

SLEDOVANIE VZNIKU CHLOROKOMPLEXOV HLINITÝCH POMOCOU  
OPTICKEJ OTÁČAVOSTI V MAGNETICKOM POLI

E. PLŠKO, T. OBERT

ČSAV, Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

## Úvod

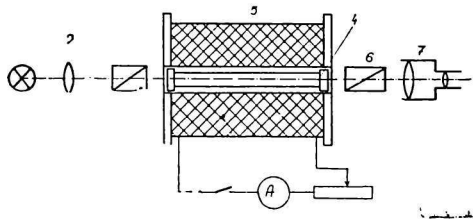
K. A. Kraus a G. E. Moore [1], neskôr K. A. Kraus, F. Nelson a G. W. Smith [2] na základe výsledkov chromatografických meraní usúdili, že v sústave obsahujúcej chlorid hlinitý a kyselinu soľnú vo vodnom roztoku nevznikajú komplexné ióny.

O. Schönrock [3] zistil, že tvorba komplexných iónov sa prejaví odklonom od aditivity otáčania roviny polarizovaného svetla v magnetickom poli. Túto okolnosť sme využili na sledovanie chlorokomplexov hlinitých vo vodnom roztoku.

## Experimentálna časť

Na meranie optickej otáčavosti v magnetickom poli (Faradayov jav) sme zostrojili prístroj skladajúci sa z týchto častí: svetelný zdroj, polarizátor, cievka, v ktorej je uložená kvjeta so sledovaným roztokom, analyzátor a ďalekohľad.

V ďalšom podrobnejšie opíšeme jednotlivé časti prístroja. Ako svetelný zdroj (obr. 1; 1) slúžila sodíková výbojka. Žiarenie vychádzajúce z výbojky dopadalo na kolimátor (2), za ktorým bol uložený polotieňový polarizátor (3). Polarizované žiarenie postupovalo ďalej do vzorky nachádzajúcej sa v polarimetrickej trubici (4) dĺžky 40,03 cm, uloženej v cievke (5). Cievka sa skladala z 50 na seba uložených a za sebou zapojených solenoidov, z ktorých každý mal po 300 závitov. Ako zdroj jednosmerného prúdu o napätí 150 V slúžil selénový usmerňovač.



Obr. 1. Schéma experimentálneho zariadenia.

1. svetelný zdroj, 2. kolimátor, 3. polarizátor, 4. kvjeta, 5. cievka, 6. analyzátor, 7. ďalekohľad.

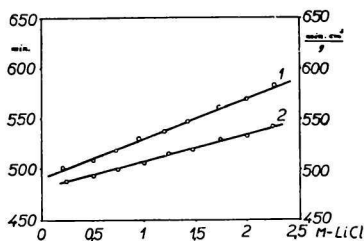
Okrem tohto spôsobu uloženia vzorky v magnetickom poli [4, 5] možno vzorku uložiť i medzi pólové nástavce silného elektromagnetu. V prípade použitia elektromagnetu je obmedzená voľba hrúbky vzorky, v dôsledku čoho presnosť výsledkov je v podstate obdobná ako pri použití cievky. Magnetické pole vytvárané cievkou sme volili z dôvodov jednoduchšej konštrukcie.

V elektrickom okruhu cievky bol zaradený posuvný reostat, umožňujúci reguláciu elektrického prúdu pretiekajúceho cievkou. Prúd sa meral ampérmetrom PsLL o ráde presnosti 0,2. Pracovalo sa s prúdom o intenzite 2,5 A, čomu zodpovedala indukcia magnetického poľa v strede cievky 936 G. Za účelom zabezpečenia rovnakej teploty meranej vzorky sa okolo kyvety presával vzduch udržiavaný na požadovanej teplote. Cievka bola uložená na stolíku umožňujúcom priečny posuv vzhľadom na optickú os. Pomocou priečného posuvu a nastavovacích skrutiek bolo možné nastaviť kyvetu uloženú v cievke presne do optickej osi prístroja. Ako analyzátor (6) polarizovaného žiarenia sa použil Glazebrookov hranol, uložený otočne v delenom kruhu, umožňujúcom pomocou nónia odčítať uhol otočenia s presnosťou na 30 uhlových sekúnd. Za analyzátorom bol ďalekohľad (7), zaostrý na deliacu hranu polotieňového hranola polarizátora.

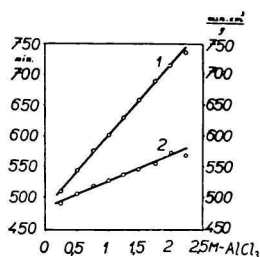
Na prípravu roztokov  $\text{AlCl}_3$  a  $\text{LiCl}$  sa použili chemikálie čistoty p. a. Koncentrácia pripravených roztokov sa stanovila potenciometrickou titráciou chloridov. Výsledná koncentrácia roztoku  $\text{AlCl}_3$  i roztoku  $\text{LiCl}$  bola 2,54 M. Na základe toho, že citovaní autori [1, 2] za použitia chromatografickej metódy nedokázali vznik chlorokomplexov hlinitých pri pôsobení chloridových iónov na vodný roztok chloridu hlinitého, sme predpokladali, že prípadne vznikajúce chlorokomplexné ióny budú značne nestále. Z toho dôvodu sme použili uvedené značne vysoké koncentrácie východiskových látok.

Za účelom vylúčenia vplyvu prípadných objemových zmien sa pri všetkých meraných roztokoch zistovala hustota pyknometricky. Vydelením otočenia (v uhlových minútach) hustotou sa dosiahne špecifické otočenie [3] v magnetickom poli, ktorého hodnota nezávisí od prípadných objemových zmien sprevádzajúcich vznik zlúčenín.

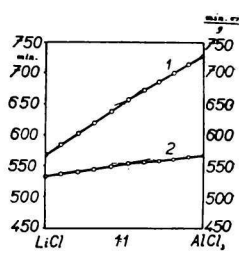
Riedením uvedených roztokov vodou v určitých pomeroch sa pripravili roztoky, na ktorých sa merala závislosť otočenia a hustoty od koncentrácie. Hodnoty otočení, ako aj vypočítané špecifické otočenia sú pre prípad  $\text{LiCl}$  graficky znázornené na obr. 2.



Obr. 2. Závislosť otočenia (1) a špecifického otočenia (2) v magnetickom poli od koncentrácie  $\text{LiCl}$ .



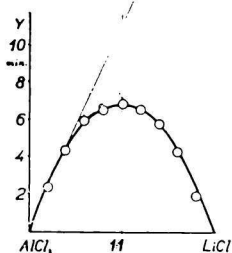
Obr. 3. Závislosť otočenia (1) a špecifického otočenia (2) v magnetickom poli od koncentrácie  $\text{AlCl}_3$ .



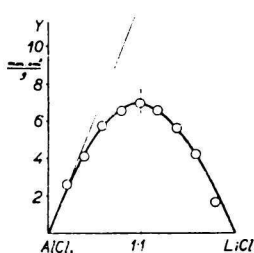
Obr. 4. Priebeh otočenia (1) a špecifického otočenia (2) v magnetickom poli pre izomolárne roztoky  $\text{AlCl}_3 + \text{LiCl}$ .

(Grafy označené 1 znázorňujú otočenia a grafy označené 2 špecifické otočenia. Podobné označenie je i na ďalších obrazoch.) Na obr. 3 je uvedená tá istá závislosť pre roztoky  $\text{AlCl}_3$ . Výsledky merania v sústave izomolárnych roztokov [6, 7]  $\text{AlCl}_3 + \text{LiCl}$  sú graficky znázornené na obr. 4. Na základe údajov na obr. 4 sa vypočítali odchýlky od aditivity, ktorých priebeh v sérii izomolárnych roztokov je pre prípad otočení uvedený na obr. 5 a pre špecifické otočenia na obr. 6.

## Diskusia



Obr. 5. Odchýlky od aditivity otočenia v magnetickom poli pre izomolárne roztoky  $\text{AlCl}_3 + \text{LiCl}$ .



Obr. 6. Odchýlky od aditivity špecifického otočenia v magnetickom poli pre izomolárne roztoky  $\text{AlCl}_3 + \text{LiCl}$ .

že v sledovanej sústave prebieha tvorba komplexného iónu podľa schémy, v ktorej pre jednoduchosť neuvažujeme možnosť uplatnenia  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ :



V ďalšom podáme hodnotenie stálosti vznikajúceho tetrachlorohlinitanového iónu. Tvorbu adičných komplexov možno vo všeobecnosti znázorniť schémou



Medzi rovnovážnou a analytickou (bez hviezdičky) koncentráciou východiskových zložiek platia vzťahy:

$$[A^*] = [A] - p[A_p B_q^*] \quad (3)$$

$$[B^*] = [B] - q[A_p B_q^*] \quad (4)$$

Konštanta nestálosti je definovaná vzťahom

$$K = \frac{[A^*]^p \cdot [B^*]^q}{[A_p B_q^*]} = \frac{([A] - p[A_p B_q^*])^p \cdot ([B] - q[A_p B_q^*])^q}{[A_p B_q^*]} \quad (5)$$

Na základe zisteného typu sledovanej reakcie a predpokladu, že v danej sústave neprebíha polymerizácia, platí  $p = 1$  a  $q = 1$ . Za týchto podmienok sa rovnica (5) zjednoduší na tvar

$$K = \frac{([A] - [AB^*]) \cdot ([B] - [AB^*])}{[AB^*]} \quad (6)$$

V záujme zjednodušenia rovnice (6) zavedme substitúciu  $[A] = x$ ,  $[AB^*] = y$ . V nami sledovanom prípade ide o izomolárne roztoky spĺňajúce podmienku  $[A] + [B] = C$ , kde  $C$  je výsledná koncentrácia ( $C = 2,54 \text{ M}$ ). Uplat-

nením uvedených substitúcií a prihliadnutím na izomolaritu sa po úprave z rovnice (6) dostane:

$$y^2 - y(K + C) + x(C - x) = 0 \quad (7)$$

Rovnica (7) implicitne vyjadruje súvislosť medzi  $x$  a  $y$ . Tejto rovnici vyhovujú dve funkcie  $y_1$  a  $y_2$ :

$$y_{1,2} = \frac{(K + C) \pm \sqrt{(K + C)^2 - 4x(C - x)}}{2} \quad (8)$$

Výraz pod znakom odmocnenia bude za uvažovaných podmienok vždy kladný (stačí uvážiť, že  $0 \leq x \leq C$  a že výraz  $4x(C - x)$  má maximum v bode  $x = C/2$  a i vtedy platí  $(K + C)^2 > 4x(C - x)$ , lebo  $K > 0$ ), na základe čoho má rovnica (8) len reálne korene. Znamienko pred symbolom odmocnenia je určené takto: Pri nulovej východiskovej koncentrácii je i koncentrácia vzniknutého komplexného iónu nulová, teda za platnosti  $x = 0$  musí platiť  $y = 0$ . To sa splní len vtedy, ak pred symbolom odmocnenia bude znamienko mínus. Potom (8) bude mať tvar

$$y = \frac{(K + C) - \sqrt{(K + C)^2 - 4x(C - x)}}{2} \quad (9)$$

Rovnovážnu koncentráciu vznikajúceho komplexu  $\text{AlCl}_4^-$  (označenú  $y$ ) nie je možné priamo merať, preto je potrebné konštantu nestálosti stanoviť týmto spôsobom: Odchýlka meranej veličiny od jej aditívnej hodnoty je v sérii izomolárnych roztokov na základe matematickej analýzy absorpcie svetla [8] za podmienok, že je meraný parameter úmerný koncentrácii vznikajúceho komplexu i východiskových zložiek, priamo úmerná rovnovážnej koncentrácii vznikajúceho komplexu.

V našom prípade meraným parametrom je otočenie, resp. špecifické otočenie v magnetickom poli. Pri hodnotení výsledkov treba však brať do úvahy i tú okolnosť, že na rozdiel od absorpcie svetla prispieva v danom prípade určitou hodnotou otáčania i rozpúšťadlo, t. j. voda. V jednotlivých roztokoch izomolárnej série je však vždy to isté množstvo vody, takže jej prislúchajúce otočenie (pri nulových objemových zmenách) je vždy rovnaké a vytvorením odchýlok od aditivity sa vylúči. Ako vyplýva z obr. 2 a 3, možno koncentračnú závislosť meraných parametrov považovať v sledovanom obore za lineárnu, na základe čoho v súhlase s uvedeným zistením je odchýlka od aditivity  $Y$  na obr. 5 priamo úmerná rovnovážnej koncentrácii vznikajúceho komplexu. Za použitia (9)

$$Y = V \cdot y = V \frac{(K + C) - \sqrt{(K + C)^2 - 4x(C - x)}}{2}, \quad (10)$$

kde  $V$  je konštanta úmernosti, ktorej hodnota nie je známa. Rovnica (10) predstavuje analytické vyjadrenie krivky na obr. 5. Aby bolo možné rovnicu

(10) obsahujúcu dve neznáme  $V$  a  $K$  riešiť, je potrebné odvodiť pre uvedené neznáme ešte jednu nezávislú rovnicu. Tejto podmienke vyhovuje rovnica dotyčnice ku krivke (10) v bode  $x = 0$ . Pretože táto dotyčnica prechádza počiatkom, bude jej absolútny člen nulový. Jej rovnica bude

$$h_{(x)} = \left[ \frac{dY}{dx} \right]_{x=0} \cdot x = V \frac{C}{K + C} \cdot x \quad (11)$$

Funkcia (10) má maximum v bode  $x = C/2$ . V tomto bode môžeme z experimentálneho priebehu (obr. 5) určiť jej hodnotu  $Y_{(C/2)}$ . Na obr. 5 možno zistiť i  $h_{(C/2)}$ . Vydelením hodnoty maximálnej odchýlky od aditivity hodnotou  $h_{(C/2)}$  dostaneme po úprave výraz

$$\frac{Y_{(C/2)}}{h_{(C/2)}} = a = \frac{[(K + C) - \sqrt{(K + C)^2 - C^2}] \cdot (K + C)}{C^2} \quad (12)$$

V rovnici (12) je len jedna neznáma  $K$ , ktorá sa rovná

$$K = C \cdot \left( \frac{a}{2a - 1} - 1 \right) \quad (13)$$

Keďže  $a$  predstavuje pomer dvoch hodnôt, nezáleží na jednotkách, v akých sa  $Y_{(C/2)}$  a  $h_{(C/2)}$  merajú, pokiaľ sa pre obidve hodnoty používajú tie isté jednotky.

V súhlase s obr. 5 pre pomer optických otočení dostaneme  $a_v = 0,61$ , kým pre pomer špecifických otočení v magnetickom poli (obr. 6) dostaneme  $a_0 = 0,64$ .

Dosadením uvedených hodnôt do rovnice (13) dostaneme:

$$K_v = 7,7 \cdot 10^{-1} \quad \text{a} \quad K_0 = 5,2 \cdot 10^{-1}$$

Z uvedených hodnôt konštanty nestálosti vyplýva, že objemové zmeny za daných podmienok podstatnejšie neovplyvňujú výsledky. V obidvoch prípadoch však ide len o klasické konštanty nestálosti, lebo pri výpočte namiesto hodnôt aktivity sme používali hodnoty koncentrácie, ktoré najmä pri vyšších hodnotách, o aké v práci ide, nemožno považovať za totožné. I s prihliadnutím na spomenuté zjednodušenie je vypočítaná hodnota konštanty nestálosti vysoká, čo svedčí o značnej nestálosti vznikajúceho komplexného iónu  $\text{AlCl}_4^-$ . Rovnovážna koncentrácia tetrachlorohlinitanového iónu je teda najmä v sústavách obsahujúcich nižšie koncentrácie východiskových zložiek veľmi nízka, čo mohlo viesť k tomu, že jeho existencia uvedeným autorom unikla.

### Súhrn

Meraním optickej otáčavosti v magnetickom poli (Faradayov jav) sa sledovalo vzájomné pôsobenie  $\text{AlCl}_3$  a  $\text{LiCl}$  vo vodnom roztoku. V danej sústave sa zistil vznik veľmi nestáleho komplexného iónu  $\text{AlCl}_4^-$  a podala sa možnosť výpočtu jeho konštanty nestálosti z magnetooptických údajov.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ХЛОРОКОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ С ПОМОЩЬЮ ОПТИЧЕСКОЙ ВРАЩАТЕЛЬНОСТИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Э. ПЛШКО, Т. ОБЕРТ

ЧСАН, Институт неорганической химии Словацкой академии наук  
в Братиславе

Измерением оптической вращательности в магнитном поле (явление Фарадея) исследовалось взаимодействие  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{LiCl}$  во водном растворе. В данной системе обнаружилось возникновение очень нестойкого иона  $\text{AlCl}_4^-$  и привелась возможность вычисления его константы нестойкости из магнитооптических данных.

Поступило в редакцию 1. 11. 1961 г.

# UNTERSUCHUNG DER BILDUNG VON ALUMINIUM-CHLOR KOMPLEXEN MIT HILFE DES OPTISCHEN DREHVERMÖGENS IM MAGNETFELD

E. PLŠKO, T. OBERT

ČSAV, Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie  
der Wissenschaften in Bratislava

Durch Messung des optischen Drehvermögens im Magnetfeld (Faraday-Effekt) untersuchten die Autoren die gegenseitige Einwirkung von  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{LiCl}$  in wässriger Lösung. In dem gegebenen System stellten sie die Bildung des sehr unbeständigen Komplex-Ions  $\text{AlCl}_4^-$  fest und führten die Möglichkeit der Berechnung dessen Unbeständigkeitskonstante aus den magnetooptischen Angaben an.

In die Redaktion eingelangt den 1. 11. 1961

## LITERATÚRA

1. Kraus K. A., Moore G. E., J. Am. Chem. Soc. 72, 5792 (1950). — 2. Kraus K. A., Nelson F., Smith G. W., J. Phys. Chem. 58, 11 (1954). — 3. Podla Schütz W., *Magnetooptik*, Leipzig 1930. — 4. Dodd I. N., J. Chem. Educ. 34, 445 (1957). — 5. Breton J., Compt. rend. 249, 526 (1959). — 6. Ostromisslensky I., Chem. Ber. 44, 268 (1911). — 7. Job P., Compt. rend. 180, 928 (1925). — 8. Plško E., Revue univ. des Mines, 9 série, T. XV. No 5, 520 (1959).

Do redakcie došlo 1. 11. 1961

*Adresa autorov:*

Inž. Eduard Plško, C. Sc., prom. fyzik Teodor Obert, Bratislava, Dúbravská 5, Puvilón chemických ústavov SAV