

DUSIČANOVÁ SKUPINA AKO LIGAND V MEĎNATÝCH KOMPLEXOCH V ROZTOKOCH

JÁN GAŽO

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave

Dusičnanová skupina sa často považuje za netypický ligand v komplexných zlúčeninách. Vylučovanie možností kovalentného viazania dusičnanej skupiny na centrálny atóm je však v protiklade s mnohými experimentálnymi poznatkami o vlastnostiach rozličných sústav a komplexných zlúčenín obsahujúcich dusičnanovú skupinu.

V posledných rokoch sa dosiahli obzvlášť pozoruhodné výsledky o kovalentnom viazaní dusičnanej skupiny v meďnatých komplexoch. Tieto zistenia nielen slúžia ako výrazný dôkaz existencie takýchto väzieb, ale aj upresňujú naše poznatky o rôznorodých možnostiach viazania dusičnanej skupiny na dvojmocnú meď. Priamy podnet k týmto prácam dala syntéza bezvodého dusičnanu meďnatého [1].

Príprava ľahko prechavého (sublimuje už v oblasti teplôt 150—200 °C) bezvodého dusičnanu meďnatého podnietila uvažovať o jeho štruktúre a túto štruktúru riešiť. Poznatok, že bezvodý dusičnan meďnatý je v plynnom skupenstve [2], ako aj v roztokoch [3] monomérom, viedla Addisona k predpokladu, že táto zlúčenina má „sandvičovú“ štruktúru, v ktorej dusičnanové skupiny sú trojsýtnymi ligandmi [4]. V súvislosti so známymi predstavami teórie ligandového poľa (Jahn—Tellerov efekt [5]) Addison predpokladal, že z každej dusičnanej skupiny jeden kyslík zhora a druhý zdola je viazaný na meď dlhými väzbami a ostatné štyri kratšími rovnakými väzbami. Možnosť existencie dusičnanových mostíkov a viazania dusičnanej skupiny na meď cez dusík sa pôvodne neuvažovala.

Štruktúrna analýza bezvodého tuhého a plynného dusičnanu meďnatého však priniesla pozoruhodné výsledky [6, 7]. V tuhom bezvodom dusičnane meďnatom existujú dva druhy dusičnanových skupín, pričom jedna z nich má funkciu mostíka medzi dvoma atómami medi [6]. Zistenie, že dusičnanová skupina je schopná tvoriť mostíky vo viacjadrovom meďnatom komplexe, bolo vlastne prvým poznatkom o takejto možnosti viazania dusičnanej skupiny na kovy.

Hoci už samotné skúmanie bezvodého tuhého a plynného dusičnanu meďnatého infračervenou spektroskopiou poukazovalo na rozdiely v ich štruktúre [8], výsledky získané skúmaním štruktúry plynného dusičnanu meďnatého metódou elektrónovej difrakcie boli úplne neočakávané [7]. Molekuly plynného dusičnanu meďnatého sú stavané tak, že jedna dusičnanová skupina je na meď viazaná cez dusík a druhá cez kyslík, pričom usporiadanie atómov kyslíka okolo dusíka prestáva byť plošné. Rozdiely v povahe týchto dusičnanových

skupín sa dokázali aj chemickou cestou [9]. Toto zistenie bolo ďalším významným doplnením predstáv o rozdielnych možnostiach viazania dusičnanovej skupiny na kovy.

Predkladaná práca prispieva novými poznatkami o vstupe dusičnanovej skupiny ako liganda v mednatých komplexoch a poukazuje na možnosť existovania viacjadrových mednatých komplexov s dusičnanovými mostíkmi aj v roztoku.

Experimentálna časť

Použité chemikálie a prístroje

Ako východiskové chemikálie sa používali: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ p. a., $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pripravený zo zásaditého uhličitanu mednatého a kyseliny chloristej čistoty p. a. prekrýštalovaný, CuCl_2 pripravený z p. a. preparátu dehydratáciou dihydrátu v atmosfére HCl , LiNO_3 čistoty pss. prekrýštalovaný v acetóne, sušený pri 80°C , LiCl p. a. a acetón čistený pomocou KMnO_4 [10–12], predestilovaný, sušený s prežiháňm chloridom vápenatým a rektifikovaný. Zákal vzniknutý pri rozpúšťaní dusičnanu a chloristanu mednatého v acetóne sa odstránil filtráciou.

Koncentrácia jednotlivých zložiek vo východiskových acetónových roztokoch sa stanovila po odparení acetónu (odsávaním) a rozpustení zvyšku vo vode bežnými analytickými metódami: meď elektrolyticky a gravimetricky, chloridy potenciometricky zrážaním dusičnanom strieborným, NO_3^- redukciou a stanovením vzniknutého amoniaku.

Meralo sa na spektrálnom fotometri SF 4 a registračnom spektrálnom fotometri SF 10 sovietskej výroby.

Všetky roztoky sa merali ihneď po ich príprave.

Sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$

Zvyšovaním koncentrácie dusičnanu mednatého v acetóne sa postupne zvyšuje svetelná absorpcia roztokov, najmä v oblasti od ca 520 m μ . V oblasti od 420 m μ do 520 m μ je sústava prakticky dokonale priehľadná (obr. 1, krivky 1, 2, 3).

Ak sa do roztoku o konštantnej koncentrácii dusičnanu mednatého pridáva LiNO_3 , v oblasti od 520 m μ sa ďalej zvyšuje svetelná absorpcia roztokov a v oblasti od 420 m μ do 520 m μ roztoky naďalej ostávajú priehľadné (obr. 1, krivky 4–9). Zvyšovanie koncentrácie dusičnanu lítneho pôsobí teda tak, ako keby bola zvyšovaná koncentrácia dusičnanu mednatého (v určitom rozmedzí koncentrácie LiNO_3 ; ako ukazuje obr. 1, zvyšovanie koncentrácie dusičnanu lítneho výraznejšie pôsobí na vzrast svetelnej absorpcie v meranej oblasti v daných sústavách približne do pomeru $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiNO}_3] = 1 : 3$).

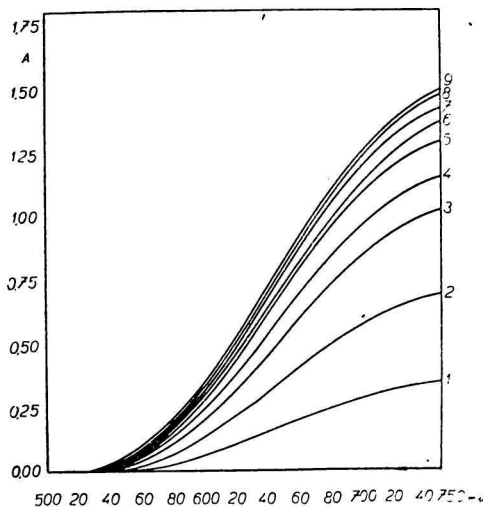
Na krivkách udávajúcich závislosť extinkcie od zloženia izomolárných roztokov $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ je maximum pri pomere $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiNO}_3] = 1 : 1$ (obr. 2).

Ako ukazuje obr. 3, pre zvolené vlnové dĺžky a koncentračné oblasti platí v sústave $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{COCH}_3$ Beerov zákon.

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

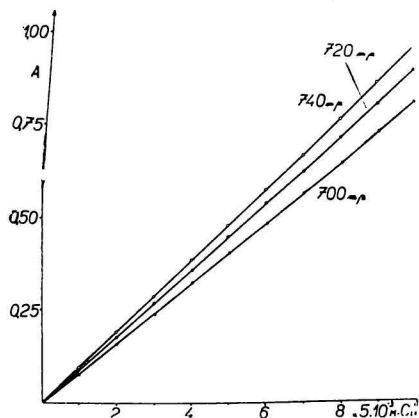
Keďže výsledky merania uvedených sústav nasvedčovali na vstup dusičnanovej skupiny do vnútornej sféry mednatého komplexu, pre podrobnejšie objasnenie vstupu

dusičnanovej skupiny do tejto sféry pristúpili sme ku skúmaniu dvoch ďalších sústav: jednej, v ktorej sa nachádza skupina známa ako málo typický ligand (chloristanová skupina), a druhej, ktorá obsahovala typické ligandy (chloridy).



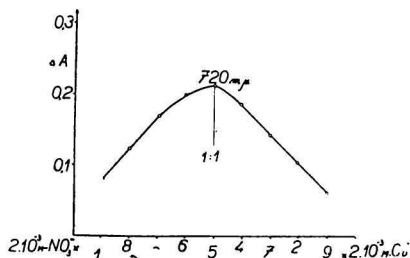
Obr. 1. Absorpčné krivky sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a sústavy

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.
 1. $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,01 \text{ M}$; 2. $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,02 \text{ M}$; 3. $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,03 \text{ M}$; 4. $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,03 \text{ M}$ a $\text{LiNO}_3 = 0,0112 \text{ M}$; 5. $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,03 \text{ M}$ a $\text{LiNO}_3 = 0,0224 \text{ M}$; 6. $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,03 \text{ M}$ a $\text{LiNO}_3 = 0,0336 \text{ M}$; 7. $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,03 \text{ M}$ a $\text{LiNO}_3 = 0,0448 \text{ M}$; 8. $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,03 \text{ M}$ a $\text{LiNO}_3 = 0,0869 \text{ M}$; 9. $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,03 \text{ M}$ a $\text{LiNO}_3 = 0,157 \text{ M}$. Merané v 1 cm kyvete.

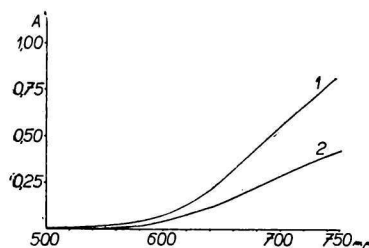


Obr. 3. Platnosť Beerovho zákona v sústave $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Merané v 0,5 cm kyvete.

Ako vidieť z obr. 1 a 4, absorpčná krivka dusičnanu mednatého a chloristanu mednatého v acetóne sa tvarom zásadne nelíšia. Podstatné rozdiely sú však v hodnotách extinkcie v oblasti svetelnej absorpcie. Acetónový roztok dusičnanu mednatého v červe-



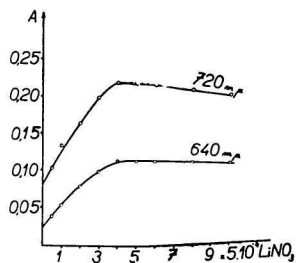
Obr. 2. Závislosť extinkcie od zloženia izomolárných roztokov sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Merané v 2 cm kyvete. ΔA = rozdiel extinkcie roztoku s LiNO_3 a bez LiNO_3 .



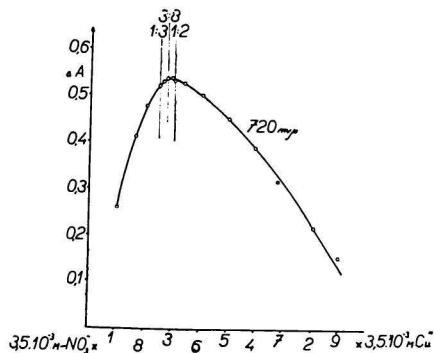
Obr. 4. Absorpčné krivky $0,05 \text{ M} - \text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 1. v acetóne; 2. vo vode. Merané v 1 cm kyvete.

nej oblasti viditeľného spektra podstatne viac absorbuje svetlo než roztok chloristanu meďnatého.

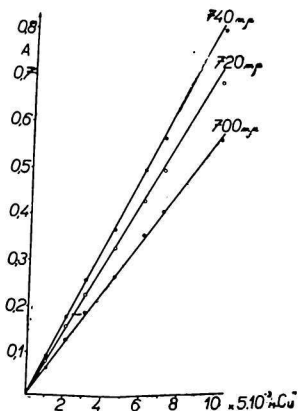
Pridávaním dusičnanu lítneho do roztoku o rovnakej koncentrácii chloristanu meďnatého sa zvyšuje svetelná absorpcia v oblasti nad $520 \text{ m}\mu$ pri zachovaní pôvodného tvaru absorpčných kriviek. Obr. 5 ukazuje, že sa extinkcia zvyšuje prakticky len do pomeru $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiNO}_3] = 1 : 4$. Po dosiahnutí tohto pomeru vzrast kon-



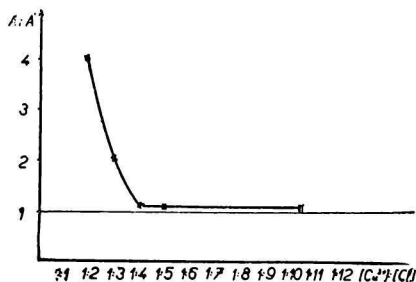
Obr. 5. Závislosť extinkcie sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ od koncentrácie LiNO_3 . Koncentrácia $\text{Cu}^{\text{II}} = \text{konšt.} = 0,005 \text{ M}$. Merané v 1 cm kyvete.



Obr. 6. Závislosť extinkcie od zloženia izomolárných roztokov sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Merané v 2 cm kyvete. ΔA = rozdiel extinkcie roztoku s LiNO_3 a bez LiNO_3 .



Obr. 7. Platnosť Beerovho zákona v sústave $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Merané v 1 cm kyvete.



Obr. 8. Pomer extinkcie roztokov $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (A) a roztokov $\text{CuCl}_2 - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (A') pri rovnakých koncentráciách Cu^{II} a Cl^- v závislosti od pomeru $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-]$. Merané pri $475 \text{ m}\mu$ v roztokoch o konštantnej koncentrácii $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,002 \text{ M}$.

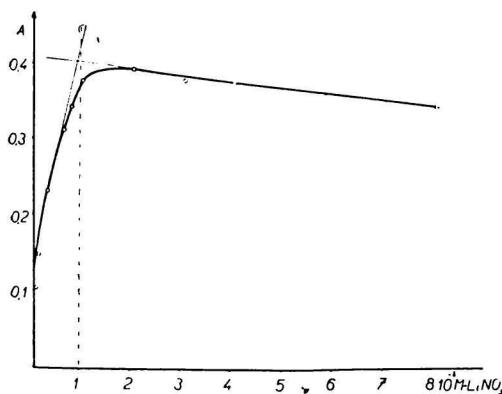
centrácie dusičnanu lítneho nevlýva na absorpciu sústavy v meranej oblasti spektra. Z merania závislosti extinkcie od zloženia série izomolárných roztokov $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ sa zistilo maximum extinkcie pri pomere $[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiNO}_3] = 3 : 8$ (obr. 6).

Z obr. 7 vidieť, že aj pre acetónové roztoky chloristanu meďnatého v zvolenej koncentračnej oblasti a vlnových dĺžkach platí Beerov zákon.

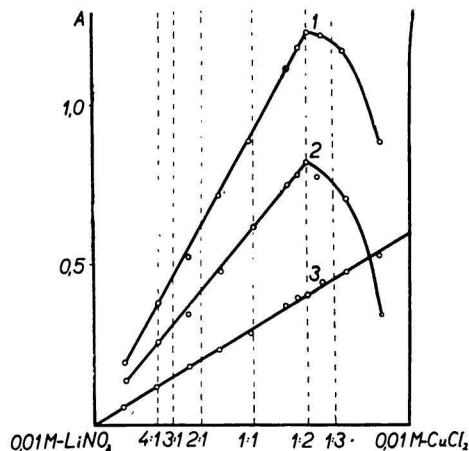


Už údaje predehádzajúcich vlastných prác [13—17] ukazujú, že hodnoty extinkcie acetónových roztokov obsahujúcich chloromeďnaté komplexy (ktoré majú jeden silný absorpčný pás s maximom pri 475 m μ) pri rovnakej koncentrácii Cu^{II} a Cl⁻ a pri rovnakom pomere [Cu^{II}]:[Cl⁻] podstatne závisia od toho, či roztoky boli pripravené zmiešaním roztokov dusičnanu meďnatého a chloridu lítneho v acetóne, alebo zmiešaním roztokov chloridu meďnatého a chloridu lítneho v acetóne. Tento rozdiel je obzvlášť výrazný pri roztokoch s pomerom [Cu^{II}]:[Cl⁻] = 1 : 2 (obr. 8). Zvyšovaním pomeru [Cl⁻]:[Cu^{II}] sa uvažovaný rozdiel znižuje. Kým pri pomere 2 : 1 je hodnota extinkcie v maxime absorpcie (pri 475 m μ) v druhom roztoku vyššia takmer štyrikrát, počnúc pomerom 4 : 1 sa tieto hodnoty líšia len v rozmedzí meracích chýb. Charakter svetelnej absorpcie vo viditeľnej oblasti pri všetkých meraných roztokoch ostáva pritom prakticky rovnaký (jeden silný absorpčný pás s maximom pri 475 m μ ; pozri obr. 11).

Poznatok o rozdielných absolútnych hodnotách extinkcie vo vyššie uvedených sústavách podnietil preštudovať závislosť extinkcie od koncentrácie LiNO₃ v monovariantnej sústave CuCl₂—LiNO₃—CH₃ · CO · CH₃ (koncentrácia CuCl₂ konštantná) a závislosť extinkcie od zloženia série izomolárnych roztokov sústavy CuCl₂—LiNO₃—CH₃ · CO · CH₃. Ako ukazuje obr. 9, zvyšovaním koncentrácie dusičnanu lítneho, pri konštantnej koncentrácii chloridu meďnatého v acetónových roztokoch, extinkcia sústavy do pomeru [NO₃⁻]:[Cu^{II}] = 1 : 2 prudko stúpa a po dosiahnutí tohto pomeru začína pomaly klesať



Obr. 9. Závislosť extinkcie roztokov CuCl₂—LiNO₃—CH₃ · CO · CH₃ od koncentrácie dusičnanu lítneho. [CuCl₂] = konšt. = 0,002 m. Merané pri 475 m μ v 3 mm kyvete.



Obr. 10. Závislosť extinkcie izomolárnych roztokov CuCl₂—LiCl—CH₃ · CO · CH₃ od zloženia roztokov. 1. sústava CuCl₂—LiNO₃—CH₃ · CO · CH₃; 3. sústava CuCl₂—CH₃ · CO · CH₃; 2. 1—3. Merané pri 475 m μ v kyvete o hrúbke 3 mm.

(aj ďalšie zvyšovanie koncentrácie dusičnanu lítneho spôsobuje mierny pokles extinkcie [17]). Údaje, získané meraním závislosti extinkcie od zloženia roztokov izomolárnych sérií (obr. 10), ukazujú, že pri pomere [NO₃⁻]:[Cu^{II}] = 1 : 2 vzniká na krivke zloženie—vlastnosť výrazné maximum.

Diskusia

Na vstup dusičnanovej skupiny do vnútornej sféry mednatého komplexu v sústave $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ poukazuje už obr. 1. Jednoznačne to však dokazuje obr. 2 a porovnanie obr. 2 a 3.

Výsledky získané skúmaním sústav $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (obr. 5 a 6 a porovnanie obr. 6 a 7) a $\text{CuCl}_2 - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (obr. 8, 9 a 10) potvrdzujú názor o vstupe dusičnanovej skupiny do vnútornej sféry mednatých komplexov v acetónových roztokoch.

Z údajov o zlomoch a maximách na krivkách extinkcia—zloženie roztokov možno robiť patričné závery o stabilite vznikajúcich nitrátokomplexov a ich zložení. Na základe údajov uvedených na obr. 2 a 6 možno predpokladať vznik komplexov, ktoré vo vnútornej sfére obsahujú na jednu meď až tri dusičnanové skupiny (presnejšie v sústave $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ pomer $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NO}_3^-] = 3 : 8$). Obzvlášť pozoruhodné výsledky v tomto smere sú znázornené na obr. 10. Údaje o polohe maxima na krivke extinkcia—zloženie izomolárnych roztokov sústavy $\text{CuCl}_2 - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ pri pomere $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NO}_3^-] = 2 : 1$ dokazujú existenciu viacjadrového mednatého komplexu v acetóne, v ktorom dusičnanová skupina má funkciu mostíka. Posledné je potvrdené aj údajmi uvedenými na obr. 9 (zlom na krivke extinkcia—zloženie roztokov v monovariantnej sústave $\text{CuCl}_2 - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ pri pomere $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NO}_3^-] = 2 : 1$). Výsledky na obr. 2 a 6 neprotirečia úvahe o vzniku viacjadrových mednatých komplexov v skúmaných sústavách. Pomer $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NO}_3^-] = 1 : 3$ (obr. 2, sústava $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$) môže totiž rovnako zodpovedať jednoduchému komplexu s uvedeným pomerom, ako aj dvojjadrovému komplexu, v ktorom sú dva atómy medi navzájom viazané dvoma dusičnanovými skupinami ako mostíkmi, pričom každý z nich viaže ešte dve ďalšie dusičnanové skupiny. Pomer 3 : 8 môže zasa zodpovedať existencii takéhoto trojjadrového komplexu (obr. 6). Je však pochopiteľné, že na to, aby boli pre sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ robené správne závery, nepostačujú len vyššie uvedené poznatky a údaje.

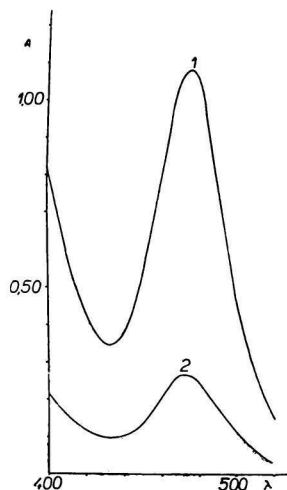
To, že maximum pri izomolárnych roztokoch a zlom pri monovariantných roztokoch sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ nie sú pri rovnakých pomeroch $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NO}_3^-]$ (v monovariantných sústavách je zlom pri pomere približne 1 : 4), nasvedčuje, že vznikajúce komplexy nie sú obzvlášť stabilné. Obdobne je to i v sústave $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Aj tu sa extinkcia sústavy výrazne zvyšuje v monovariantných sústavách (obr. 1) až do pomeru $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiNO}_3] = 1 : 3$ (čiže do pomeru $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NO}_3^-] = 1 : 5$) a izomolárne roztoky dosahujú maximum extinkcie

(obr. 2) pri pomere $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] : [\text{LiNO}_3] = 1 : 1$ (čiže pri pomere $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NO}_3^-] = 1 : 3$).

Na druhej strane je však zrejmé, že vznikajúce nitrátokomplexy nie sú ani mimoriadne nestabilné. Nasvedčuje tomu jednak skutočnosť, že pre roztok dusičnanu meďnatého v acetóne platí Beerov zákon (hoci po rozpustení samotného dusičnanu meďnatého v acetóne existujú v roztoku nitrátokomplexy, čo dokazujú rozdielne hodnoty extinkcie pri jednotlivých vlnových dĺžkach v izomolárnych roztokoch dusičnanu meďnatého a chloristanu meďnatého v acetóne, obr. 3 a 7), jednak pomerne výrazné maximá na obr. 6 a 2 a zlomy na obr. 5.

Ako vidieť na obr. 8, chloridové ióny majú výraznejšiu tendenciu vstupovať do vnútornej sféry meďnatého komplexu než dusičnanové ióny. Zo spektrofotometrických údajov vyplynulo, že chloristanová skupina v sledovaných sústavách nevstupuje ako ligand do meďnatých komplexov (zvyšovanie koncentrácie chloristanu lítneho v acetónovom roztoku chloristanu meďnatého sa neprejaví na svetelnej absorpcii roztokov v meranej oblasti spektra). Ako však ukazujú niektoré výsledky z posledných rokov, nie je tiež správne absolútne vylučovať možnosť vstupu chloristanovej skupiny do vnútornej sféry meďnatých komplexov (napríklad [19]). To, či chloristanová skupina vstupuje do vnútornej sféry meďnatého komplexu, zrejme závisí od prostredia, v ktorom sa tieto komplexy nachádzajú.

Hoci si táto práca stavia len úlohu dokázať vznik nitrátomeďnatých komplexov v acetóne a možnosť existencie dusičnanových mostíkov v meďnatých komplexoch i v roztokoch, a nie aj opis zloženia celej vnútornej sféry jednotlivých komplexov, možno na základe uvedených údajov vysloviť i niektoré ďalšie úvahy o zložení tých meďnatých komplexov, ktoré vo vnútornej sfére v sledovaných sústavách obsahujú dusičnanovú skupinu. Skutočnosť, že pridávaním roztoku dusičnanu lítneho do acetónového roztoku chloridu meďnatého sa menia len hodnoty extinkcie, bez toho, že by sa menil tvar absorpčnej krivky (obr. 11), dokazuje, že do určitých pomerov v acetóne existujú heterogénne komplexy, ktoré vo vnútornej sfére obsahujú aj chlórové



Obr. 11: Absorpčné krivky roztokov: 1. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{LiCl} - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ($\text{Cu}^{\text{II}} = 0,002 \text{ M}$ a $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 2$); 2. $\text{CuCl}_2 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ($\text{CuCl}_2 = 0,002 \text{ M}$). Merané v 1 cm kvivete.

atómy aj dusičnanové skupiny (ako ukazuje obr. 8, v sústave $\text{CuCl}_2 - \text{LiNO}_3 - \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ takéto komplexy existujú do pomeru $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NO}_3^-] = 1 : 4$). To, že sa prítomnosťou dusičnanových skupín vo vnútornej sfére chloromednatých komplexov v acetóne nezmení tvar absorpčnej krivky týchto roztokov v porovnaní s absorpčnou krivkou roztoku chloridu mednatého v acetóne, možno vysvetliť tým, že sa dusičnanová skupina, ako aj acetón viaže na meď cez kyslík a táto väzba podstatne neovplyvňuje tvar absorpčnej krivky chloromednatých komplexov v acetóne v meranej oblasti spektra (aj pri veľkom nadbytku chloridov, keď tieto zaberajú všetky koordinačné miesta okolo medi, charakter absorpčnej krivky — jeden absorpčný pás vo viditeľnej oblasti s maximom pri 475 m μ — ostáva nezmenený).

Čo sa týka vstupu vody do vnútornej sféry uvažovaných mednatých komplexov v meraných sústavách, možno na základe nameraných údajov poznamenať: Skutočnosť, že izomolárne roztoky chloristanu mednatého vo vode a v acetóne (obr. 4) majú rovnaký tvar, avšak extinkcie pri tých istých vlnových dĺžkach sa podstatne líšia (pričom spektrálne fotometricky nebol dokázaný vstup chloristanovej skupiny do vnútornej sféry mednatých komplexov v sledovaných sústavách), nasvedčuje, že pri daných koncentráciách vody sa na meď prednostne viaže cez kyslík acetón a nie voda. S touto úvahou súhlasí aj to, že v sústavách s chloristanom mednatým, s ktorým sa do roztokov zanáša viac vody než s dusičnanom mednatým, nie sú vznikajúce nitrátomednaté komplexy menej stabilné ako v sústavách s dusičnanom mednatým, hoci ďalším zvyšovaním koncentrácie vody sa zvyšuje disociačný stupeň mednatých komplexov a jednotlivé ligandy sa substituujú vodou (napríklad už pridaním menšieho množstva vody sa acetónové roztoky chloromednatých komplexov odfarbujú z intenzívne hnedých roztokov na jasnomodré roztoky). Znamená to teda, že pri daných koncentráciách vody (ktorá sa do roztokov zanáša ako hydrátová voda, prípadne ostáva v rozpúšťadle v dôsledku nedokonalého sušenia acetónu) je voda z vnútornej sféry Cu^{II} vytláčaná a nahradzovaná inými ligandmi. V súvislosti s poslednou úvahou a s poznatkom, že zvyšovanie koncentrácie chloristanu lítneho v acetóne nevplyva na svetelnú absorpciu acetónového roztoku chloristanu mednatého (čo nasvedčuje, že sa v skúmaných roztokoch netvoria mednaté komplexy s chloristanovými skupinami vo vnútornej sfére), je však zaujímavé, prečo v sústavách s chloristanom mednatým a dusičnanom mednatým nie sú maximá a zlomy na krivkách extinkcia—zloženie pri izomolárnych a monovariantných sústavách pri totožných pomeroch $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NO}_3^-]$. Na vysvetlenie tejto otázky budú zrejme potrebné ďalšie údaje, ktoré presnejšie a *kvantitatívne* objasnia funkciu vody, chloristanovej skupiny, prípadne aj iné vplyvy na uvažované pomery v sledovaných sústavách (napríklad vplyv rozdielnych koncentrácií Li^+).

Ako ukázali naše predchádzajúce práce [15, 18], prítomnosť dusičnanových

skupín v acetónových roztokoch vplýva aj na redukčné procesy, ktorým podliehajú mednaté komplexy v acetóne. Tieto oxydačno-redukčné procesy súvisia so vzájomným ovplyvňovaním ligandov v mednatých komplexoch [15]. Vychádzajúc z údajov uvedených v tejto práci, bude v súvislosti so sledovaním vzájomného vplyvu ligandov v mednatých komplexoch zaujímavé skúmať vplyv dusičnanej skupiny vo vnútornej sfére mednatých komplexov na oxydačno-redukčné potenciály týchto zlúčenín.

Údaje uvedené v tejto práci dopĺňujú a objasňujú aj niektoré naše predchádzajúce poznatky. Napríklad v práci [20] sme konštatovali, že chloromednatý komplex s pomerom $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{Cl}^-] = 1 : 1$ dáva anodickú vlnu. Ak vezmeme do úvahy, že ako „inertný“ elektrolyt v polarografických meraniach sa používal LiNO_3 , prichádzame k záveru, že spomínanú anodickú vlnu nespôsoboval kation $[\text{CuCl}_x(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_x]^+$, ale anión $[\text{CuCl}(\text{NO}_3)_x]^{1-x}$.

Na experimentálnej časti spolupracovala M. Čavarová, laborantka Katedry anorganickej chémie SVŠT v Bratislave.

Súhrn

Dokázal sa vznik nitrátomednatých komplexov a existencia viacjadrových mednatých komplexov s dusičnanovými skupinami ako mostíkmi v acetóne.

АЗОТНОКИСЛЯЯ ГРУППА КАК ЛИГАНД В КОМПЛЕКСАХ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В РАСТВОРАХ

ЯН ГАЗО

Кафедра неорганической химии Словацкой высшей технической школы
в Bratislave

Доказалось возникновение нитратокомплексов двухвалентной меди и существование многоядерных комплексов двухвалентной меди в ацетоне с азотнокислыми группами в качестве мостиков.

Поступило в редакцию 13. 1. 1962 г.

NITRATGRUPPE WIE LIGAND IN KUPFER(II)-KOMPLEXEN IN LÖSUNGEN

JÁN GAŽO

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule
in Bratislava

Es konnte die Entstehung von Nitrat-Kupfer(II)-Komplexen und die Existenz von mehrkernigen Kupfer(II)-Komplexen mit Nitratgruppen als Brücken in Aceton nachgewiesen werden.

In die Redaktion eingelangt den 13. 1. 1962

LITERATÚRA

1. Addison C. C., Hathaway B. J., Proc. Chem. Soc. 1957, 19. — 2. Addison C. C., Hathaway B. J., J. Chem. Soc. 1958, 3099. — 3. Addison C. C., Hathaway B. J., Logan N., Walker A., J. Chem. Soc. 1960, 4309. — 4. Addison C. C., Hathaway B. J., J. Inorg. Nucl. Chem. 8, 569 (1958). — 5. Jahn H. A., Teller E., Proc. Roy. Soc. A, 161, 220 (1937). — 6. Walwork S. C., Proc. Chem. Soc. 1959, 311. — 7. Bauer S. H., Addison C. C., Proc. Chem. Soc. 1960, 251. — 8. Addison, Gatehouse B. M., Chem. Ind. 1958, 464. — 9. Hathaway B. J., Proc. Chem. Soc. 1958, 344. — 10. Weissberger A., Proskauer E. S., Ridick J. A., Toops E. E., *Organic Solvents*, New York—London 1955. — 11. Bartecky A., Chmielowska M., Jeżowska-Trzebiatowska B., Przemysł Chem. 39, 210 (1960). — 12. Bartecky A., Chmielowska M., Jeżowska-Trzebiatowska B., Przemysł Chem. 39, 215 (1960). — 13. Gažo J., Chem. zvesti 10, 612 (1956). — 14. Gažo J., Ž. neorg. chim. 3, 1166 (1958). — 15. Gažo J., Chem. zvesti 15, 20 (1961). — 16. Gažo J., Chem. zvesti 10, 519 (1956). — 17. Arje Z., *Diplomová práca*, Chem. fakulta SVŠT, Bratislava 1959. — 18. Gažo J., Serátorová K., Kováčová J., Serátor M., Chem. zvesti 14, 497 (1960). — 19. Barker N. T., Harris C. M., McKenzie E. D., Proc. Chem. Soc. 1961, 335. — 20. Gažo J., Süß J., Chem. zvesti 15, 113 (1961).

Do redakcie došlo 13. 1. 1962

Adresa autora:

Doc. inž. Ján Gažo, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.