

K OTÁZKE EXISTENCIE TRANSPÔSOBENIA V HALOGÉNKOMPLEXOCH MEĎNATÝCH

JÁN GAŽO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej
v Bratislave

Jedným z najvýznamnejších objavov v oblasti chémie komplexných zlúčenín za posledných tridsať rokov je bezpochyby objav I. I. Čerňajeva [1] o transpôsobení v komplexných zlúčeninách platiny. Dnes možno považovať problém kvantitatívneho hodnotenia transpôsobenia a problém, či sa transpôsobenie uplatňuje aj pri iných prvkoch, než sú platinové kovy, za najaktuálnejšie problémy súvisiace s vývinom poznatkov o tejto zákonitosti.

Táto práca sa zaoberá spektrofotometrickým výskumom existencie zákonitosti transpôsobenia v halogénkomplexoch meďnatých. Za týmto účelom sa v práci analyzujú výsledky skúmania v sústavách $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{CuBr}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

Experimentálna časť

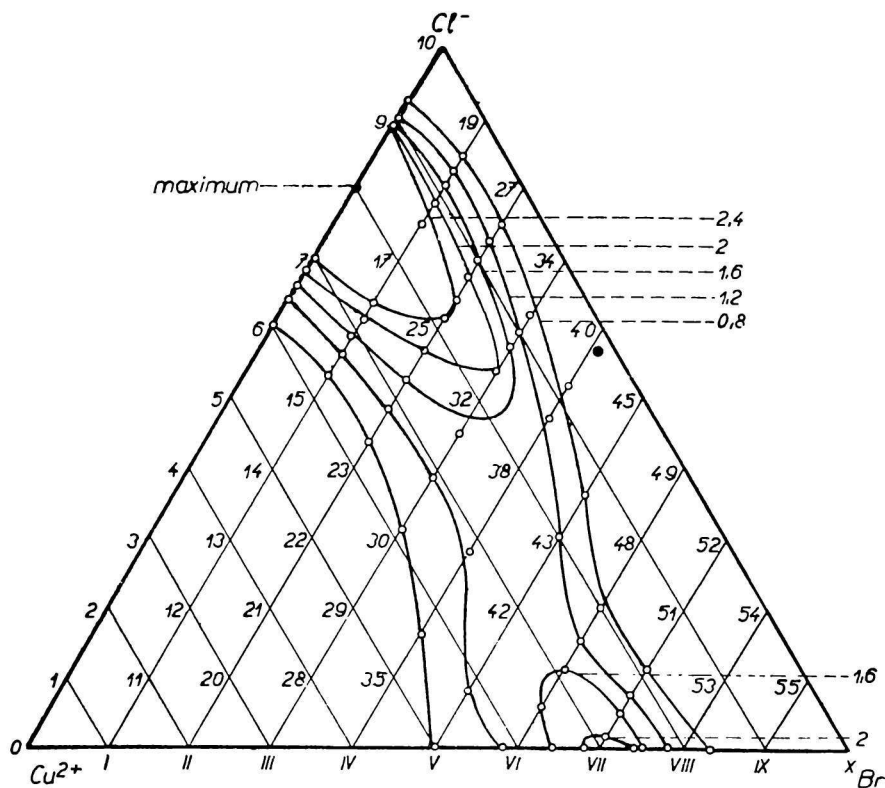
Bezvodý acetón, chlorid meďnatý a chlorid lítny sa používali rovnakej čistoty a pripravovali sa rovnakým spôsobom ako v predošlých prácach [2, 3]. Bezvodý LiBr sa získal z uhlíčitánu lítneho a kyseliny bromovodíkovej po trojnásobnom prekryštalovaní sušením v atmosfére dusíka [4]. Bezvodý CuBr_2 sa pripravil z CuO a kyseliny bromovodíkovej čistoty p. a. sušením vo vákuovom exsikátore nad kyselinou sírovou [5]. Acetónový roztok dusičnanu meďnatého sa pripravil rozpúšťaním $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p. a. v acetóne. Po odstránení bieleho zákalu vzniknutého rozpúšťaním dusičnanu meďnatého v acetóne sa získal číry stály modrý roztok. Ako sa zistilo, biely zákal neobsahuje Cu^+ , ale len Cu^{2+} . Koncentrácia Cu^{2+} v čírom modrom roztoku pripravenom rozpúšťaním dusičnanu meďnatého v acetóne sa po odparení acetónu a rozpustení zvyšku vo vode stanovila jodometricky. Obdobne sa stanovila aj koncentrácia Cu^{2+} v acetónovom roztoku chloridu meďnatého. Koncentrácia Cl^- a Br^- po odparení acetónu a rozpustení zvyšku vo vode sa stanovila potenciometricky. Merania sa vykonali na prístroji už opísanom [6], pri teplote 20°C , v spektrálnom intervale $5\ \mu$, v kyvete o hrúbke $10,045\ \text{mm}$, pri 480, 520 a $540\ \mu$.

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

Sústava $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ sa skúmala fyzikálno-chemickou analýzou. Zloženie tejto sústavy možno vyjadriť koordinátou v tetraédri. Za základ tetraédra sa zvolil trojuholník $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^-$. Ak berieme do úvahy minimálnu zmenu koncentrácie voľného acetónu, možno v ňom vyjadriť analytické zloženie roztoku. Vhodným vyjadrením niektorých fyzikálno-chemických charakteristík roztoku je možné zistiť aj pomerne zastúpenie jednotlivých atómov v komplexoch tvoriacich sa v skúmaných sústavách. Na meranie sa použili roztoky $0,01\ \text{M} - \text{Cu}^{2+}$, $0,01\ \text{M} - \text{Cl}^-$ a $0,01\ \text{M} - \text{Br}^-$. Z týchto roztokov sa pripravil rad izomolárnych roztokov výslednej koncentrácie $0,01\ \text{M}$ so zložením, ktoré odpovedá bodom označeným v trojuholníku $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^-$, pričom vrchol trojuhol-

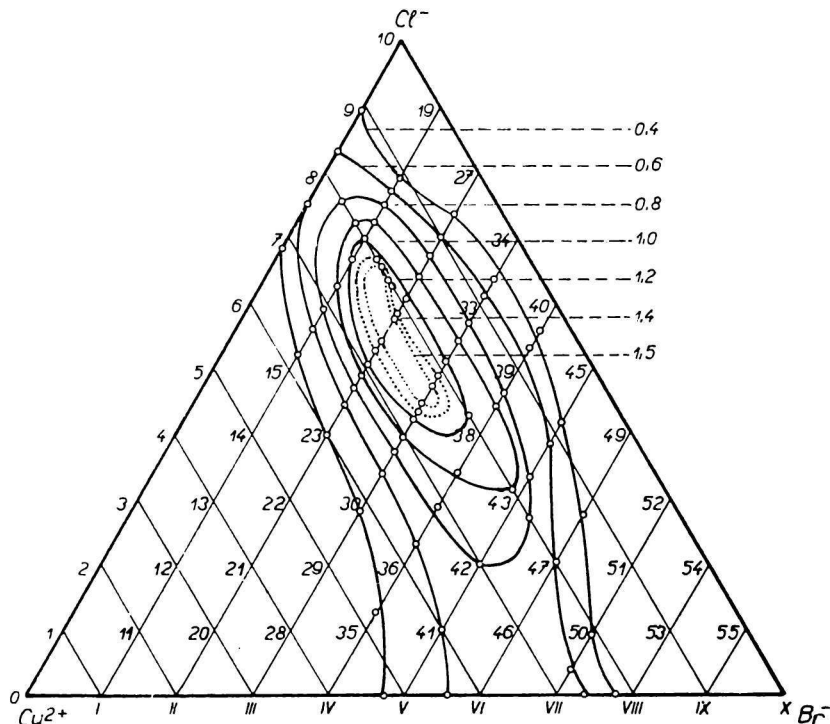
nika označený napr. Br^- odpovedá koncentrácii Br^- 0,01 M. Pretože optické vlastnosti skúmaných roztokov sa menia, extinkcie pri príslušných vlnových dĺžkach sa merali ihneď po príprave roztokov.

Zloženie komplexov v sústave $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ sa zisťovalo metódou vyhodnotenia izochróm (kriviek s rovnakou hodnotou extinkcie) [7]. Bod, ktorý je obklopený týmito izochrómami, odpovedá maximu extinkcie v sústavách troch zložiek (bez ohľadu na rozpúšťadlo) a je v zmysle fyzikálno-chemickej analýzy podľa Jobovej [8] metódy bodom, ktorý odpovedá pomernému zastúpeniu základných zložiek v komplexe.



Obr. 1. Isochrómy pri 480 m μ .

Na obr. 1 sú uvedené izochrómy pri vlnovej dĺžke 480 m μ hodnôt 0,8, 1,2, 1,6, 2 a 2,4 (pri tejto vlnovej dĺžke je maximum absorpcie svetla vo viditeľnej oblasti spektra roztokov obsahujúcich ióny CuCl_4^{2-}). Obr. 2 znázorňuje izochrómy pri 520 m μ s hodnotami extinkcie 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,4 a 1,5. Obr. 3 znázorňuje izochrómy pri 540 m μ s týmito hodnotami extinkcie: 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2 a 1,4. Pri 520 a 540 m μ acetónové roztoky obsahujúce ióny CuCl_4^{2-} len veľmi slabou absorbujú svetlo.

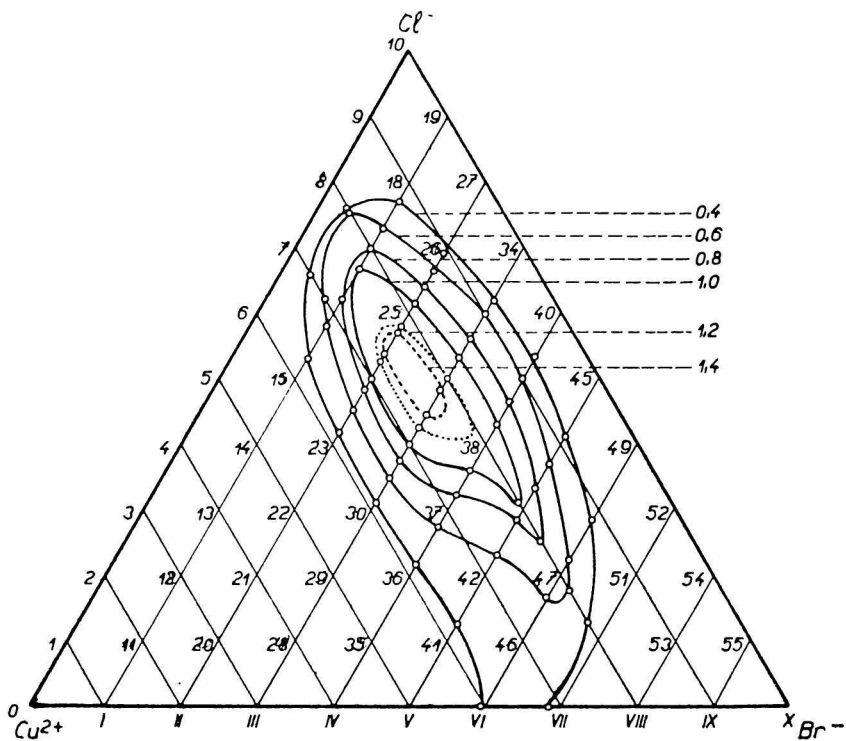
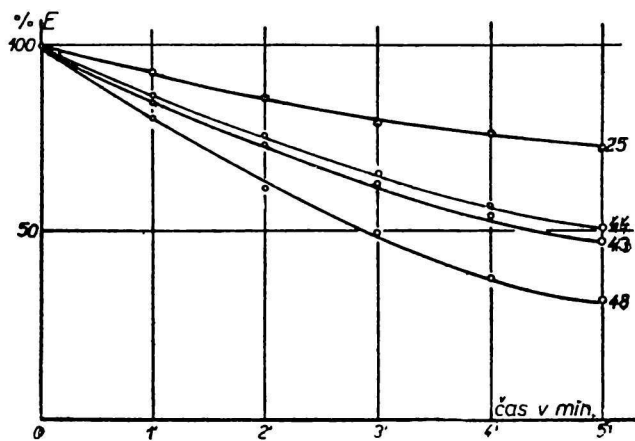
Obr. 2. Isochrómy pri 520 m μ .

Za účelom bližšieho vysvetlenia deja prebiehajúceho po príprave roztokov merala sa závislosť zmeny extinkcie od času pri 540 m μ roztokov zloženia odpovedajúceho bodom 25, 44, 43 a 48 (obr. 4). Zmena extinkcie je uvedená v percentách, pričom sa za 100 % považuje hodnota extinkcie roztoku ihneď po jeho príprave.

V jednej z predchádzajúcich prác [3] sa referovalo o spektrálne fotometrickom výskume starnutia sústavy $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ a $\text{CuCl}_2 - \text{LiCl} - \text{HC}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$. Zistilo sa, že roztok $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ sa v priebehu času mení a že v prípade, keď takmer všetka meď je viazaná v podobe iónov CuCl_4^{2-} , tieto zmeny prebiehajú oveľa pomalšie. Zistilo sa ďalej, že tieto zmeny súvisia s redukciou medi dvojmocej na meď jedno-moecnú. Aby sa mohli urobiť presnejšie závery o príčinách týchto zmien, vykonali sa ďalšie pokusy.

Ako ukázali pokusy, roztok pripravený rozpúšťaním dusičnanu mednatého v acetóne má aj po niekoľkých dňoch rovnakú absorpčnú krivku vo viditeľnej oblasti spektra. Toto nasvedčuje, že tento roztok je stabilný a že v ňom v období, v ktorom sa merala, neprebíhajú nijaké oxidačno-redukčné zmeny.

Kvalitatívne sa ďalej zistilo, že sústavy $\text{CuBr}_2 - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ a $\text{Cu}^{2+} - \text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ sa menia oveľa rýchlejšie než obdobné sústavy obsahujúce chlorid mednatý. Kým roztoky chloromednatých komplexov v acetóne sa v priebehu jednej hodiny po ich príprave takmer nezmenia [3] roztoky bromomednatých komplexov sa podstatne zmenia už v priebehu niekoľkých minút po ich príprave. Dokázalo sa, že aj zmeny bromomednatých komplexov súvisia s redukciou medi dvojmocej na meď jedno-moecnú.

Obr. 3. Isochrómy pri 540 μ .Obr. 4. Zmena extinkcie roztokov pri 540 μ .

Diskusia

Výsledky získané zo spektrofotometrického výskumu v sústavách $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{CuBr}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ poukazujú ako na zloženie komplexov v jednotlivých sústavách, tak aj na povahu dejov, ktoré v nich prebiehajú.

Na obr. 1 vidieť, že v sústave $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ vzniká farebný komplex zloženia CuCl_4^{2-} , čo sa už v jednej z predchádzajúcich prác [2] dokázalo metódou hraničného logaritmovania.

Z analýzy obr. 1, 2 a 3 možno vyvodit tieto závery: Obr. 1 znázorňujúci izochrómy v sústave $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ pri vlnovej dĺžke 480 m μ ukazuje, že tieto izochrómy obklopujú bod na trojuholníkovej strane $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^-$, odpovedajúci pomeru $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 4$. Z tvaru izochróm pri 480 m μ možno usúdiť [9], že pridávaním iónov Br^- do acetónových roztokov obsahujúcich ióny CuCl_4^{2-} nastáva substitúcia chloridových atómov bromidovými vo vnútornej sfére komplexu. Z obr. 2 zisťujeme, že pomer zastúpenia jednotlivých atómov v komplexe $\text{Cu}^{2+} : \text{Cl}^- : \text{Br}^- \approx 2 : 6 : 2 \approx 1 : 3 : 1$ odpovedá zloženiu $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$. Údaje na obr. 3 potvrdzujú závery vyvedené z obr. 2. Tým, že všetky merania sa vykonali ihneď po príprave roztokov (roztoky sa zmiešavali v poradí $\text{Br}^- - \text{Cl}^- - \text{Cu}^{2+}$), vylúčila sa možnosť skreslenia výsledkov zmenami, ktoré v týchto sústavách nastávajú v priebehu času.

Ako ukazuje obr. 4, rýchlosť zmeny v sústavách $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ rastie so zvyšovaním koncentrácie Br^- . Je pozoruhodné, že zmena extinkcie roztokov o rovnakých koncentráciách Br^- a rozličných pomeroch $[\text{Cl}^-] : [\text{Cu}^{2+}]$ prebieha takmer úplne rovnako. Keď dáme do súvisu to, že komplexný ión $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$ je nestály a že zmeny, ktoré prebiehajú v sústavách, kde sa nachádza, prebiehajú tým rýchlejšie, čím je v sústave väčšia koncentrácia iónov Br^- , prichádzame k záveru, že v týchto sústavách prebieha reakcia medzi komplexnými iónmi $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$ a iónmi Br^- . Ak berieme do úvahy koordinačné číslo medi 4, zisťujeme, že príčina zmien v týchto sústavách súvisí s ďalšou substitúciou atómov chlóru atómami brómu vo vnútornej sfére komplexu $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$. Tieto úvahy, ako aj skutočnosť, že transpôsobenie sa prejavuje určitou kinetikou procesu substitúcie, nasvedčujú, že v skúmanom prípade sa v komplexe $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$ prejavil taký účinok Br^- , ktorý pri komplexoch platiny I. I. Čerňajev pomenoval transpôsobením. Je pochopiteľné, že spektrofotometrickou metódou nemožno presne určiť, či druhý atóm brómu sa substituue do polohy *cis* alebo *trans* v komplexe $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$ nachádzajúcom sa v roztoku. Analógia s obdobnými procesmi pri platine prichádza do úvahy len vtedy, keď komplexný ión $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$ má plošnú štruktúru. Bez ohľadu na tieto doteraz nevyriešené otázky možno konšta-

tovať vplyv iónov Br^- v roztoku na rýchlosť zmeny sústavy $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, ako aj to, že substitúcia ďalších atómov Br sa prejavuje určitou kinetikou procesu. Tieto skutočnosti možno považovať za postačujúce pre vyslovenie *hypotézy* o existencii transpôsobenia v halogénkomplexoch mednatých.

Uvedené závery sú v súhlase s názorom M. V. Volkenštejna [10], podľa ktorého „Transpôsobenie sa prejavuje kinetikou procesu a zrejme nezávisí od vzájomného účinku s inými molekulami, ale existuje už v samotnej molekule“. Naproti tomu sú čiastočne v rozpore s názorom K. B. Jacimirského [11], podľa ktorého je nesprávne hodnotiť transpôsobenie len z hľadiska kinetiky, lebo „existujú dve zásadne sa líšiace skupiny komplexných zlúčenín: 1. zlúčeniny reagujúce v priebehu určitej doby, 2. zlúčeniny, kde kinetika neplatí. Sú to komplexy (ortuti — medi — zinku a i.), ktoré sa rozkladajú a vznikajú okamžite“. Ako som už v tejto práci a predtým [3] ukázal, nie všetky zlúčeniny medi sa tvoria okamžite. Zistené poznatky nemožno však považovať za dostačujúce, aby sa zavrhol myšlienka K. B. Jacimirského [11], „že by bolo chybné obmedzovať zákonitosť transpôsobenia len na kinetiku“.

Správnosť úvah o existencii transpôsobenia pri halogénkomplexoch mednatých potvrdzujú aj ďalšie zistenia. Pri skúmaní rýchlosti redukcie CuCl_2 , CuBr_2 a CuJ_2 v acetóne, ako aj stálosti acetónového roztoku dusičnanu mednatého sa zistilo:

1. Acetónový roztok dusičnanu mednatého sa v priebehu 4 dní nezmenil.
2. Redukcia dvojmocnej medi v acetóne v nižších chlorokomplexoch než CuCl_4^{2-} prebieha oveľa rýchlejšie, ako keď je viazaná v podobe CuCl_4^{2-} .
3. Rýchlosť redukcie halogenidov dvojmocnej medi rastie v poradí $\text{CuCl}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{CuJ}_2$.

A. A. Grinberg [12] podal vysvetlenie transpôsobenia z hľadiska oxydačno-redukčných zmien. Toto vysvetlenie súvisí s úvahou o mimoriadne veľkom pôsobení voľného elektrónu. A. A. Grinberg prišiel k záveru, že „transpôsobenie adendu je určené jeho redukčnými vlastnosťami, avšak príčiny, povaha tohto pôsobenia nesúvisia len so zmenou symetrie elektrónového obalu, ale aj s tým, že pohyblivé elektróny adendu do určitej miery pôsobia s centrálnym atómom, rozovierajúc jeho vnútorné páry. V tomto musíme byť zrejme ostražití. Takéto vysvetlenie transpôsobenia musí platiť nielen pre platínu, ale aj pre iné centrálné atómy“. Ako sme ukázali, možno túto hypotézu použiť i pre vysvetlenie zmien v sústavách CuCl_2 , CuBr_2 a $\text{CuJ}_2 - \text{acetón}$. Na redukciu Cu^{2+} v skúmaných acetónových roztokoch bezpochyby primárne vplyvajú halogénové atómy vo vnútornej sfére mednatých komplexov. Redukcia prebieha priaznivejšie v tých prípadoch, keď vnútorná sféra mednatého komplexu je heterogénna, t. j. keď nie je zložená výlučne napr. len z chlórových

atómov alebo len z acetónových molekúl. Zväčšovanie rýchlosti redukcie od chloromednatých komplexov cez bromomednaté komplexy k jodomednatým komplexom (CuJ_2 sa v acetóne okamžite rozkladá [13]) je v súhlase s poradím, podľa ktorého boli usporiadané atómy a molekuly na základe ich transpôsobenia v komplexoch dvojmocnej platiny.

Súhrn

Spektrofotometricky sa skúmala sústava $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{CuBr}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Zistilo sa, že v prvej sústave sa tvorí komplexný ión zloženia $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$. Sústavy obsahujúce tento komplexný ión sa časom menia. Rýchlosť ich zmeny rastie so zvyšovaním koncentrácie voľného iónu Br^- . Príčina postupnej zmeny týchto roztokov sa vysvetlila existenciou transpôsobenia v komplexnom ióne $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$. Ďalej sa zistilo, že rýchlosť redukcie dvojmocnej medi na jednomocnú v acetónových roztokoch halogénkomplexov mednatých klesá v poradí: jodomednatany — bromomednatany — chloromednatany, pričom rýchlosť redukcie v jednotlivých sústavách je priaznivo ovplyvnená nerovnorodostou vnútornej sféry mednatého komplexu. Tieto poznatky podporujú *hypotézu* o existencii transpôsobenia v halogénkomplexoch mednatých.

К ВОПРОСУ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТРАНСВЛИЯНИЯ В ГАЛОГЕНКОМПЛЕКСАХ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

ЯН ГАЖО

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы
в Bratislave

Выводы

Спектрофотометрически была исследована система $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ и $\text{CuBr}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Было установлено, что в первой системе получается комплексный ион $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$. Системы содержащие этот комплексный ион в течении времени изменяются. Скорость их изменения растет с увеличением концентрации свободного иона Br^- . Причина постепенного изменения этих растворов была объяснена существованием трансвлияния в комплексном ионе $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$. Далее было выяснено, что скорость восстановления двухвалентной меди в одновалентную в ацетоновых растворах галогенкомплексов двухвалентной меди уменьшается последовательно: иодомедные — бромомедные — хлоромедные соли, при чем скорость восстановления в одиночных системах находится под благоприятным влиянием неравномерного сложения внутренней сферы комплексов двухвалентной меди. Эти познания подтверждают гипотезу о существовании трансвлияния в галогенкомплексам двухвалентной меди.

Поступило в редакцию 10. 9. 1956 г.

ZUR FRAGE DER EXISTENZ EINER TRANSWIRKUNG IN HALOGEN-KUPFER(II)-KOMPLEXEN

JÁN GAŽO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Zusammenfassung

Spektrophotometrisch wurde das System $\text{Cu}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ und $\text{CuBr}_2 - \text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ untersucht. Es wurde festgestellt, dass sich in dem ersten System das Komplex-Ion der Zusammensetzung $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$ bildet. Systeme, welche dieses Komplex-Ion enthalten, ändern sich im Laufe der Zeit. Die Geschwindigkeit ihrer Änderung wächst mit der Konzentrationserhöhung an freiem Br^- -Ion. Die Ursache der allmählichen Änderung dieser Lösungen wurde durch die Existenz einer Transwirkung im Komplex-Ion $\text{CuCl}_3\text{Br}^{2-}$ erklärt. Weiter wurde festgestellt, dass die Geschwindigkeit der Reduktion des zweiwertigen Kupfers zum einwertigen in Acetonlösungen dieser Halogen-Kupfer(II)-Komplexe in nachstehender Reihenfolge sinkt: Jod-Kupfer(II)-Komplexe — Brom-Kupfer(II)-Komplexe — Chlor-Kupfer(II)-Komplexe, wobei die Reduktionsgeschwindigkeit in den einzelnen Systemen durch die Ungleichwertigkeit der inneren Sphäre des Kupfer(II)-Komplexes günstig beeinflusst wird. Diese Erkenntnisse unterstützen die Hypothese über die Existenz der Transwirkung in Halogen-Kupfer(II)-Komplexen.

In die Redaktion eingelangt den 10. 9. 1956

LITERATÚRA

1. *Materialy soveščanija po zakonomernosti transvljanija I. I. Čerňajeva*, Izv. Sektora Platiny 28, 9 — 130 (1954).
2. Gažo J., Chem. Zvesti 10, 509 (1956).
3. Gažo J., Chem. Zvesti 10, 612 (1956).
4. Morgan I., Lonwert N., J. am. chem. Soc. 46, 1118 (1924).
5. Karjakin J. V., Angelov I. I., *Čistyje chimičeskije reaktivy*, Moskva 1955, 354.
6. Gažo J., Chem. Zvesti 10, 250 (1956).
7. Babko A. K., Ž. obšč. Chim. 18, 1607 (1948).
8. Job P., Ann. Chim. 8, 113 (1928).
9. Babko A. K., *Fiziko-chimičeskij analiz komplexnych sojedinenij v rastvorach*, Kijev 1955, 298.
10. Volkenštejn M. V., Izv. Sektora Platiny 28, 99 (1954).
11. Jacimirskij K. B., Izv. Sektora Platiny 28, 65 (1954).
12. Grinberg A. A., Izv. Sektora Platiny 28, 59 (1954).
13. Neuman A., Ber. 37d, 4328.

Došlo do redakcie 10. 9. 1956