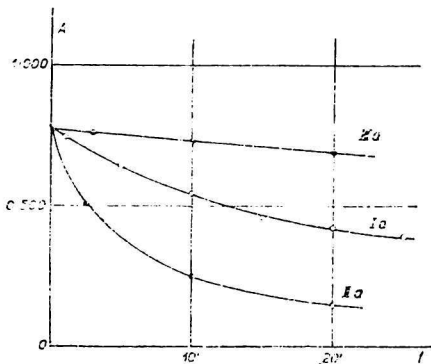
Hoci tento spôsob dáva len približné výsledky, pre dané zameranie — kvalitatívne zistenie existencie dvoch dejov vedľa seba — vyhovuje. Zisťovanie  $\text{Cu}^{2+}$  vedľa  $\text{Cu}^+$  iným spôsobom v roztokoch o takých nízkych koncentráciách, ktoré sa okrem toho priebehom času menia, bolo by nepomerne ťažšie.

Zmena extinkcie pri  $540 \text{ m}\mu$  závisí od zmeny koncentrácie látok, ktoré absorbujú svetlo tejto vlnovej dĺžky. Ako sa už zistilo [1], pri tejto vlnovej dĺžke intenzívne absorbujú svetlo heterogénny komplexný ión  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$ , kým chloromednaté komplexy svetlo takmer vôbec neabsorbujú [7] a bromomednaté komplexy ho absorbujú len slabou [1]. To znamená, že zmena extinkcie (klesanie) v priebehu času pri  $540 \text{ m}\mu$  sústavy

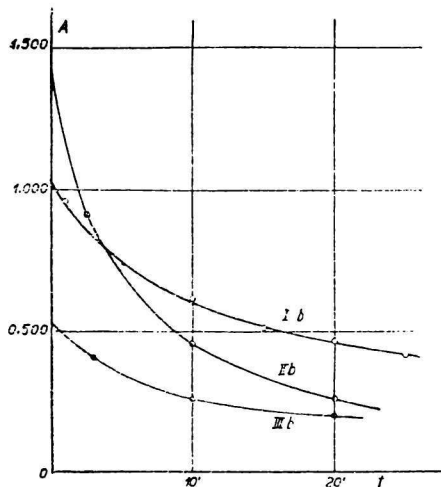
\* Začínajúc touto prácou, na rozdiel od predošlých prác, budeme extinkciu označovať symbolom  $A$ .

$\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  závisí predovšetkým od zmeny koncentrácie iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  a len v malej miere od zmeny koncentrácie bromomednatých komplexov.

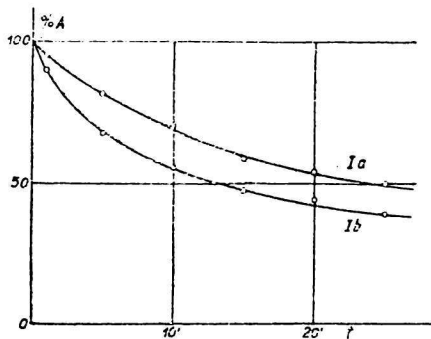
Na obr. 4, 5, 6, 7 a 8 sú uvedené zmeny extinkcie pri 480 m $\mu$  a 540 m $\mu$  sústavy  $\text{Cu}^{2+} -$



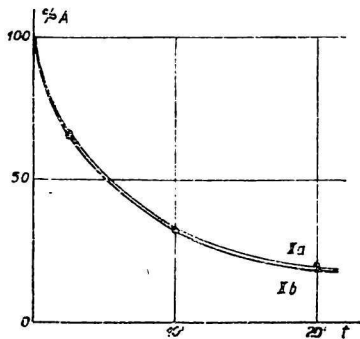
Obr. 4.



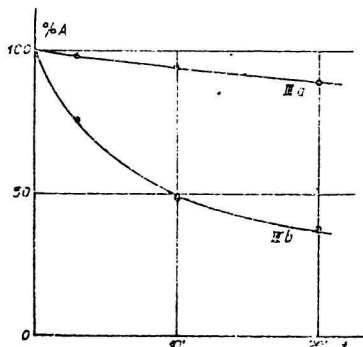
Obr. 5.



Obr. 6.



Obr. 7.



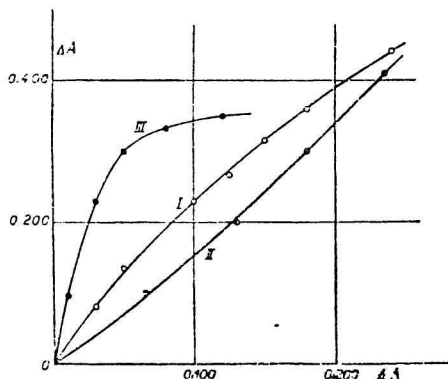
Obr. 8.

—  $\text{Cl}^-$  —  $\text{Br}^-$  —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Zmeny extinkcie pri  $480 \text{ m}\mu$  v závislosti od času sa merali takto: Do roztoku sústavy  $\text{Cu}^{2+}$  —  $\text{Cl}^-$  —  $\text{Br}^-$  —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (I b:  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,002 \text{ M}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0,006 \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-] = 0,002 \text{ M}$ ; II b:  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,002 \text{ M}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0,006 \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-] = 0,0069 \text{ M}$ ; III b:  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,002 \text{ M}$ ,  $[\text{Cl}^-] = 0,003 \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-] = 0,001 \text{ M}$ ) sa po určitých časových intervaloch, označených na osi úsečiek, pridal do roztokov I b, II b, III b acetónový roztok  $\text{LiCl}$  v pomere  $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{2+}] = 69,2$  (v čase  $t = 0$ ), čím sa posunula rovnováha v smere tvorby iónov  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ . Týmto zásahom sa analytická koncentrácia  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Br}^-$  v roztokoch I b, II b a III b znížila štvornásobne. Potom sa zmerala extinkcia roztoku. Zistené hodnoty v závislosti od času znázorňuje obr. 4 (krivky I a, II a, III a). Na obr. 5 je na osi úsečiek uvedený čas po príprave roztokov a na osi poradníc extinkcia pri  $540 \text{ m}\mu$  (pre roztoky I b, II b, III b). Čas  $t = 0$  sa berie do úvahy vtedy, keď sa do roztoku  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  —  $\text{Cl}^-$  —  $\text{Br}^-$  pridal polovičné množstvo roztoku obsahujúceho  $\text{Cu}^{2+}$ . Pôvodná koncentrácia acetónového roztoku  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  bola  $0,01 \text{ M}$ .

Na obr. 4 a 5 sú uvedené zmeny extinkcie v absolútnych hodnotách. Na obr. 6, 7 a 8 sa tieto zmeny uvádzajú pre jednotlivé roztoky v percentách, pričom sa za  $100\%$  považuje hodnota extinkcie zistená extrapoláciou v čase  $t = 0$ .

Čiastočné rozdiely medzi hodnotami extinkcie, ktoré boli extrapolované pre  $t = 0$  v sústave  $\text{Cu}^{2+}$  —  $\text{Cl}^-$  —  $\text{Br}^-$  —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , a medzi hodnotami, ktoré boli zmerané v sústave  $\text{Cu}^{2+}$  —  $\text{Cl}^-$  —  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , doteraz neboli vysvetlené (obr. 1 a 4).

Na obr. 9 je uvedená závislosť zmeny extinkcie pri  $480 \text{ m}\mu$  (os úsečiek) od zmeny extinkcie pri  $540 \text{ m}\mu$  (os poradníc) pri rovnakých časových intervaloch. Zmeny extinkcie na tomto obrázku sa zistili pomocou obr. 4 a 5.



Obr. 9.

### Diskusia

Experimentálne výsledky v tejto práci umožňujú utvoriť si pomerne presnú predstavu o dejoch prebiehajúcich v skúmaných kvartérnych sústavách.

Krivky na obr. 4, znázorňujúce úbytok  $\text{Cu}^{2+}$  v priebehu starnutia skúmaných sústav, ukazujú, že starnutie týchto sústav súvisí aj s redukciovou  $\text{Cu}^{2+}$ . Ako vidieť, redukcia prebieha rýchlejšie v sústavách s vyšším obsahom iónov  $\text{Br}^-$ . Tento poznatok, ako aj skutočnosť, že zvyšovaním koncentrácie  $\text{Br}^-$  skúmané roztoky nadobúdajú zelený odtienok (zelené sfarbenie majú

bromomednaté komplexy v acetóne), nasvedčuje, že rýchlosť redukcie sa s rastom koncentrácie  $\text{Br}^-$  zväčšuje preto, lebo sa v spomínaných sústavách rovnováha posúva v smere tvorby veľmi nestálych bromomednatých komplexov [1].

Z obr. 5 vidieť, že v priebehu starnutia skúmaných kvartérnych sústav sa extinkcia pri 540  $m\mu$  znižuje. Tento úbytok extinkcie závisí predovšetkým od zmeny koncentrácie iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  a v malej miere aj od úbytku koncentrácie bromomednatých komplexov [1].

Obr. 6, 7 a 8, znázorňujúce percento úbytku extinkcie pri 480  $m\mu$  a 540  $m\mu$ , poukazujú na to, že v skúmaných sústavách rôzneho zloženia nie je rovnaký vzťah medzi poklesom extinkcie pri 480  $m\mu$  a pri 540  $m\mu$ . Ako vidieť z obr. 4, 6, 7, 8 a 9, v sústavách s vyšším obsahom  $\text{Br}^-$  prebieha oveľa rýchlejšie redukcia  $\text{Cu}^{2+}$ , naproti tomu v sústave s nízkym obsahom  $\text{Br}^-$  pri pomalom poklese extinkcie pri 480  $m\mu$  rýchle klesá extinkcia pri 540  $m\mu$ . Z obr. 9 názorne vyplýva, že najvyšší relatívny úbytok iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  pri rovnakom úbytku koncentrácie  $\text{Cu}^{2+}$  je v sústave, v ktorej je najnižšia koncentrácia  $\text{Br}^-$ .

Rozdielny pomer medzi poklesom extinkcie pri 480  $m\mu$  a 540  $m\mu$  v sústavách o rozdielnych koncentráciách (obr. 9) nasvedčuje, že v sústave  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  prebiehajú najmenej dva procesy. Keďže v sústave III (obr. 8) prebieha pomerne pomaly redukcia  $\text{Cu}^{2+}$  a rýchle klesá koncentrácia iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$ , pričom v sústavách, v ktorých je vyššia koncentrácia bromomednatých komplexov, redukcia  $\text{Cu}^{2+}$  prebieha relatívne rýchlejšie, možno vyvodiť, že oxydačno-redukčný dej prebieha najmä v bromomednatých komplexoch a že úbytok koncentrácie iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  nastáva v dôsledku iného deja, než je redukcia  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{Cu}^+$ .

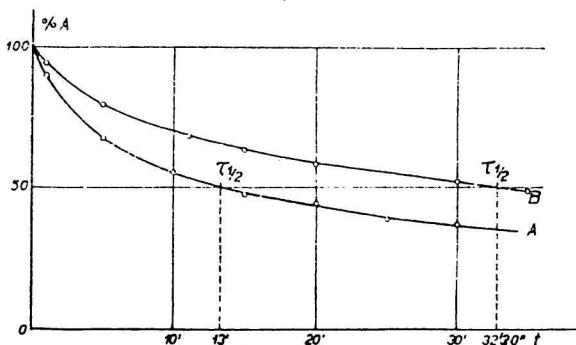
Správnosť predpokladu, že priama príčina úbytku iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  v priebehu času nesúvisí s redukciou  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{Cu}^+$ , potvrdzuje aj táto úvaha: Ak by prebehla redukcia  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{Cu}^+$  v ióne  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$ , bolo by to na úkor preskupovania elektrónov vnútri komplexu; koncentrácia iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  by preto klesala v zmysle reakcie prvého rádu.

Podľa A. A. Grinberga [4] sa transpôsobenie totiž v hraničnom prípade môže prejaviť tak, že adend zredukuje centrálny atóm.

Týmto predpokladom A. A. Grinberga, ako aj poznatkom, že transpôsobenie adenda je určované jeho redukčnými vlastnosťami [5], možno vysvetliť predtým zistené experimentálne poznatky [1, 2]. Je pochopiteľné, že posun elektrónov smerom od adenda k  $\text{Cu}^{2+}$  prebehne priaznivejšie v komplexe s heterogénnou vnútornou sférou, v ktorej adendmi sú atóm chlóru, ako aj acetónové molekuly, než v homogénnom komplexe, ktorého vnútornú sféru tvoria len atómy chlóru (komplexný ión  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  je stálejší než nižšie chloromednaté komplexy v acetóne) [7]. V dobrej zhode s vyššie uvedeným poznatkom je aj skutočnosť, že stabilita halogenokomplexov v acetóne klesá od

chloromednatých komplexov cez bromomednaté komplexy k jodomednatým komplexom [1].

Ak berieme do úvahy, že extinkcia pri 540  $m\mu$  je úmerná predovšetkým koncentrácii iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$ , zisťujeme, že doba polovičného úbytku koncentrácie iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  závisí od koncentrácie tohto komplexu (obr. 10). Klesanie koncentrácie iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  neprebíha teda v zmysle reakcie



Obr. 10. Zmena extinkcie pri 540  $m\mu$  v závislosti od času (A— $\text{Cu}^{2+} = 0,002 \text{ M}$ ,  $\text{Cl}^- = 0,006 \text{ M}$ ,  $\text{Br}^- = 0,002 \text{ M}$ ; B — roztok rovnakého zloženia o štvornásobne nižšej koncentrácii).

prvého rádu, lebo úbytok koncentrácie tohto komplexu nenastáva v dôsledku preskupovania elektrónov vnútri komplexu (redukcia  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{Cu}^+$ ).

V zmysle hypotézy o existencii transpôsobenia v halogenomednatých komplexoch [1] zmena koncentrácie iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  nastáva v dôsledku tvorby iónov  $[\text{CuCl}_2\text{Br}_2]^{2-}$ . Rýchly pokles extinkcie pri 540  $m\mu$  v sústavách bohatých na  $\text{Br}^-$  by sa dal vysvetliť tým, že v týchto sústavách sa v dôsledku vysokej koncentrácie  $\text{Br}^-$  silne zvyšuje rýchlosť substitúcie.

Experimentálny dôkaz existencie iného deja — substitučného — okrem deja oxydačno-redukčného v priebehu starnutia sústavy  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  potvrdzuje už vyslovenú hypotézu o existencii transpôsobenia v halogenomednatých komplexoch. Súvisí to predovšetkým s tým, že sa substitúcia ďalšieho atómu chlóru atómom brómu v heterogénnom komplexnom ióne  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$ , ako aj redukcia  $\text{Cu}^{2+}$  v niektorých halogenomednatých komplexoch môže uspokojivo vysvetliť na základe hypotézy o existencii transpôsobenia v halogenomednatých komplexoch.

### Súhrn

Vypracovala sa metóda na sledovanie úbytku koncentrácie  $\text{Cu}^{2+}$  v dôsledku redukcie na  $\text{Cu}^+$  v sústave  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , ktorá sa v priebehu času mení. Experimentálne sa dokázalo, že skúmané sústavy starnú ako v dôsledku oxydačno-redukčných procesov, tak aj v dôsledku iných procesov.

Vyslovil sa názor, že v skúmaných sústavách podliehajú oxidačno-redukčným zmenám brommednaté komplexy a že koncentrácia iónov  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  klesá v dôsledku substitúcie ďalšieho atómu chlóru atómom brómu v tomto heterogénnom komplexe. Obidva tieto procesy sa dajú uspokojivo vysvetliť za použitia hypotézy o existencii transpôsobenia v halogenmednatých komplexoch.

## СТАРЕНИЕ СИСТЕМЫ $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$

Я. ГАЗО, Т. ШРАМКО

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

### Выводы

Разработан метод контроля убыли концентрации  $\text{Cu}^{2+}$  вследствие восстановления на  $\text{Cu}^+$  в системах  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , которые в течении времени изменяются. Экспериментально определено, что исследуемые системы стареют как вследствие окислительно-восстановительных процессов, так и вследствие других процессов. Высказано возрение, что в исследуемых системах окислительно-восстановительным изменениям подчиняются броммедные комплексы и что концентрация ионов  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  падает вследствие замещения дальшего атома хлора атомом брома в этом гетерогенном комплексе. Оба эти процессы можно хорошо объяснить применяя гипотезу о существовании трансвлияния в галогенмеднатых комплексах.

Поступило в редакцию 13. 6. 1957 г.

## ALTERN DES SYSTEMS $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$

J. GAŽO, T. ŠRAMKO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

### Zusammenfassung

Es wurde eine Methode ausgearbeitet zur Verfolgung der Konzentrationsabnahme des  $\text{Cu}^{2+}$  als Folge der Reduktion zu  $\text{Cu}^+$  in Systemen  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , welche sich im Verlauf der Zeit ändern. Es wurde experimentell nachgewiesen, dass die untersuchten Systeme altern, u. zw. sowohl als Folge von Oxydations-Reduktions-Prozessen, als auch infolge anderer Prozesse.

Es wurde die Ansicht ausgesprochen, dass in diesen untersuchten Systemen Brom-Kupfer-Komplexe Oxydations-Reduktions-Änderungen unterliegen und dass die Ionenkonzentration  $[\text{CuCl}_3\text{Br}]^{2-}$  infolge der Substitution eines weiteren Chloratoms durch ein Bromatom in diesem heterogenen Komplex sinkt. Diese beiden Prozesse lassen sich befriedigend unter Anwendung der Hypothese über die Existenz einer Transwirkung in Halogen-Kupfer-Komplexen erklären.

In die Redaktion eingelangt den 13. 6. 1957

## LITERATÚRA

1. Gažo J., Chem. Zvesti 11, 7 (1957). — 2. Gažo J., Chem. Zvesti 10, 612 (1956). — 3. Kochi J. K., J. am. chem. Soc. 77, 5274 (1955). — 4. Grinberg A. A., Izv. AN SSSR, Otd. chim. Nauk 1943, 350. — 5. Grinberg A. A., Izv. Sektora Platiny 23, 59 (1954). — 6. Pliško E., Gažo J., Chem. Zvesti 10, 250 (1956). — 7. Gažo J., Chem. Zvesti 10, 509 (1956).

Došlo do redakcie 13. 6. 1957