

Spektrálnofotometrické štúdium bromonikelnatých komplexov v acetóne

T. ŠRAMKO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Väčšina prác, ktoré sú zamerané na štúdium tvorby bromonikelnatých komplexov, robila sa vo vodnom prostredí. P. Job [1] ako prvý meral extinkcie vodného roztoku bromidu nikelnatého v spektrálnej oblasti 500—700 m μ v závislosti od rastúcej koncentrácie kyseliny bromovodíkovej. Rast extinkcie pripísal tvorbe dvoch komplexov: $[\text{NiBr}_2]^0$ a $[\text{NiBr}_4]^{2-}$. Ten istý autor [2] zmeral spektrálnofotometrickou metódou v obdobných podmienkach konštanty nestálosti pri 18 °C: $\beta_2 = -3,24$; $K_3K_4 = -4,88$. R. H. Herber a J. W. Irvine [3] sledovali tvorbu aniónových bromonikelnatých komplexov vo vodnom roztoku. Pomocou anexu sa do koncentrácie 7 M-HBr nezistila tvorba aniónových komplexov.

Keďže bromonikelnaté komplexy sú vo vodnom roztoku málo stále, S. A. Ščukarev a O. A. Lobanevová [4] sledovali tvorbu bromonikelnatých komplexných zlúčenín v sústave bezvodý bromid nikelnatý—bromid lítny—acetón. Spektrálnofotometrickou metódou zistili tvorbu mono-, di-, tri- a tetrabromonikelnatého komplexu. Pri každom z nich predpokladajú doplnenie koordinačného čísla Ni^{II} na 6 molekulami acetónu.

Od roku 1958 sa venuje zvýšená pozornosť tetraedrickým komplexom Ni^{II} . Vyplýva to z poznatku, že paramagnetické komplexy Ni^{II} , pri ktorých sa predpokladala tetraedrická stavba, napríklad NiCl_2py_4 , sú v skutočnosti oktaedrické [5]. V súčasnosti poznáme viaceré nikelnaté komplexné zlúčeniny, v ktorých vystupuje Br^- ako ligand a v ktorých sa predpokladá tetraedrická stavba komplexov Ni^{II} , napríklad $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [6, 7], $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{PO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ [8], $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [8, 9], $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ [8], $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [10], $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\} \cdot \text{NiBr}_4$ [7, 11], $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}\}_2 \cdot \text{NiBr}_4$ [7, 12], $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N} \{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNiBr}_3\}$ [12], $\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3(\textit{terc}\text{-C}_4\text{H}_9)\text{P}\} \{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PNiBr}_3\}$ [7, 12].

N. S. Gill a R. S. Nyholm [11] zmerali absorpčné spektrum zlúčeniny $\{(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}\}_2 \text{NiBr}_4$ v nitrometáne. Uvádzajú, že ión NiBr_4^{2-} má tetraedrickú stavbu.

Za spektrálne kritérium tetraedrickej stavby pokladajú L. J. Katzin a E. C. Lingafelter [13] vymiznutie absorpčného pásu v oblasti 400 m μ , ktoré je charakteristické pre oktaedrickú koordináciu. Tieto údaje sú v zhode s prácou [11].

Cieľom predkladanej práce bolo:

a) zistiť, aké bromonikelnaté komplexy vznikajú v sústave chloristan nikelnatý—bromid lítny—acetón.

b) z aspektu novších údajov literatúry a vlastných experimentálnych výsledkov prešetriť sústavu bromid nikelnatý—bromid lítny—acetón.

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

Ako východiskové chemikálie sa používali: $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pripravený zo zásaditého uhličitanu nikelnatého (pss.) a kyseliny chloristej (p. a.), prekryštalizovaný, sušený pri 110°C ; $\text{NiBr}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pripravený zo zásaditého uhličitanu nikelnatého (pss.) a kyseliny bromovodíkovej (p. a.), prekryštalizovaný a sušený nad bezvodým chloridom vápenatým, až kým lesklé kryštály práve začali strácať lesk, čo podľa stanovenia obsahu niklu zodpovedá hexahydrátu bromidu nikelnatého; bromid nikelnatý s obsahom $\sim 1,5\text{H}_2\text{O}$, získaný sušením hexahydrátu pri 140°C ; LiBr pripravený z uhličitanu lítneho (pss.) a kyseliny bromovodíkovej (p. a.), prekryštalizovaný a dehydrátovaný pri teplote $450\text{--}500^\circ\text{C}$ v atmosfére dusíka; acetón (p. a.), čistený pomocou KMnO_4 , predestilovaný, dvakrát sušený prežihánym chloridom vápenatým (p. a.) a dvakrát rektifikovaný. Zákal vzniknutý pri rozpúšťaní bromidu lítneho v acetóne sa odstránil filtráciou.

Koncentrácia jednotlivých zložiek vo východiskových acetónových roztokoch sa stanovila po odparení acetónu (odsávaním) a po rozpustení zvyšku vo vode bežnými analytickými metódami: nikel komplexometrickou titráciou, bromidy potenciometrickou titráciou s AgNO_3 .

Meralo sa na registračnom spektrálnom fotometri SF-10 sovietskej výroby pri teplote $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Všetky roztoky sa merali ihneď po ich príprave.

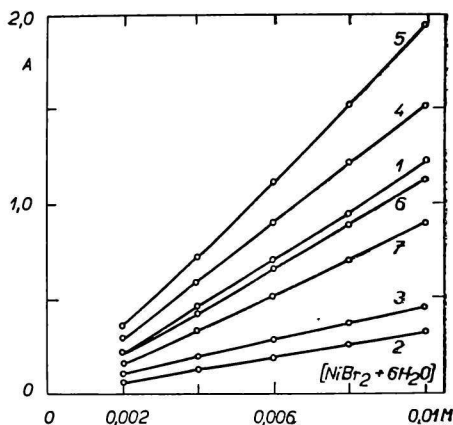
Zmeralo sa absorpčné spektrum v spektrálnej oblasti $400\text{--}750\text{ m}\mu$ a vyhodnotilo sa pre jednotlivé vlnové dĺžky. Voľba vlnovej dĺžky sa riadila predovšetkým podľa výskytu maxima absorpcie.

Za účelom verifikácie platnosti Beerovho zákona sa zmeralo absorpčné spektrum bromidu nikelnatého v acetóne v koncentračnom rozmedzí $0,002\text{--}0,01\text{ M}$. Charakter absorpčnej krivky sa zmenou koncentrácie takmer nemení a vykazuje zreteľné maximá absorpcie pri 488 , $[610]^*$, 646 a $710\text{ m}\mu$. V oblasti $400\text{ m}\mu$ absorpcia prudko stúpa, takže v blízkej ultrafialovej časti spektra možno očakávať ďalšie absorpčné pásy. Vyhodnotenie pre vlnové dĺžky 400 , 420 , 488 , 610 , 646 , 710 a $750\text{ m}\mu$ uvádzame na obr. 1. Závislosť extinkcie od koncentrácie nie je lineárna. Vetva krivky pri $488\text{ m}\mu$ je konvexná, pri ostatných vlnových dĺžkach konkávna. Táto skutočnosť, ako aj mierny posun maxim absorpcie pri zmene koncentrácie roztoku poukazuje na to, že v acetónovom roztoku bromidu nikelnatého sú prítomné viaceré bromonikelnaté komplexy.

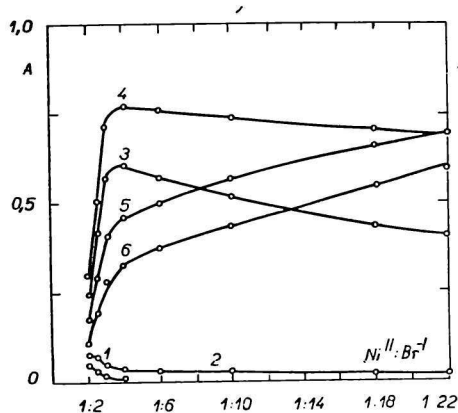
Vplyvom bromidu lítneho na acetónový roztok bromidu nikelnatého sa v oblasti $418\text{--}555\text{ m}\mu$ extinkcia znižuje, v oblasti $660\text{--}750\text{ m}\mu$ vzrastá, kým v oblasti $400\text{--}418\text{ m}\mu$ a $555\text{--}660\text{ m}\mu$ extinkcia spočiatku rastie a potom klesá. Maximum absorpcie pri $488\text{ m}\mu$ sa posúva k $495\text{ m}\mu$ a postupne sa stráca. Pri pomere $\text{Br}^- : \text{Ni}^{II} > 4 : 1$ sa objavuje nové maximum absorpcie pri $750\text{ m}\mu$ a dochádza k silnému poklesu extinkcie v oblasti $610\text{ m}\mu$. Vyhodnotenie pre vlnové dĺžky 440 , 490 , 610 , 650 , 705 a $750\text{ m}\mu$ je uvedené na obr. 2.

Keďže extinkcia v oblasti $660\text{--}750\text{ m}\mu$ (obr. 2) ešte aj pri pomere $\text{Ni}^{II} : \text{Br}^- = 1 : 22$

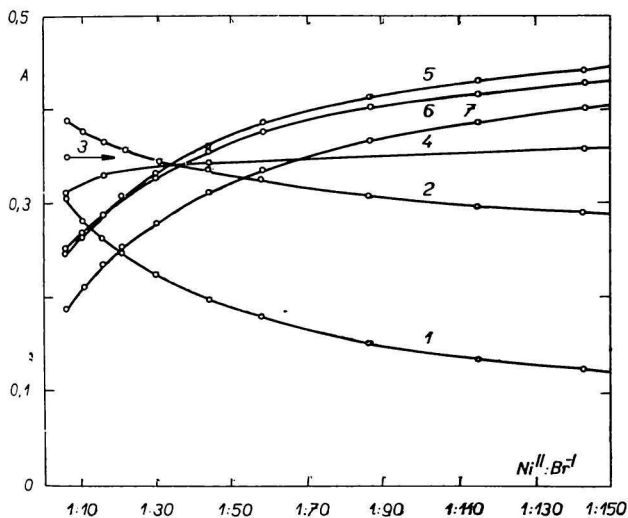
* Maximum v inflexii.



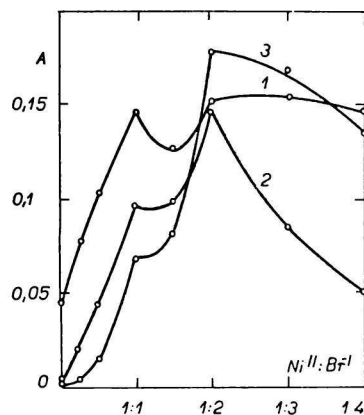
Obr. 1. Verifikácia platnosti Beerovho zákona v sústave $[\text{NiBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ pri vlnovej dĺžke: 1. 400; 2. 420; 3. 488; 4. 610; 5. 646; 6. 710; 7. 750 m μ . Merané v 2,011 cm kyvete.



Obr. 2. Závislosť extinkcie roztokov $[\text{NiBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ od koncentrácie LiBr (vyjadrená pomerom $\text{Ni}^{II} : \text{Br}^{-1}$) pri vlnovej dĺžke: 1. 440; 2. 490; 3. 610; 4. 650; 5. 705; 6. 750 m μ . Koncentrácia Ni^{II} 0,002 m. Merané v 2,011 cm kyvete.



Obr. 3. Závislosť extinkcie roztokov $[\text{NiBr}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ od koncentrácie LiBr (vyjadrená pomerom $\text{Ni}^{II} : \text{Br}^{-1}$) pri vlnovej dĺžke: 1. 610; 2. 645; 3. 660 (izosbestický bod); 4. 665; 5. 700; 6. 710; 7. 750 m μ . Koncentrácia Ni^{II} 0,00094 m. Merané v 2,011 cm kyvete.



Obr. 4. Závislosť extinkcie roztokov $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ od koncentrácie LiBr (vyjadrená pomerom $\text{Ni}^{II} : \text{Br}^{-1}$) pri vlnovej dĺžke: 1. 420; 2. 460; 3. 495 m μ . Koncentrácia Ni^{II} 0,002 m. Merané v 5,013 cm kyvete.

silne stúpa, zmerala sa absorpčná krivka roztokov bromidu nikelnatého a bromidu lítneho do pomeru $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} = 1 : 143$. Maximá absorpcie pri 610, 646 a 710 $\text{m}\mu$ sa strácajú a vznikajú nové maximá pri 700 a 750 $\text{m}\mu$. Ani pri pomere $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} = 1 : 143$ sa nedosahuje konštantná hodnota extinkcie. Vyhodnotenie pre vlnové dĺžky 610, 645, 660, 665, 700, 710 a 750 $\text{m}\mu$ je na obr. 3.

V sústave $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ sa v oblasti 420 $\text{m}\mu$ zistilo málo výrazné maximum pri pomere $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} = 1 : 1$. Pri pomere $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}} = 1 : 2$ a nižšom je charakter absorpcie roztoku zhodný s absorpciou acetónového roztoku bromidu nikelnatého. Vyhodnotenie pre vlnové dĺžky 420, 460 a 495 $\text{m}\mu$ je uvedené na obr. 4, pre vlnové dĺžky 400, 610, 650, 710 a 750 $\text{m}\mu$ na obr. 5.

Metódou izomolárných sérií sa skúmala sústava $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Odehýlky od aditivity pre vlnové dĺžky 430, 470, 495, 610, 645 a 710 $\text{m}\mu$ sú vyhodnotené na obr. 6 až 8.

Analogickou metódou sa skúmala sústava $[\text{NiBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. Vyhodnotenie pre vlnové dĺžky 420, 490, 610, 646, 690 a 710 $\text{m}\mu$ uvádzame na obr. 9.

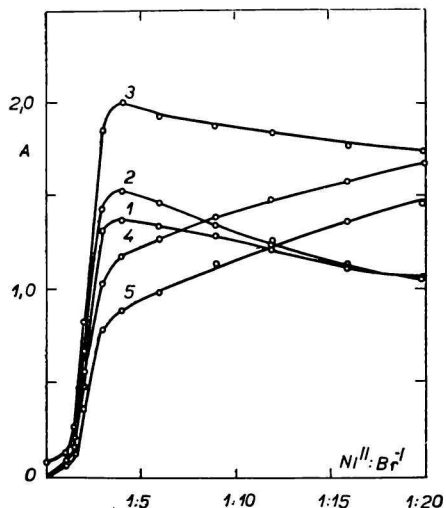
Voda má na extinkciu acetónového roztoku bromidu nikelnatého mimoriadne veľký vplyv. Charakter absorpčnej krivky sa však znateľne mení až pri obsahu $\sim 1\%$ obj. H_2O . Ďalším zvýšením koncentrácie vody v roztoku pripomína absorpčná krivka absorpciu hydrátovaného iónu $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Vyhodnotenie pre vlnové dĺžky 400, 420, 488, 610, 646, 710 a 750 $\text{m}\mu$ je uvedené na obr. 10.

Relatívne najväčší pokles extinkcie je pri obsahu 0,4—0,5 % obj. H_2O (v) (obr. 11).

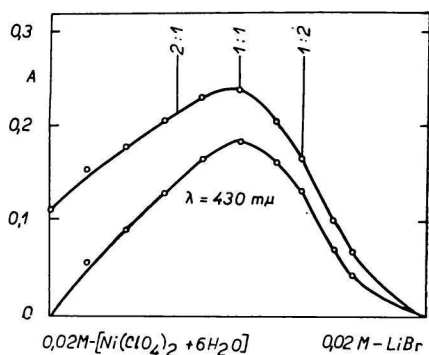
Z údajov v tab. 1 vidieť vplyv vody na extinkciu 0,002 M acetónového roztoku:

- bromidu nikelnatého (vzorka 1, 2, 3),
- bromidu nikelnatého a bromidu lítneho (molárny pomer $\text{NiBr}_2 : \text{LiBr} = 1 : 2$; vzorka 4, 5, 6),
- bromidu nikelnatého a bromidu lítneho (molárny pomer $\text{NiBr}_2 : \text{LiBr} = 1 : 6$; vzorka 7, 8, 9).

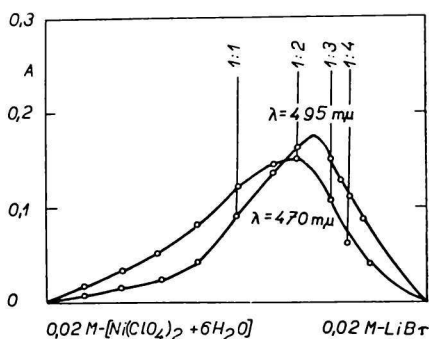
(Hrúbka kvety 2,011 cm.)



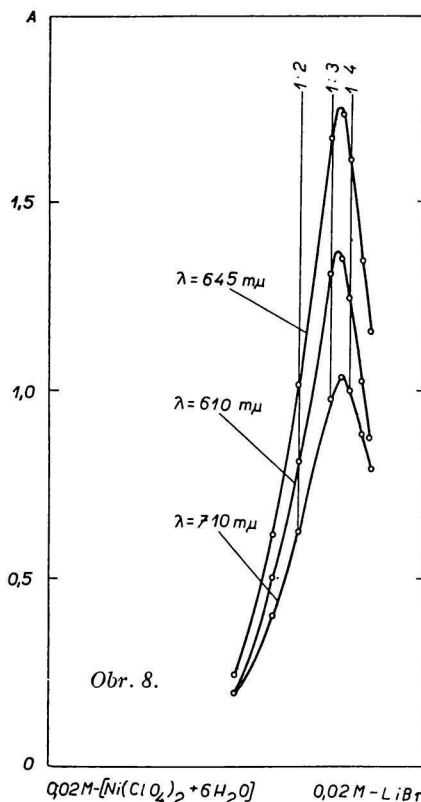
Obr. 5. Závislosť extinkcie roztokov $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ od koncentrácie LiBr (vyjadrená pomerom $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{Br}^{-\text{I}}$) pri vlnovej dĺžke: 1. 400; 2. 610; 3. 650; 4. 710; 5. 750 $\text{m}\mu$. Koncentrácia Ni^{II} 0,002 M. Merané v 5,013 cm kvete.



Obr. 6.



Obr. 7.



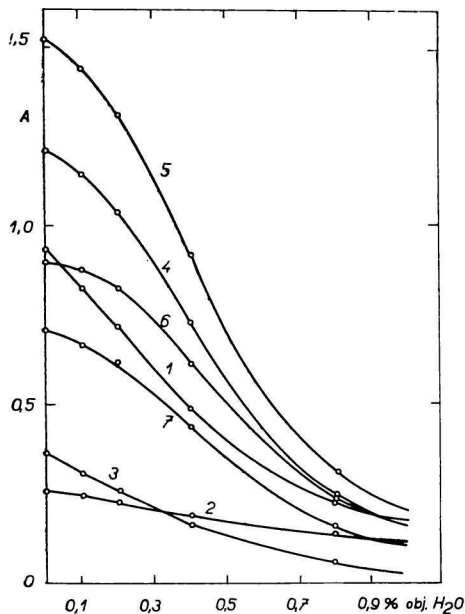
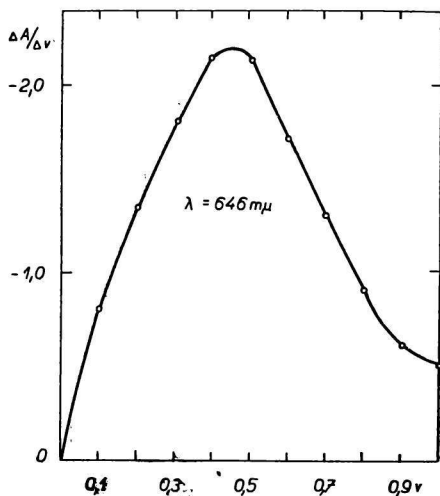
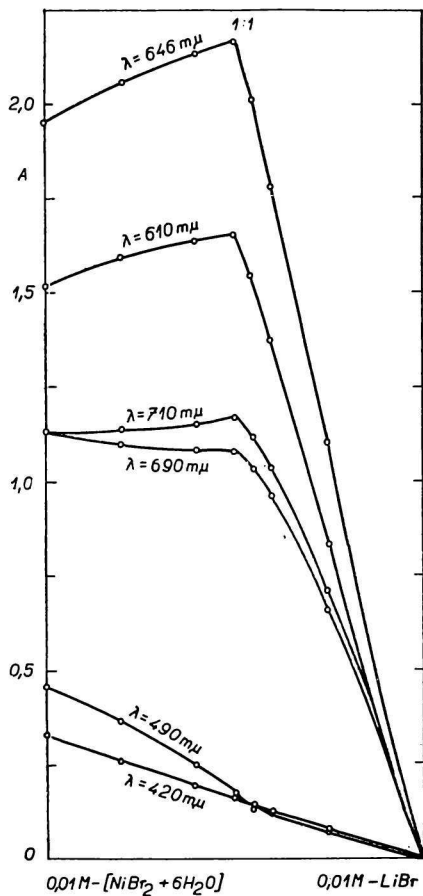
Obr. 8.

Obr. 6, 7, 8. Závislosť extinkcie od zloženia izomolárnych roztokov sústavy $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$. (Okrem obr. 6 sú vynesené len odchýlky od aditivity.) Merané v 2,011 cm kvete.

Tabuľka 1

Číslo vzorky	NiII : Br-I	* % obj. H ₂ O	Extinkcia (A) pre λ (v mμ)				Pokles extinkcie v % pre λ (v mμ)			
			610	646	710	750	610	646	710	750
1	1 : 2	0	0,302	0,380	0,223	0,177	100	100	100	100
2	1 : 2	0,2	0,258	0,326	0,205	0,153	85,4	85,8	91,9	86,4
3	1 : 2	0,5	0,140	0,175	0,126	0,087	46,4	46,1	56,5	49,1
4	1 : 4	0	0,688	0,878	0,517	0,391	100	100	100	100
5	1 : 4	0,2	0,660	0,820	0,496	0,354	95,9	94,5	95,9	90,5
6	1 : 4	0,5	0,418	0,510	0,320	0,210	60,8	58,1	61,9	53,7
7	1 : 8	0	0,615	0,830	0,589	0,480	100	100	100	100
8	1 : 8	0,2	0,632	0,826	0,578	0,446	102,7	99,5	98,1	92,9
9	1 : 8	0,5	0,476	0,598	0,410	0,292	77,4	70,9	69,6	60,9

*Ide o obj. % H₂O, ktorá sa do sústavy pridala.



Obr. 10. Závislosť extinkcie roztokov $[NiBr_2 + 6H_2O]-(CH_3)_2CO-H_2O$ od koncentrácie H_2O (vyjadrená v % obj. pridanej vody) pri vlnovej dĺžke: 1. 400; 2. 420; 3. 488; 4. 610; 5. 646; 6. 710; 7. 750 $m\mu$. Koncentrácia Ni^{II} 0,008 m. Merané v 2,011 cm kvyete.

←

Obr. 9. Závislosť extinkcie od zloženia izomolárnych roztokov sústavy $[NiBr_2 + 6H_2O]-LiBr-(CH_3)_2CO$. Merané v 2,011 cm kvyete.

Obr. 11. Závislosť $\Delta A/\Delta v$ v sústave $[NiBr_2 + 6H_2O]-H_2O-(CH_3)_2CO$ od v ($v = \% \text{ obj. pridanej } H_2O$). Koncentrácia Ni^{II} 0,008 m. Merané v 2,011 cm kvyete.

Diskusia

S. A. Ščukarev a O. A. Lobanevová [4] získali pre acetónové roztoky NiBr_2 a LiBr krivku „funkcie tvorby komplexu“ metódou „kolorimetrickej titrácie“. Pretože \bar{n} sa pri zvyšovaní koncentrácie bromidu lítneho blíži k 4, usudzujú, že najvyšším komplexom pri daných koncentráciách roztokov je komplex $\text{Li}_2[\text{NiBr}_4 \cdot 2\text{ac}]$.*

Z uvedeného vidieť, že autori nepredpokladali existenciu tetraedrického iónu NiBr_4^{2-} . O tom svedčí aj záver práce, kde uvádzajú, že absorpčné pásy roztokov NiBr_2 a LiBr , umiestené v ultrafialovej časti spektra, treba zrejme pripísať absorpcii druhého geometrického izoméru (môže byť *cis-* alebo *trans-*) komplexov niklu s dvoma a štyrmi iónmi brómu. V spektrálnej oblasti 400 až 850 $\text{m}\mu$ zistili v sústave $\text{NiBr}_2\text{—LiBr—}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ štyri absorpčné maximá pri vlnovej dĺžke 490, 650, 710 a 750 $\text{m}\mu$, ktoré pripisujú komplexom $[\text{NiBr} \cdot 5\text{ac}]^+$, $[\text{NiBr}_2 \cdot 4\text{ac}]$, $[\text{NiBr}_3 \cdot 3\text{ac}]^-$ a $[\text{NiBr}_4 \cdot 2\text{ac}]^{2-}$.

Domnievam sa, že autori sa dopustili zásadnej chyby pri predpoklade, že každému komplexu prislúcha jedno absorpčné maximum.

A. D. Liehr a C. J. Ballhausen [14] vypočítali na základe Filkensteinovej—van Vleckovej zovšeobecnenej teórie kryštálového poľa (s ohľadom na spin-orbitové vzájomné pôsobenie) spektrálne prechody v prípade tetraedrických alebo oktaedrických komplexov Ni^{II} . Z tejto, ako aj iných prác vidieť, že počet absorpčných pásov prislúchajúcich danému komplexu závisí aj od symetrie komplexu. A. Kiss [15] uvádza, že pre elektrónový stav d^8 , pre základný term 3F možno očakávať v symetrii poľa ligandov O_h , T_d , D_{4h} a C_{2v} postupne 2, 2, 4 a 6 absorpčných pásov zodpovedajúcich prechodom d -elektrónov centrálneho atómu.

Z uvedeného je zrejmé, že v práci [4] ide o chybný predpoklad.

Ako vidieť na obr. 1, v uvedenom rozsahu koncentrácií sa platnosť Beerovho zákona narušuje. Svedčí to o posune rovnováhy a o prítomnosti minimálne dvoch druhov bromonikelnatých komplexov.

Pozoruhodný je vplyv bromidu lítneho na absorpciu roztoku bromidu nikelnatého (obr. 2). Ak vzrast extinkcie pri 610, 650, 705 a 750 $\text{m}\mu$ pre roztoky s obsahom $\text{Ni}^{\text{II}} \text{Br}^{-1} = 1 \cdot 3, 1 \cdot 4$ a $1 \cdot 22$ vyjadríme v percentách vztiahnutých na extinkciu roztoku NiBr_2 (tab. 2), vidíme, že až do pomeru $\text{Ni}^{\text{II}} \text{Br}^{-1} = 1 \cdot 4$ je vzrast extinkcie pri 610, 650 a 705 $\text{m}\mu$ v rámci experimentálnych chýb zhodný. Pri pomere $\text{Ni}^{\text{II}} \text{Br}^{-1} = 1 \cdot 22$ badať pri 610 $\text{m}\mu$ silný, pri 650 $\text{m}\mu$ mierny pokles extinkcie, pri 705 a 750 $\text{m}\mu$ silný vzrast extinkcie.

*ac — acetón.

Tabuľka 2

Vlnová dĺžka (m μ)	Ni ^{II} : Br ^{-I} 1 : 2	Ni ^{II} : Br ^{-I} 1 3	Ni ^{II} : Br ^{-I} 1 : 4	Ni ^{II} : Br ^{-I} 1 : 22
610	100	238	250	167
650	100	241	258	231
705	100	230	260	389
750	100	262	307	548

Štúdium izomolárnych sérií v sústave chloristan nikelnatý—bromid lítny—acetón ukazuje, že v oblasti 430 m μ výrazne absorbuje monobromonikelnatý komplex, v oblasti 470 m μ dibromonikelnatý komplex, pri 495 m μ absorbujú dva komplexy, pravdepodobne dibromonikelnatý a tribromonikelnatý komplex, pri 610, 645 a 710 m μ tribromonikelnatý a čiastočne aj vyšší, pravdepodobne tetrabromonikelnatý komplex. Uvedené výsledky sú v dobrej zhode s výsledkami štúdia monovariantných zmien (obr. 4 a 5), ktoré ukazujú zlom pri pomere Ni^{II}: Br^{-I} = 1 1, 1 2 a 1 3,2. Ďalší rast extinkcie pri pomere Br^{-I} Ni^{II} > 4 1 pri vlnovej dĺžke 705 a 750 m μ svedčí rovnako o tvorbe tetrabromonikelnatého komplexu. Skutočnosť, že absorpčné pásy s maximom pri [610], 645 a 710 m μ zodpovedajú tribromonikelnatému komplexu, potvrdzujú aj výsledky izomolárnych sérií v sústave bromid nikelnatý—bromid lítny—acetón (obr. 9).

Tieto výsledky svedčia o tom, že v acetónovom roztoku bromidu nikelnatého dochádza k tvorbe bromonikelnatých komplexov a k čiastočnej disproporcionácii bromidu nikelnatého na tribromonikelnatý a pravdepodobne bromonikelnatý komplexný ión.

Skutočnosť, že extinkcia v sústave bromid nikelnatý—bromid lítny—acetón (obr. 3) rastie aj pri pomere Ni^{II}: Br^{-I} = 1 143, svedčí o relatívne malej stabilite tetrabromonikelnatého komplexu. Ak uvážime, že disociačná konštanta LiBr v acetóne je 5 · 10⁻⁴, vidíme, že pri vyšších koncentráciách je LiBr disociovaný len na niekoľko percent, čo bližšie vysvetľuje uvedenú skutočnosť.

Vymiznutie absorpčného pásu v oblasti 400 m μ , charakteristického pre oktaedrické komplexy, poukazuje na tetraedrickú koordináciu tetrabromonikelnatého komplexu.

O stavbe tribromonikelnatého iónu nemožno zatiaľ vysloviť konečný názor. Jeho značná stabilita v porovnaní s tetrabromonikelnatým iónom nabáda k predpokladu, že ide o dimér Ni₂Br₆²⁻

Vznik diméru, prípadne reťazenie možno predpokladať aj pri komplexoch monobromonikelnatých a dibromonikelnatých.

Veľký vplyv vody na extinkciu acetónového roztoku bromidu nikelnatého, zdá sa, bude možné využiť na stanovenie malých množstiev vody v acetóne.

Súhrn

Spektrálnofotometricky sa sledovala sústava $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ a $[\text{NiBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Dokázala sa tvorba mono-, di-, tri- a tetrabromonikelnatého komplexu v acetóne, ktorým zodpovedajú absorpčné pásy s maximom pri $\sim 425 \text{ m}\mu$, $\sim 480 \text{ m}\mu$, 495, [610], 646 a $710 \text{ m}\mu$, resp. 700 a $750 \text{ m}\mu$.

Bromid nikelnatý sa v acetónovom roztoku čiastočne disproportionuje na tribromonikelnatý a pravdepodobne monobromonikelnatý komplexný ión.

Súhlas experimentálneho materiálu s údajmi v literatúre o tetraedrických komplexoch Ni^{II} dovoľuje predpokladať v acetónovom roztoku vznik tetraedrického iónu NiBr_4^{2-} .

СПЕКТРАЛЬНОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ БРОМНИКЕЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ В АЦЕТОНЕ

Т. Шрамко

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Спектральнофотометрическим методом исследовалась система $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ а $[\text{NiBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$.

Доказалось творение моно-, ди-, три- и тетрабромникелевых комплексов в ацетоне, которым соответствуют абсорбционные полосы с максимумами при $\sim 425 \text{ м}\mu$, $\sim 480 \text{ м}\mu$, 495, [610], 646 и $710 \text{ м}\mu$ или 700 и $750 \text{ м}\mu$.

Бромистый никель в ацетоновом растворе частично диспропорционирует на трибромникелевые и вероятно на монобромникелевые комплексные ионы.

Согласие экспериментального материала с данными в литературе о тетраэдрических комплексах Ni^{II} позволяет предполагать возникновение тетраэдрического иона NiBr_4^{2-} в растворе ацетона.

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNG
DER BROMO-NICKEL(II)-KOMPLEXE IN AZETON

T. Šramko

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Die Systeme $[\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ und $[\text{NiBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}] - \text{LiBr} - (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ wurden spektrophotometrisch untersucht.

Die Bildung des Mono-, Di-, Tri- und Tetrabromo-nickel(II)-Komplexes in Azeton wurde nachgewiesen; diesen Komplexen entsprechen Absorptionsbanden mit dem Absorptionsmaximum bei $\sim 425 \text{ m}\mu$, $\sim 480 \text{ m}\mu$, 495 , $[610]$, 646 und $710 \text{ m}\mu$ bzw. 700 und $750 \text{ m}\mu$.

Nickel(II)-bromid unterliegt in Azetonlösung einer teilweisen Disproportionierung in Tribromo-nickel(II)- und wahrscheinlich Monobromo-nickel(II)-Komplexion.

Die Übereinstimmung des experimentellen Materials mit den Literaturangaben über tetraedrische Nickel(II)-Komplexe erlaubt die Bildung eines tetraedrischen NiBr_4^{2-} -Ions in Azetonlösung anzunehmen.

LITERATÚRA

1. Job P., *Compt. rend.* **200**, 831 (1935).
2. Job P., *Ann. chim. (France)* **6**, 97 (1936).
3. Herber R. H., Irvine J. W., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 987 (1954).
4. Ščukarev S. A., Lobaneva O. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **105**, 741 (1955).
5. Poraj-Košic M. A., Ancyškina A. S., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **92**, 333 (1953).
6. Venanzi L. M., *J. Chem. Soc.* **1958**, 719.
7. Matsunaga Yoshio, *Canad. J. Chem.* **38**, 621 (1960).
8. Issleib K., Mitscherling B., *Z. anorg. allgem. Chem.* **304**, 73 (1960).
9. Cotton F. A., Goodgame D. M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5771 (1960).
10. Goodgame D. M. L., Cotton F. A., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5774 (1960).
11. Gill N. S., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* **1959**, 3997.
12. Cotton F. A., Goodgame D. M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2967 (1960).
13. Katzin L. J., Lingafelter E. C., *Nature* **183**, 1672 (1959).
14. Liehr A. D., Ballhausen C. J., *Ann. Phys. (USA)* **6**, 134 (1959).
15. Kiss A', *Magyar Tud. Akad. Kémiai Tud. Oszt. Közl.* **10**, 221 (1959).

Do redakcie došlo 25. 5. 1963

Adresa autora:

Inž. Tibor Šramko, C. Sc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.