

# CHEMIA z. 15

P.3345/63

**TADEUSZ PUKAS**

**STUDIA NAD ZWIĄZKAMI CHLOROKOMPLEKSOWYCH  
JONÓW GALU I INNYCH METALI  
Z JONAMI TRÓJFENYLOTETRAZOLIOWYMI**

**P O L I T E C H N I K A   Ś L Ą S K A**  
**ZESZYT NAUKOWY Nr 80 – GLIWICE 1963**

## SPIS TREŚCI

	str.		str.
Od autora . . . . .	3	2.3. Drugą część pracy doświadczalnej . . . . .	24
<b>1. CZĘŚĆ OGÓLNA</b>		2.3.1. Badania spektrofotometryczne otrzymanych związków w zakresie nadfioletu i światła widzialnego . . . . .	24
1.1. Wprowadzenie . . . . .	7	2.3.1.1. Ustalenie składu czterochlorogalanu, 2,3,5 - TPT metodą Joba . . . . .	24
1.2. Formazany i sole tetrazoliowe . . . . .	8	2.3.1.1.1. Odczynniki . . . . .	24
1.2.1. Formazany . . . . .	8	2.3.1.1.2. Postępowanie . . . . .	24
1.2.2. Sole tetrazoliowe . . . . .	9	2.3.1.1.3. Omówienie wyników . . . . .	25
<b>2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA</b>		2.3.1.2. Pomiary absorpcji światła roztworów [TPT]/Cl i [TPT]/[GaCl <sub>3</sub> ] w chloroformie i alkoholu metylowym . . . . .	25
2.1. Plan pracy doświadczalnej . . . . .	15	2.3.1.2.1. Omówienie wyników . . . . .	23
2.2. Pierwsza część pracy doświadczalnej . . . . .	15	2.3.1.3. Pomiary absorpcji światła wodnych roztworów chlorokompleksów i czterochlorogalanu trójfenylotetrazoliowych zawierających podstawniki w pierścieniach benzenowych . . . . .	28
2.2.1. Otrzymywanie soli jonu 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego z jonami chlorokompleksowymi galu, indu, talu, cynku, złota i platyny . . . . .	15	2.3.1.3.1. Omówienie wyników . . . . .	28
2.2.1.1. Odczynniki . . . . .	15	2.3.1.4. Pomiary absorpcji światła roztworów benzenowych chlorokompleksów i czterochlorogalanów trójfenylotetrazoliowych zawierających podstawniki w pierścieniach benzenowych . . . . .	38
2.2.1.2. Postępowanie . . . . .	17	2.3.1.4.1. Omówienie wyników . . . . .	38
2.2.1.3. Otrzymywanie czterochlorogalanu 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego . . . . .	17	2.3.1.5. Próby zastosowania fenylformazanów do fotometrycznego oznaczania galu . . . . .	44
2.2.1.4. Otrzymywanie chlorokompleksowych związków In, Tl, Zn, Au i Pt 2,3,5-trójfenylotetrazoliowych . . . . .	17	2.3.1.5.1. Omówienie wyników . . . . .	46
2.2.2. Otrzymywanie czterochlorogalanów 2,3,5-trójfenylotetrazoliowych zawierających w pierścieniu benzenowym podstawniki -CH <sub>3</sub> , -NO <sub>2</sub> , -Cl i -OCH <sub>3</sub> . . . . .	20	2.4. Trzecia część pracy doświadczalnej . . . . .	48
2.2.2.1. Odczynniki . . . . .	20	2.4.1. Badania spektrofotometryczne otrzymanych związków w podczerwieni . . . . .	48
2.2.2.2. Postępowanie . . . . .	20		
2.2.3. Termostabilność czterochlorogalanu 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego . . . . .	21		
2.2.4. Wpływ rozpuszczalnika na ciężar suszonego w 105°C osadu czterochlorogalanu 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego . . . . .	22		
2.2.5. Oznaczanie rozpuszczalności otrzymanych związków tetrazoliowych w benzenie, w temp. 20°C . . . . .	22		
2.2.6. Omówienie wyników I części pracy doświadczalnej . . . . .	23		

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 80



TADEUSZ PUKAS

P.3345/63

**STUDIA NAD ZWIĄZKAMI CHLOROKOMPLEKSOWYCH  
JONÓW GALU I INNYCH METALI  
Z JONAMI TRÓJFENYLOTETRAZOLIOWYMI**

PRACA HABILITACYJNA Nr 26

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 15. III. 1963 r.

---

GLIWICE 1963



REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH  
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

*Fryderyk Staub*

p. 7. 240/63

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej  
Gliwice, ul. Konarskiego 23

---

Nakład 200+45 egz.	Objętość ark. wyd. 3.5; ark. druk. 5%.
	Papier offsetowy kl. V, 70x100, 70 g
Oddano do składania 3. IV. 1963 r.	Podpisano do druku 29. IV. 1963 r.
	Druk ukończono 3. V. 1963 r.
Zam. 503	8. IV. 1963 r. D-21
	Cena zł 4,40

---

Zakład Graficzny Politechniki Śląskiej w Gliwicach

OD AUTORA

Szczerze dziękuję Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego, Senatowi Politechniki Śląskiej i Radzie Wydziału Chemicznego za udzielenie mi stypendium naukowego oraz za okazaną życzliwość.

Dziękuję bardzo Pani Prof. dr Czesławie Troszkiewicz i Panu Dr Stefanowi Goszczyńskiemu za dostarczenie wszystkich odczynników organicznych użytych w tej pracy badawczej.

Panu Prof. dr Tadeuszowi Urbańskiemu składam serdeczne podziękowanie za umożliwienie wykonywania pomiarów na spektrofotometrze Zakładu Syntezy Organicznej Polskiej Akademii Nauk. Panu Doc. dr Zygmuntowi Ecksteinowi za cenne dyskusje i wskazówki w zakresie badań w podczerwieni. Panu Mgr Przemysławowi Gluzińskiemu za pomoc przy wykonywaniu widm. Dziękuję też bardzo Panu Prof. dr Jerzemu Suszce za zezwolenie wykonania pomiarów na spektrofotometrze Zakładu Syntezy Chemicznej Organicznej Uniwersytetu Poznańskiego oraz Panu Dr Józefowi Żarnowskiemu za pomoc przy wykonywaniu widm.

# 1. CZĘŚĆ OGÓLNA

## 1.1. Wprowadzenie

## 1.2. Formazany i sole tetrazoliowe

# 1. CZĘŚĆ OGÓLNA

## 1.1. Wprowadzenie

Do niedawna gal zaliczano do pierwiastków rzadkich, lecz okazało się, że jest on tylko bardzo rozproszony w litosferze. Uważano nawet, że gal nie posiada własnych minerałów. Dopiero w 1958 r. został odkryty jego pierwszy samodzielny minerał [1, 4], o wzorze  $CuGaS_2$ , krystalizujący w układzie tetragonalnym, któremu dano nazwę galilit i umieszczono w systematyce minerałów pomiędzy chalkopirytem a stannitem. W ostatnich latach gal przestał więc być rzadkością laboratoryjną, jego niezwykle własności chemiczne i fizyczne [2, 3, 4, 5, 6, 7] zwróciły uwagę badaczy tak w zakresie analizy chemicznej i fizykochemicznej, metod otrzymywania, ekstrakcji, jak i zastosowania w praktyce [3]. Gal na trzecim stopniu utlenienia tworzy kompleksy o liczbach koordynacji 4, 5 i 6.

Z chlorowcowych związków galu najczęściej spotyka się trójchlorek i jon kompleksowy  $[GaCl_4]^-$  [7]. Znane są też fluorkompleksowe jony  $[GaF_4]^-$  i  $[GaF_5]^{2-}$  [8]. Halogenki galu łatwo kompleksują się [9] z amoniakiem [10], trój-metyloaminą [11], pirydyną [12], piperydyną [13], chlorkiem acetylu [14], o-fenantroliną [15], z glikokolem [16].

Szereg odczynników organicznych znalazło zastosowanie do wykrywania [17], oznaczania, względnie ekstrakcji galu.

Do wagowego oznaczania galu najczęściej używanym odczynnikiem jest 8-hydroksychinolina i jej chlorowco pochodne [18] a także mocznik, tanina [19], kupferon [20], kwas kamforowy [21], dwu-antypiryno-propylo-metan [22].

Do objętościowego oznaczania galu stosowany jest kwas etyleno dwu-amino-cztero-octowy lub jego sól sodowa [23, 24] oraz kwas 7-(1-naftyloazo)-8-hydroksychinolino-5-sulfonowy [37].

W metodach kolorymetrycznych, fotometrycznych i spektrofotometrycznych mają zastosowanie chinalizaryna [25], rodamina B [26, 27], butylorodamina B [28], aluminon [29], dwubromo-8-hydroksychinolina [30, 31], galion [32, 33, 34], kwercetyna [35], oranż ksylenowy [36], o,o'-dwu-hydroksyazoben-

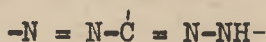
zen [38], sulfonazo i jego dwubromo i dwumetylo pochodne [39], zieleń malachitowa [40]. Nadto do ekstrakcji galu zastosowano acetylo-aceton [41], dwu-etylo-dwu-tiokarbaminian [42, 43], octan butylu [44,45], fiolet metylowy [46], którego związek chlorogalowy daje się ekstrahować chloroformem oraz chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy, którego połączenie z chlorkiem galowym rozpuszcza się w benzenie [47,48]. Odstatnio wymieniony odczynnik reaguje z wieloma chlorkami metali.

## 1.2. Formazany i sole tetrazoliowe [49, 50, 51, 52,53]

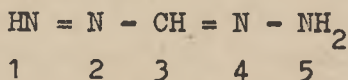
Sole tetrazoliowe są produktami utlenienia formazanów w kwaśnym ośrodku [50,52,53], dlatego te dwie klasy związków zwykle omawiane są wspólnie, mimo że strukturalnie różnią się od siebie [49,50].

### 1.2.1. F o r m a z a n y

Formazany są to związki zawierające charakterystyczne ugrupowanie atomów:



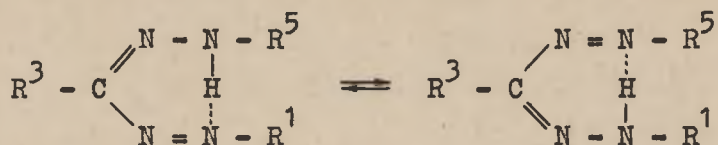
Otrzymuje się je na przykład przez sprzęganie hydrazonów aldehydów z solami dwuazoniowymi. Budowę ich po raz pierwszy wyjaśnili Bamberger [54] i Pechmann [51] i nazwali je związkami formazyłowymi. Wg współczesnej nomenklatury [49] formazanem nazywa się też hipotetyczny związek



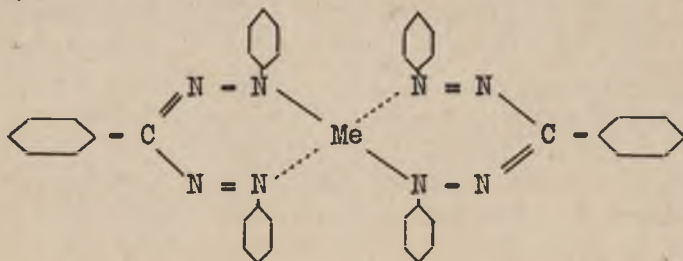
Formazany odznaczają się na ogół czerwonym, rzadko niebieskim lub czarnym zabarwieniem, łatwością krystalizowania do brą rozpuszczalnością w organicznych rozpuszczalnikach, a bardzo trudną w wodzie. Są to związki rozkładające się pod wpływem światła, rzadko są używane w praktyce jako barwiki. Formazany posiadają zdolności kompleksujące [55,56,57,58, 59,78].



Stwierdzono u formazanów [53] dwie odmiany rezonansowe z chelatującym mostkiem wodorowym



Wizinger i Biro [55] zastosowali trójfenylo formazan do oznaczania miedzi. Podobne kompleksy tworzy też jon  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Co}^{2+}$

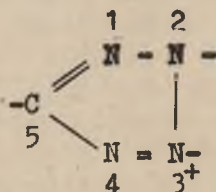


N, N'-dwi-(2-oksy-5-sulfofenylo)-C-cyjano formazan jest odczynnikiem do fotometrycznego oznaczania galu [60].

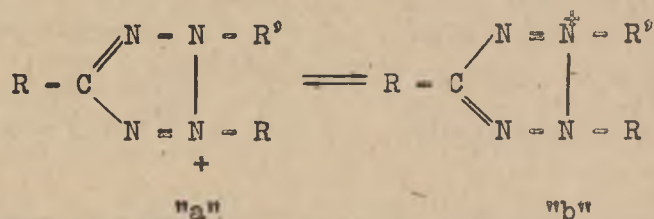
W I części doświadczalnej niniejszej pracy wykonano próby zastosowania dwu i trójfenylo-formazanów do fotometrycznego oznaczania galu.

### 1.2.2. Sole tetrazoliowe

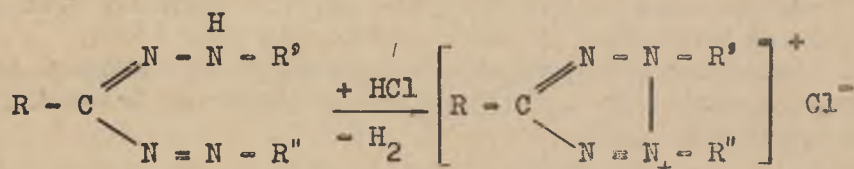
Sole tetrazoliowe zawierają pierścień z jednym atomem węgla i czterema atomami azotu, z których jeden jest czwartorzędowy:



Wg współczesnej teorii mezomerii jon tetrazoliowy posiada dwie graniczne formy rezonansowe "a" i "b" [49]



Sole tetrazoliowe powstają przez utlenianie formazanów. Np. formazan utleniany azotynem izoamylowym w chloroformie w obecności chlorowodoru tworzy odpowiedni chlorek tetrazoliowy [52]. Również chlorki tetrazoliowe można otrzymać przez utlenianie formazanów nadtlenkiem wodoru w obecności katalizatora  $\text{V}_2\text{O}_5$  i kwasu solnego [50], bardzo dobrym utleniaczem stosowanym do utleniania formazanów jest octan ołowiu  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  [53]. Reakcja przebiega wg następującego schematu:



Odwrotnie sól tetrazoliowa zredukowana przechodzi w odpowiedni barwny formazan. Reakcja redukcji soli tetrazoliowych znalazła praktyczne zastosowanie do oznaczania cukrów [61,62]. Stwierdzono, że chlorki tetrazoliowe reagują z chlorokompleksowymi kwasami rtęci i platyny [63].

Najczęściej spotykanym odczynnikiem jest chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy, otrzymany przez utlenienie 1,3,5-trójfenyloformazanu. Stosuje się go w badaniach biologicznych, np. jako wskaźnik siły kiełkowania nasion zbóż [49,50].

Jak już wspomniano, chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy reaguje w silnie kwaśnym roztworze HCl (ok. 6 M), z chlorkami metali zdolnymi do tworzenia chlorokompleksowych kwasów. Strącają się kolorowe krystaliczne osady. Stwierdzono [48], że tylko czterochlorogalan i czterochlorotalan dają się ekstrahować benzenem. Tę właściwość związku galowego autor

niniejszej pracy wykorzystał przy opracowywaniu spektrofotometrycznej metody oznaczania galu [48] obok jonów glinu, indy, talu (po zredukowaniu talu do I stopnia), cynku i żelaza.

W celu bliższego poznania związków tetrazoliowych chloro-kompleksowych kwasów niektórych metali, a przede wszystkim metali III grupy głównej układu okresowego, postanowiono przeprowadzić nad nimi bardziej szczegółowe badania.

W części doświadczalnej podano więc wyniki badań nie opisanych dotąd, za wyjątkiem soli chloroplatynowej, związków tetrazoliowych kwasów czterochlorogalowego, czterochloroindowego, czterochlorotalowego, czterochlorocynkowego, czterochlorozłotowego i sześciochloroplatynowego. Szczególną uwagę zwrócono na związki galu badając czterochlorogalany trój-fenylotetrazoliowe zawierające w pierścieniach fenylowych różne podstawniki. Spodziewano się bowiem korzystnego ich wpływu na molowe współczynniki absorpcji światła oraz na rozpuszczalność otrzymanych związków w benzenie, a dane te ważne są tak dla opracowywania metod analitycznych jak i ekstrakcji galu.

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.2. Pierwsza część pracy doświadczalnej

- 2.2.1. Otrzymywanie soli jomu 2, 3, 5-trójfenyLOTetrazoliowego z jonami chlorokompleksowymi galu, indu, talu, cynku, złota i platyny
- 2.2.2. Otrzymywanie czterochlorogalanów 2,3,5-trójfenyLOTetrazoliowych zawierających w pierścieniu fenyLOWYM podstawniki  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  i  $\text{Cl}$ .

### 2.3. Druga część pracy doświadczalnej

- 2.3.1. Badania spektrofotometryczne otrzymanych związków w zakresie nadfioletu i światła widzialnego

### 2.4. Trzecia część pracy doświadczalnej

- 2.4.1. Badania spektrofotometryczne otrzymanych związków tetrazoliowych, w zakresie podczerwieni

## 2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 2.1. Plan pracy doświadczalnej

Całość planu pracy doświadczalnej podzielono na trzy części.

W pierwszej części postanowiono otrzymać związki trójfenylotetrazoliowe chlorokompleksowych kwasów galowego, indowego, talowego i innych metali. Następnie zwrócić w badaniach szczególną uwagę na związki trójfenylotetrazoliowe kwasu chlorogalowego, zawierające podstawniki  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  i  $\text{Cl}$  w pierścieniach benzenowych. Przeprowadzić oznaczenia analityczne, oznaczenia strat na ciężarze podczas ogrzewania otrzymanych związków, temperatury topnienia i rozpuszczalności w benzenie.

W drugiej części pracy przewidziano badania spektrofotometryczne roztworów otrzymanych związków w nadfiolecie i w zakresie widma widzialnego.

W trzeciej części natomiast zaplanowano badania spektrofotometryczne w podczerwieni.

### 2.2. Pierwsza część pracy doświadczalnej

2.2.1. Otrzymywanie soli jonu 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego z jonami chlorokompleksowymi galu, indu, talu, cynku, złota i platyny.

#### 2.2.1.1. Odczynniki

1. Roztwór galu w 6 M kwasie solnym. Do sporządzenia tego roztworu użyto metaliczny gal, który otrzymano z ch.cz.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . W tym celu stapiano w srebrnym tyglu  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  z ch.cz.  $\text{NaOH}$  w stosunku wagowym 1:10.

Otrzymany galan sodowy rozcieńczano wodą destylowaną i poddano elektrolizie stosując elektrodę platynową siatkową obrotową i optymalne warunki tj.  $70^\circ$  napięcie około 7 V. Anodową gęstość prądu około  $0,10 \text{ A/cm}^2$  i katodową gęstość prądu około  $0,40 \text{ A/cm}^2$ .

Otrzymany metaliczny płynny gal płukano gorącą wodą destylowaną usuwając metaliczny sól, przemywano rozcieńczonym kwasem azotowym, następnie solnym i w końcu znów wodą [4,64,65]. Wyszuszony gal odważono, rozтворzono w stężonym kwasie solnym ogrzewając do temp. około  $50^\circ$ , następnie sporządzono wyjściowy roztwór zawierający 2,9578 g Ga w 100 ml 6 M HCl.

2. Roztwór indu w 6 M HCl. Ch.cz.  $\text{In}_2\text{O}_3$  rozтворzono w stężonym kwasie solnym i sporządzono wyjściowy roztwór zawierający 2,2952 g In w 100 ml 6 M HCl.

3. Roztwór talu w 6 M HCl. Ch.cz. azotan talawy utleniono mieszaniną kwasu solnego z azotowym, odparowano, rozpuszczono w 6 M HCl zachowując stężenie 2,0434 g Tl w 100 ml roztworu.

4. Roztwór cynku w 6 M HCl. Ch.cz. cynk rozтворzono w kwasie solnym i sporządzono roztwór zawierający 1,3074 g Zn w 100 ml 6 M HCl.

5. Roztwór złota w 6 M HCl. Ch.cz. złoto rozтворzono w wodzie królewskiej, odparowano 2-krotnie ze stężonym kwasem solnym pod zmniejszonym ciśnieniem, następnie sporządzono roztwór zawierający 1,9720 g Au w 100 ml 6 M HCl [66].

6. Roztwór platyny w 6 M HCl. Ch.cz. platynę w formie folii rozтворzono w wodzie królewskiej, dalej postępowano jak przy sporządzaniu roztworu Au. Sporządzono roztwór zawierający 1,9523 g Pt w 100 ml 6 M HCl.

7. Roztwór chlorku 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowego.

a) 67 g ch.cz. chlorku 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowego (nazywany dalej [TPT] Cl)  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$  rozpuszczono w 1000 ml destylowanej wody.

b) Sporządzono nasycony roztwór [TPT] Cl w 6 M kwasie solnym.

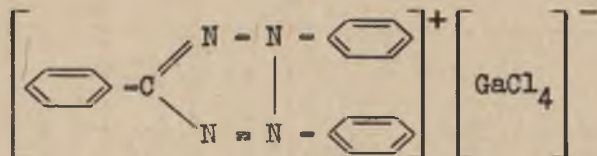
8. Stężony kwas solny cz.d.a., kwas solny 6 M i kwas solny 5 M.

### 2.2.1.2. Postępowanie

50 ml roztworu wodnego [TPT]Cl (a) zmieszano z 50 ml stężonego kwasu solnego, następnie wiano małymi dawkami 50 ml wyjściowego roztworu metalu w 6 M HCl. Proces strącania kolorowych krystalicznych osadów prowadzono w temperaturze około 20°, mieszając reagujące roztwory. Po częściowym zdekantowaniu osady odwirowywano, przemywano 5 M roztworem HCl, znów odwirowywano, suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad stałym NaOH. Następnie otrzymane związki badano, oznaczając skład procentowy, temperaturę topnienia, rozpuszczalność i inne cechy gatunkowe. Wyniki podano w tablicach 1 i 2.

### 2.2.1.3. Otrzymywanie czterochlorogalanu 2,3,5-trójfenylo- lotetrazoliowego

Czterochlorogalan 2,3,5-trójfenylo-  
lotetrazoliowy otrzymano opisaną metodą. W pierwszej chwili strącał się biały puszystokrystaliczny osad, który po przemyciu, odwirowaniu i wysuszeniu przybrał barwę kremową. Stwierdzono, że blaszkowate kryształy tego związku są łatwo rozpuszczalne w wodzie i rozcieńczonym kwasie solnym. Oznaczona rozpuszczalność [TPT] [GaCl<sub>4</sub>] w benzenie w temperaturze 20° wynosi 0,410 g w litrze (Tablica 1). Temperatura topnienia tego związku waha się w granicach 141,5° do 143,5° (Tablica 1). Ustalony wzór cząsteczkowy metodą Joba (opis postępowania wg metody Joba umieszczono w części badań spektrofotometrycznych przytoczonej pracy na str. 24) i drogą analizy chemicznej, przedstawia się następująco:



a wzór sumaryczny [C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N<sub>4</sub>] [GaCl<sub>4</sub>], skrót [TPT] [GaCl<sub>4</sub>]

Skład procentowy [TPT] [GaCl<sub>4</sub>]:

	% Ga	% N	% Cl
obliczony	13,65	10,96	27,76
oznaczony	13,43	10,92	27,43

Zestawienie wyników analizy  
i niektórych własności fizykochemicznych soli chlorokompleksowych  
jonów Ga, In, Tl, Zn, Au i Pt z jonami 2,3,5-trójfenylotetrazoliowymi

Lp.	Nazwa	Wzór chem. i ciężar cząstecz. obliczony	% N		barwa i forma	Temperat. topnienia <sup>xx)</sup> °C	Rozpuszczalność w C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> temp. 20°C g. l <sup>-1</sup>
			oblicz.	znalez.			
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Czterochlorogalan 2,3,5-trójfenylo- tetrazoliowy	[C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> ][GaCl <sub>4</sub> ] 510,89	10,96	10,92	kremowa kryształ. blaszk.	141,5-143,5	0,410
2	Czterochloroindzian [2,3,5-TPT]x	[C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> ][InCl <sub>4</sub> ] 555,93	10,08	10,12	jasno- żółta kryształ.	213-214,5	-
3	Czterochlorotytan [2,3,5-TPT]	[C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> ][TiCl <sub>4</sub> ] 645,56	8,68	8,80	śniežno- biała kryształ.	150-151	0,120
4	Czterochloroortmian [2,3,5-TPT]	[C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ] 809,89	13,91	14,01	żółta kryształ.	252,254	-
5	Czterochloroortmian [2,3,5-TPT]	[C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> ][AuCl <sub>4</sub> ] 638,37	8,77	8,74	żółto- czerwona kryształ.	180-182	-
6	Sześciochloroplatynian [2,3,5-TPT]	[C <sub>19</sub> H <sub>15</sub> N <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] 1006,66	11,13	10,96	poszarza- ława kryształ.	217-218,5	-

x) [TPT]<sup>+</sup> - jon trójfenylotetrazoliowy

xx) temp.top. niekryształowa



Tablica 2

Zestawienie wyników analizy  
niektórych własności fizykochemicznych esterohlorogalanów  
trójfenylotetrazoliowych zawierających podstawniki w pierścieniach benzenowych

Lp.	Nazwa <sup>x)</sup> esterohlorogalan	Y = 6 r	Ciężar cząst. obrot.	N	Temp. topnienia °C	100% C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O 0,1	Barwa i forma
1	2,3,5-trójfenylo tetrazoliowy ... I'		510,89	10,86	10,82	0,410	kremowa kryształ. białozk.
2	2,3-dwufenylo-5- (4'-metylofenylo)- tetrazoliowy... II'		524,92	10,87	10,65	0,106	jasno- żółta kryst.
3	2-(4'-chlorofenylo)-3, 5-dwufenylo tetrazo- liowy ... III'		545,34	10,27	10,37	1,880	śnieżno- biała puszysta kryst.
4	2-(3'-nitrofenylo)- 3,5-dwufenylo- tetrazoliowy ... IV'		555,89	12,40	12,69	0,220	jasno- kremowa kryst.
5	2,3-dwufenylo-5- (4'-metoksyfenylo)- tetrazoliowy ... V'		540,92	10,36	10,60	0,101	cytryn. żółta kryst.
6	2-(4'-chlorofenylo)- 3-fenylo-5-(4'-metoksy- fenylo)-tetrazoliowy.VI'		575,37	9,74	10,08	0,272	jasnawo- żółta kryst.
7	2-(3'-nitrofenylo)-3-fe- nylo-5-(4'-metoksyfeny- lo)-tetrazoliowy... VII'		585,92	11,95	12,00	0,100	pomarań- cowa kryst.

x) Liczby rzymskie oznaczają związki omawiane w tekście.

#### 2.2.1.4. Otrzymywanie chlorokompleksowych związków In, Tl, Zn, Au i Pt 2,3,5-trójfenylotetrazoliowych

Analogiczne związki indu, talu, cynku, złota i platyny otrzymywano postępując zgodnie z podanym przepisem, a wyniki i zbadane własności fizykochemiczne zestawiono w tabelicy 1.

#### 2.2.2. Otrzymywanie czterochlorogalanów 2,3,5-trójfenylotetrazoliowych zawierających w pierścieniu benzenowym podstawniki $-\text{CH}_3$ , $-\text{NO}_2$ , $-\text{Cl}$ , $-\text{OCH}_3$

##### 2.2.2.1. Odczynniki

1. Roztwór galu w 6 M kwasie solnym, zawierający 6,9720 g Ga w 1000 ml roztworu.

2. Chlorek 2,3-dwufenylo-5-(4'-metylofenylo)-tetrazoliowy  $[\text{CH}_3\cdot\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4]\text{Cl}$ . (II). Roztwór wodny 0,2 M.

3. Chlorek 2-(4'-chlorofenylo)-3,5-dwufenylo-tetrazoliowy  $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{Cl}]\text{Cl}$ . (III). Roztwór wodny 0,2 M.

4. Chlorek 2-(3'-nitrofenylo)-3,5-dwufenylo-tetrazoliowy  $[\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4\cdot\text{NO}_2]\text{Cl}$ . (IV). Roztwór wodny 0,2 M.

5. Chlorek 2,3-dwufenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowy  $[\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_4]\text{Cl}$  (V) Roztwór wodny 0,2 M.

6. Chlorek 2-(4'-chlorofenylo)-3-fenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowy  $[\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Cl}]\text{Cl}$  (VI) Roztwór wodny 0,2 M.

7. Chlorek 2-(3'-nitrofenylo)-3-fenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowy  $[\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_4\cdot\text{NO}_2]\text{Cl}$ . (VII). Roztwór wodny 0,2 M.

8. Stężony kwas solny cz.d.a., kwasy solne 6 M i 5 M.

##### 2.2.2.2. Postępowanie

50 ml 0,2 M wodnego roztworu odpowiedniego chlorku tetrazoliowego zmieszano z 50 ml stężonego kwasu solnego cz.d.a., następnie wlewano małymi dawkami po 1 ml około 50 ml roztworu Ga w 6 M kwasie solnym. Strącanie kolorowych krystalicznych osadów prowadzono w temp. około 20° mieszając reagujące roztwory. Kryształy odwirowywano, przemywano 5 M roztworem HCl, suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad stałym NaOH.

Otrzymane związki badano, oznaczając skład procentowy, temperaturę topnienia, rozpuszczalność, absorpcję światła ich roztworów wodnych i benzenowych.

Wyniki zestawiono w tablicach 2,9,10,11 i 13.

### 2.2.3. Termostabilność czterochlorogalanu 2,3,5-trójfenyloitetrazoliowego

W trzech naczyniach wagowych odważono z dokładnością do  $10^{-4}$  g 0,1 g [TPT] GaCl<sub>4</sub>, wysuszonego pod zmniejszonym ciśnieniem nad stałym NaOH. Odważone próbki ogrzewano w suszarce elektrycznej przez 5 h, do stałej wagi w danej temperaturze, zaczynając od 40°, kończąc w 150°. Przykładowe zestawienie wyników podano w tablicy 3.

Tablica 3

Termostabilność [TPT] [GaCl<sub>4</sub>] w zakresie temperatur od 40° do 150°  
Masa próbki [TPT] [GaCl<sub>4</sub>] = 0,1002 g

Lp.	Temp. °C	Naczynko wag. z próbką przed ogrzaniem g	Nacz. wag. z próbką po 5 h ogrzew.do stałego cięż. g	Różnica g	Strata ciężaru w %
1	40	11,1298	11,1296	0,0002	0,2
2	60	11,1296	11,1296	0,0000	0,0
3	80	11,1296	11,1294	0,0002	0,2
4	100	11,1294	11,1292	0,0002	0,2
5	120	11,1292	11,1289	0,0003	0,3
6	140	11,1289	11,1289	0,0000	0,0
7	150	11,1289	11,1281	0,0008	0,8

Z danych zestawionych w tablicy 3 wynika, że czterochlorogalan [2,3,5-TPT] jest związkiem trwałym, ogrzewany do temperatury 120° traci na ciężarze około 0,9%, natomiast ogrzewany przez 5 h od temp. 120° do 140° nie zmienia swego ciężaru. Dopiero w zakresie od 140° do 150° straty na ciężarze wynoszą około 0,8%.

2.2.4. Wpływ rozpuszczalnika na ciężar suszonego w 105° osadu czterochlorogalanu 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowego

Do trzech naczynek wagowych odważono na wadze analitycznej 50 mg [TPT] [GaCl<sub>4</sub>] ogrzewanego przed ważeniem do 105°, wlewano następnie do każdej próbki po 5 ml odpowiedniego rozpuszczalnika, odparowywano na łaźni wodnej, suszono w temp. 105° do stałego ciężaru. Użyto 4 chem. czyste rozpuszczalniki - wodę, alkohol etylowy, eter etylowy i benzen. Dane z pomiarów zestawiono w tablicy 4, z których wynika, że wpływ rozpuszczalników na [TPT][GaCl<sub>4</sub>], po odparowaniu i wysuszeniu kryształów [TPT] [GaCl<sub>4</sub>] do 105° jest minimalny.

Tablica 4

Wpływ rozpuszczalnika na [TPT] [GaCl<sub>4</sub>]  
[TPT] [GaCl<sub>4</sub>] suszono w temp. 105°

Lp.	Rozpuszczalnik	Naczynko wag. z [TPT] [GaCl <sub>4</sub> ] bez rozpuszcz. suszone w 105° g	Naczynko wag. z [TPT] [GaCl <sub>4</sub> ] po odparowaniu rozpuszczalnika i suszone w 105° g	Różnica g
1	Woda	11,8263	11,8261	-0,0002
2	Alk. etylowy	13,4078	13,4081	+0,0003
3	Eter etylowy	11,0914	11,0944	0,0000
4	Benzen	10,8528	10,8529	+0,0001

2.2.5. Oznaczanie rozpuszczalności otrzymanych związków tetrazoliowych w benzenie, w temp. 20°

Sporządzano nasycone roztwory otrzymanych związków tetrazoliowych. W tym celu do 25 ml cylinderków z doszlifowanym korkiem wsypywano 0,1 g odpowiedniego związku, wlewano 25 ml ch.cz. benzenu, wstrząsano przez 1 h w temp. 20°. Po 12 godzinach sklarowane roztwory, będące w równowadze z fazą stałą, odmierzano po 5 ml do odważonych naczynek wagowych, od-

parowywano na łaźni wodnej i suszono w 105° do stałego ciężaru.. Wyniki zestawiono w tablicach 1 i 2, kolumna 8.

#### 2.2.6. Omówienie wyników I części pracy doświadczalnej

Analiza chemiczna czterochlorogalanu 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowego oraz pomiary wg metody Joba (podane w części badań spektrofotometrycznych niniejszej pracy) pozwoliły ustalić wzór cząsteczkowy tego związku, który przedstawiono na str.17. Wyniki oznaczeń azotu w następnych związkach tetrazoliowych zestawionych w tablicach 1 i 2 potwierdzają podane wzory cząsteczkowe.

Czterochlorogalan 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowy wykazuje minimalne straty przy ogrzewaniu go do temp. 120°. Wpływ rozpuszczalników na suszony osad w temp. 105° praktycznie jest znikomy, pozwoliło to więc na oznaczanie rozpuszczalności otrzymanych związków w benzenie przez odparowanie nasyconego roztworu.

Zestawione w tablicy 1 wyniki badań soli 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowych kwasów chlorogalowego, chloroindowego, chlorotalowego, chlorocynkowego, chlorozłotowego i chloroplatynowego, a więc o tym samym kationie tetrazoliowym, a różnym chlorokompleksowym anionie, wykazują różnice w barwie kryształów (kolumna 6) oraz w temperaturach topnienia. Najwyższą temperaturę topnienia posiada sól chlorocynkowa, a najniższą sól chlorogalowa. Najwyższą rozpuszczalność w temp. 20° w benzenie posiada sól chlorogalowa, niższą chlorotalowa, a pozostałe praktycznie są nierozpuszczalne.

Zestawione w tablicy 2 wyniki badań soli o tym samym anionie kwasu czterochlorogalowego a o różnych kationach tetrazoliowych posiadających podstawniki w pierścieniach benzenowych wykazują różnice: Najgłębszą barwę, pomarańczową, posiada związek VII' zawierający grupy CH<sub>3</sub>O- i NO<sub>2</sub>. Najniższą temperaturę topnienia posiada związek VI' zawierający grupy CH<sub>3</sub>O i Cl, a najwyższą związek VII'. Wszystkie związki są rozpuszczalne w benzenie. Najwyższą rozpuszczalność w benzenie w temp. 20° posiada związek III' zawierający rodnik -Cl.

## 2.3. DRUGA CZĘŚĆ PRACY DOSWIADCZALNEJ

2.3.1. Badania spektrofotometryczne otrzymanych związków w zakresie nadfioletu i światła widzialnego

2.3.1.1. Ustalenie składu czterochlorogalanu 2,3,5-TPT metodą Joba [67,68]

2.3.1.1.1. Odczynniki

- 1) Roztwór  $7,9 \cdot 10^{-5}$  M chlorku galowego w 6 M kwasie solnym.
- 2) Roztwór  $7,9 \cdot 10^{-5}$  M chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego w 6 M kwasie solnym.
- 3) Benzen ch.cz.

Pomiary fotometryczne dokonywano na spektrofotometrze "Unicam" SP 500 używając kiuwet kwarcowych 1 centymetrowych.

2.3.1.1.2. Postępowanie

Do cylinderków ze szlifowanymi korkami o objętości 50 ml odmierzano 0, 2, 4, 6 ... 20 ml,  $7,9 \cdot 10^{-5}$  M roztworu  $\text{GaCl}_3$  w 6 M HCl, uzupełniano do 20 ml izomolarnym roztworem  $[\text{TPT}]\text{Cl}$  w 6 M kwasie solnym - mieszano, ekstrahowano 20 ml ch.cz. benzenu nasyconego chlorkiem 2,3,5-TPT wstrząsając przez 30 sekund. Mierzono absorpcję światła ekstraktu benzenowego w nadfiolecie przy długości fali  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$ . Optymalne warunki pomiaru ustalono w poprzedniej pracy [47,48]. Wyniki pomiarów zestawiono w tabelicy 5, a wykres przedstawiono na rysunku 1.

Z pozycji 6 w tabelicy 5 oraz z wykresu na rys.1 wynika, że maksimum absorpcji światła wypada przy równych objętościach izomolarnych roztworów chlorku galowego w 6 M HCl i chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego w 6 M HCl.

Tablica 5

Zależność absorpcji światła przy  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$   
 ekstraktów benzenowych z izomolarnych roztworów  
 $\text{GaCl}_3$  i  $[\text{TPT}]\text{Cl}$  (wg metody Joba)  
 Kiuwety kwarcowe,  $l = 1 \text{ cm}$

Ip.	$C = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ M.l}^{-1}$		$\lambda = 278 \text{ m}\mu$
	ml roztworu $\text{GaCl}_3$	ml roztworu $[\text{TPT}]\text{Cl}$	$\Lambda$
1	0	20	0,030
2	2	18	0,056
3	4	16	0,080
4	6	14	0,102
5	8	12	0,124
6	10	10	0,152
7	12	8	0,112
8	14	6	0,100
9	16	4	0,075
10	18	2	0,053
11	20	0	0,023

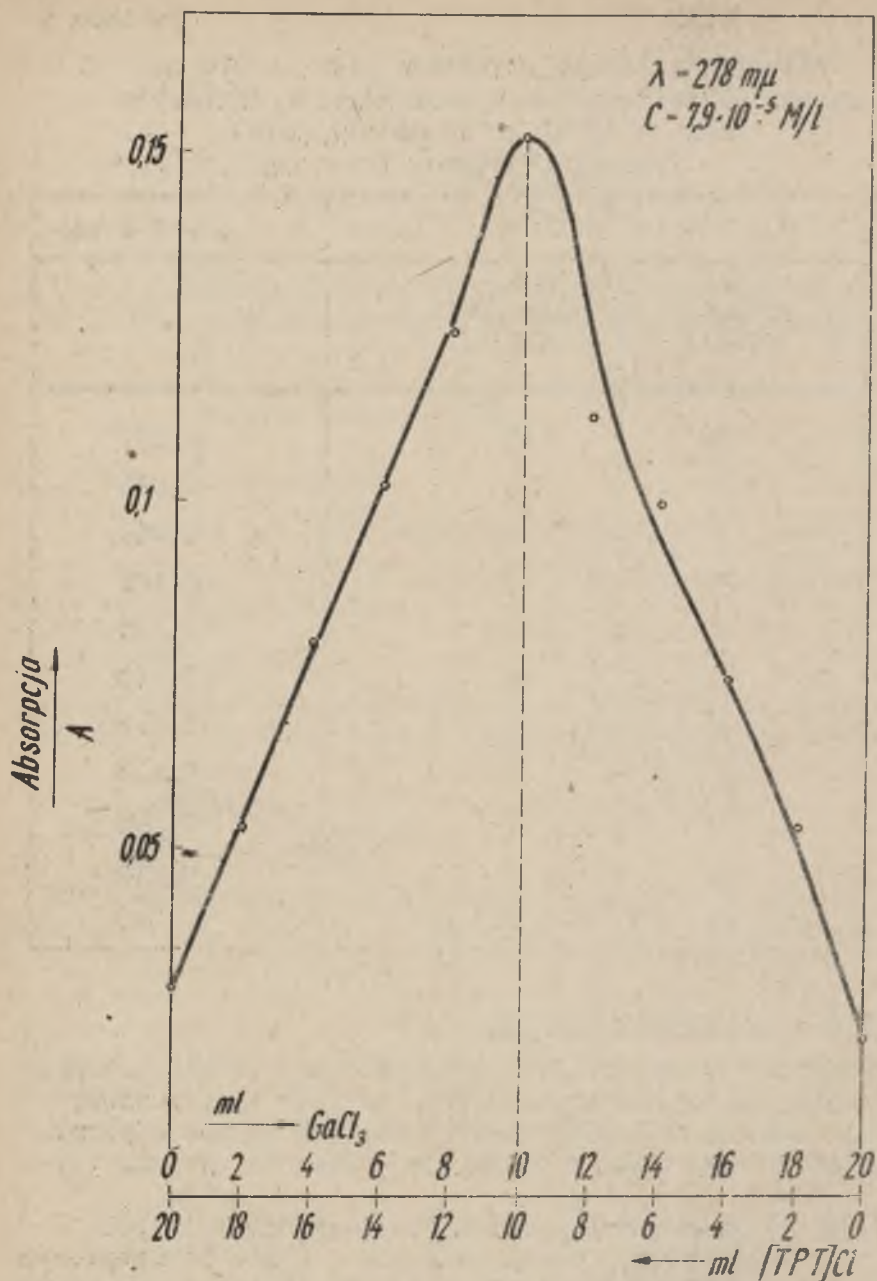
### 2.3.1.1.3. Omówienie wyników

Stwierdzono, że na mol  $\text{GaCl}_3$  przypada mol  $[\text{TPT}]\text{Cl}$ . Można więc przyjąć, zgodnie z metodą Joba, że wzór cząsteczkowy czterochlorogalanu 2,3,5-TPT jest taki, jak podano w pierwszej części doświadczalnej niniejszej pracy na stronie 17.

### 2.3.1.2. Pomiary absorpcji światła roztworów $[\text{TPT}]\text{Cl}$ i $[\text{TPT}]\text{GaCl}_4$ w chloroformie i alkoholu metylowym

Stwierdzono doświadczalnie, że tak chlorek TPT, jak i czterochlorogalan są rozpuszczalne w chloroformie i alkoholu metylowym. Sporządzono roztwory  $2 \cdot 10^{-5}$  molarne i badano zależność absorpcji światła tych roztworów w zakresie od 200 do 320  $\text{m}\mu$ .

Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 6.



Rys. 1. Zależność absorpcji światła od stosunku molowego  $\text{GaCl}_3$ :  $[\text{TPT}]\text{Cl}$ , wg metody Joba

$\lambda = 278 \text{ m}\mu$ ,  $C_{\text{GaCl}_3} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $C_{[\text{TPT}]\text{Cl}} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Kiuweta kwarc., 1 cm



Tablica 6

Zależność absorpcji światła  
 roztworów [TPT]Cl i [TPT][GaCl<sub>4</sub>]  
 w chloroformie i alkoholu metylowym od długości fali świetlnej  
 $C = 2 \cdot 10^{-5} M$

Rozpuszczalnik CHCl <sub>3</sub> C = 2 · 10 <sup>-5</sup> M			Rozpuszczalnik CH <sub>3</sub> ·OH C = 2 · 10 <sup>-5</sup> M		
λ mμ	[TPT]Cl	[TPT][GaCl <sub>4</sub> ]	λ mμ	[TPT]Cl	[TPT][GaCl <sub>4</sub> ]
	A	A		A	A
238	0,360	0,360	210	0,410	-
240	0,415	0,460	212	0,310	-
-	-	-	214	0,260	-
242	0,475	0,520	216	0,215	-
244	0,490	5,540	218	0,200	0,050
246	0,500	0,550	220	0,190	0,090
248	0,500	0,600	222	0,210	0,140
250	0,480	0,600	224	0,235	0,190
252	0,480	0,600	226	0,265	0,235
254	0,460	0,600	228	0,290	0,290
256	0,430	0,595	230	0,350	0,340
258	0,400	0,590	232	0,380	0,390
260	0,375	0,570	234	0,425	0,440
262	0,345	5,550	236	0,480	0,490
264	0,320	0,550	238	0,530	0,540
266	0,290	0,530	240	0,540	0,585
268	0,265	0,520	242	0,560	0,600
270	0,235	0,490	244	0,560	0,600
272	0,210	0,465	246	0,560	0,600
274	0,190	0,420	248	0,560	0,595
276	0,175	0,390	250	0,550	0,580
278	0,160	0,355	252	0,520	0,553
280	0,150	0,335	254	0,500	0,520
282	0,140	0,315	256	0,450	0,480
284	0,130	0,280	258	0,425	0,445
286	0,125	0,240	260	0,390	0,400
288	0,115	0,210	262	0,360	0,385
290	0,105	0,180	266	0,290	0,300
300	0,090	0,135	270	0,235	0,235
320	0,060	0,085	274	0,219	0,220
			278	0,160	0,180
			282	0,135	0,150
			286	0,120	1,130
			290	0,106	0,115
			300	0,090	0,100
			320	0,075	0,075

### 2.3.1.2.1. Omówienie wyników

Maksimum absorpcji światła dla chlorku TPT w chloroformie przypada przy  $\lambda = 246-248 \text{ m}\mu$ , a dla czterochlorogalanu jest przesunięte do  $\lambda = 252-254 \text{ m}\mu$ .

Molarny współczynnik absorpcji dla chlorku [TPT]Cl wynosi 25000, a dla czterochlorogalanu jest wyższy i wynosi 30000. W alkoholu metylowym maksima absorpcji tak dla chlorku, jak i dla czterochlorogalanu TPT są rozmyte i wypadają przy  $\lambda$  od 242 do 248  $\text{m}\mu$ , a wielkość molarnego współczynnika absorpcji kształtuje się podobnie jak w roztworze chloroformowym.

### 2.3.1.3. Pomiary absorpcji światła wodnych roztworów chlorków i czterochlorogalanów trójfenylotetrazoliowych zawierających podstawniki w pierścieniach benzenowych

W celu wykonania pomiarów absorpcji światła w zależności od długości fali świetlnej oraz wyznaczenia molarnych współczynników absorpcji, sporządzono roztwory wodne  $10^{-5} \text{ M}$  chlorków trójfenylotetrazoliowych I, II, III, IV, V, VI, VII, oraz czterochlorogalanów trójfenylotetrazoliowych I', II', III', IV', V', VI', VII'.

Wyniki pomiarów zestawiono w tablicach 7, 8, 9, 10 i 11, a krzywe absorpcji przedstawiono na rysunkach 2, 3, 4 i 5.

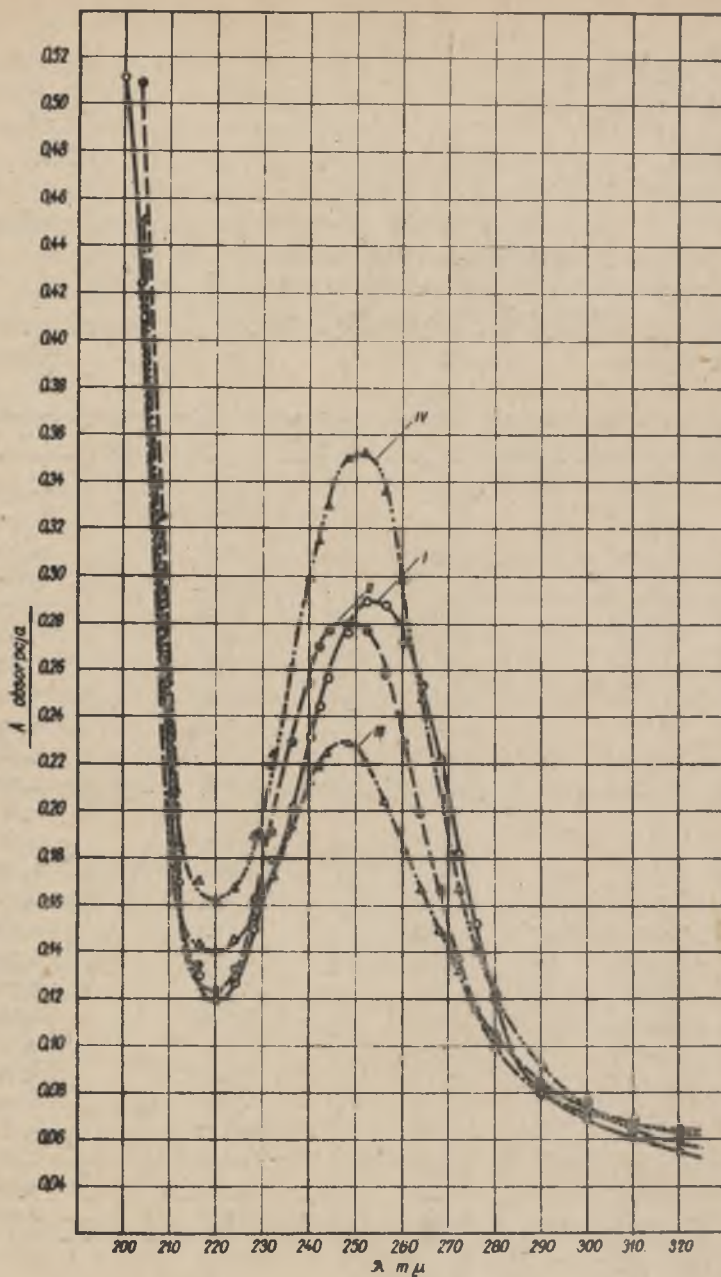
#### 2.3.1.3.1. Omówienie wyników

Z zestawionych wartości pomiarów absorpcji światła w tablicach 7, 8, 9, 10 i 11 i z wykresów krzywych absorpcji światła przedstawionych na rys. 2, 3, 4 i 5 wynika, że roztwory wodne chlorków i czterochlorogalanów trójfenylotetrazoliowych, nie zawierających żadnych podstawników w pierścieniach benzenowych lub zawierających podstawniki  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{Cl}$  - wykazują maksimum absorpcji w zakresie długości fal od 248-252  $\text{m}\mu$ . Wpływ wyżej wymienionych grup oraz jonu  $[\text{GaCl}_4]^-$  jest minimalny na położenie maksimum. Natomiast chlorki i czterochlorogalany posiadające grupę  $\text{CH}_3\text{O}$  wykazują przesunięte maksimum absorpcji w kierunku fal dłuższych, mieszczące się w zakresie długości fal świetlnych od 270 do 276  $\text{m}\mu$ . Zauważono też, że grupa  $\text{NO}_2$  wpływa na zwiększenie molarnego współczynnika absorpcji, tak u związków nie posiadających grupy mekoksylowej jak i u związków posiadających grupę  $\text{CH}_3\text{O}$  w pierścieniu benzenowym.

Tablica 7

Zależność absorpcji światła  
wodnych roztworów chlorków tetrazoliowych I, II, III, IV  
od długości fali świetlnej  $C = 10^{-5} M$

Lp	$\lambda$ = $\mu$	[TPT]Cl	[CH <sub>3</sub> TPT]Cl	[TPTCl]Cl	[TPTNO <sub>2</sub> ]Cl
		I	II	III	IV
		A	A	A	A
1	200	0,513	0,618	0,570	0,535
2	204	0,410	0,510	0,425	0,451
3	208	0,278	0,325	0,262	0,318
4	212	0,169	0,186	0,168	0,211
5	216	0,130	0,134	0,144	0,171
6	220	0,120	0,123	0,141	0,162
7	224	0,127	0,133	0,146	0,168
8	228	0,150	0,162	0,156	0,191
9	232	0,180	0,191	0,174	0,227
10	236	0,207	0,229	0,194	0,262
11	240	0,232	0,255	0,214	0,300
12	242	0,246	0,270	0,220	0,316
13	244	0,258	2,278	0,226	0,331
14	248	0,278	0,280	0,230	0,350
15	252	0,291	0,278	0,222	0,352
16	256	0,288	0,259	0,206	0,338
17	260	0,272	0,230	0,186	0,299
18	264	0,255	0,200	1,168	0,251
19	268	0,223	0,167	0,150	0,206
20	272	0,182	0,138	0,134	0,168
21	276	0,152	0,118	0,118	0,143
22	280	0,121	0,105	0,106	0,122
23	290	0,080	0,084	0,085	0,094
24	300	0,070	0,075	0,074	0,076
25	310	0,062	0,068	0,068	0,068
26	320	0,055	0,063	0,063	0,060

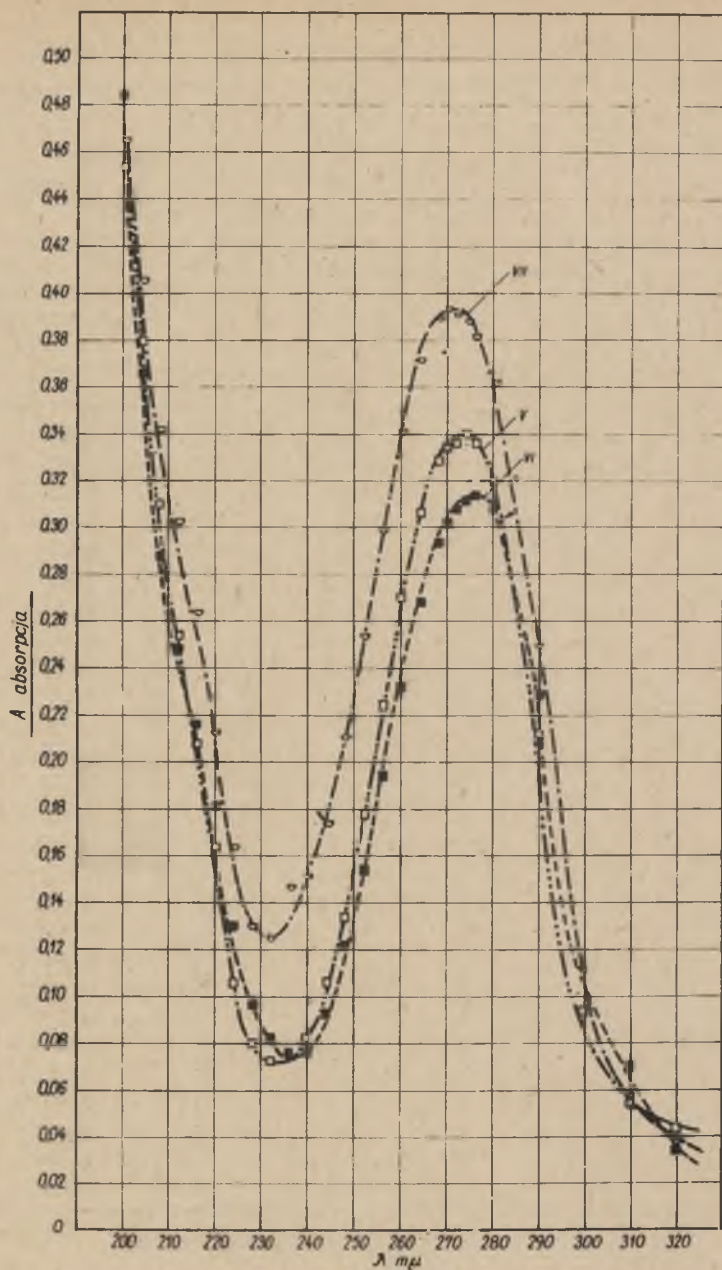


Rys. 2. Zależność absorpcji światła wodnych roztworów chlorków tetrazoliowych I, II, III, IV, o stężeniu  $C = 10^{-5}$  M od długości fali świetlnej  
 I =  $[C_{19}H_{15}N_4]Cl$ , II =  $[C_{20}H_{17}N_4]Cl$ , III =  $[C_{19}H_{14}N_4Cl]Cl$ , IV =  $[C_{19}H_{14}N_5O_2]Cl$

Tablica 8

Zależność absorpcji światła  
wodnych roztworów chlorków tetrazoliowych V, VI, VII  
od długości fali świetlnej  $C = 10^{-3} M$

Lp.	$\lambda$ m $\mu$	[CH <sub>3</sub> OTPT]Cl V	[CH <sub>3</sub> OTPTCl]Cl VI	[CH <sub>3</sub> OTPTNO <sub>2</sub> ]Cl VII
		A	A	A
1	200	0,455	0,485	0,466
2	204	0,380	0,366	0,408
3	208	0,310	0,288	0,344
4	212	0,254	0,249	0,304
5	216	0,208	0,217	0,265
6	220	0,163	0,182	0,214
7	224	0,105	0,131	0,165
8	228	0,080	0,098	0,132
9	232	0,073	0,082	0,130
10	236	0,075	0,775	0,148
11	240	0,082	0,076	0,152
12	244	0,105	0,093	0,176
13	248	0,135	0,122	0,212
14	252	0,178	0,155	0,256
15	256	0,225	0,195	0,300
16	260	0,270	0,232	0,342
17	264	0,308	0,268	0,373
18	268	0,330	2,293	0,391
19	270	0,336	0,302	0,394
20	272	0,338	0,308	0,392
21	274	0,340	0,312	0,390
22	276	0,338	0,315	0,384
23	280	0,320	0,308	0,364
24	290	0,212	0,230	0,251
25	300	0,092	0,112	0,111
26	310	0,056	0,070	0,058
27	320	0,044	0,036	0,038



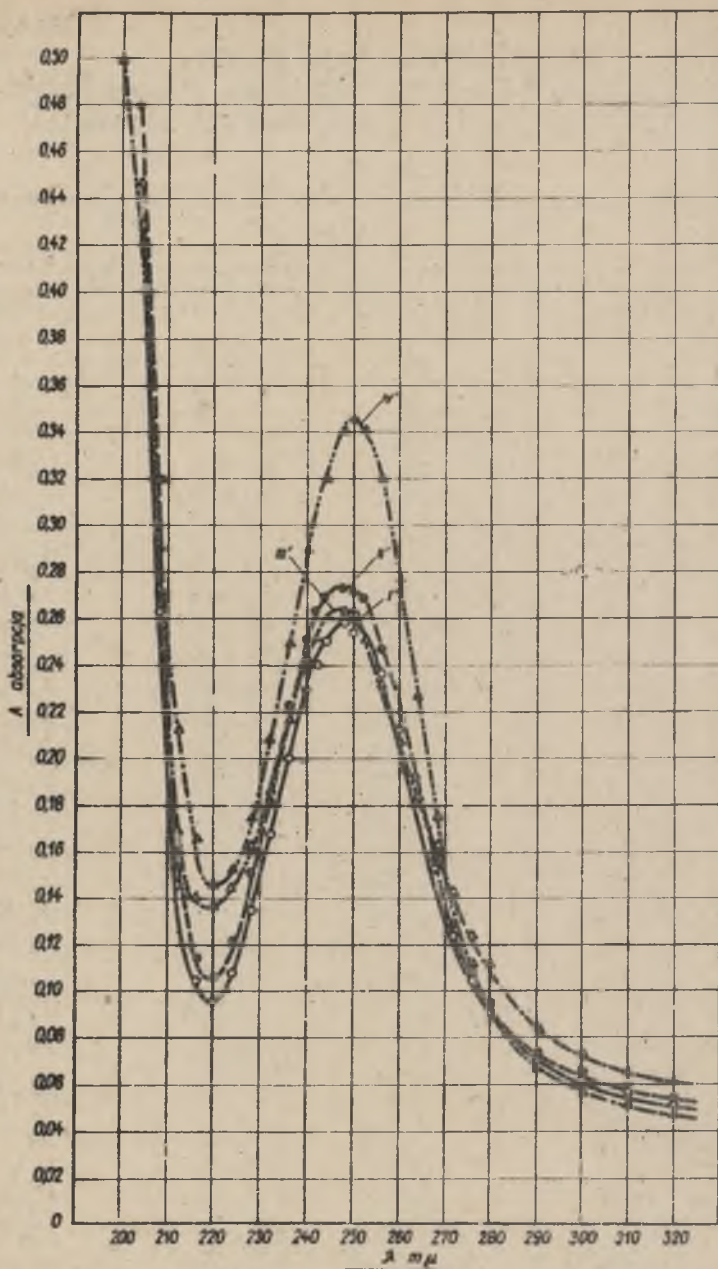
Rys. 3. Zależność absorpcji światła wodnych roztworów chlorków tetrazoliowych V, VI i VII o stężeniu  $C = 10^{-5}$  M od długości fali świetlnej



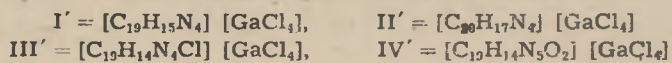
Zależność absorpcji światła  
wodnych roztworów czterochlorogalanów tetrazoliowych  
I', II', III', IV' od długości fali świetlnej

$$C = 10^{-5} M$$

Lp.	m $\mu$	[GaCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>			
		[TPT] <sup>-</sup> I'	[CH <sub>3</sub> TPT] <sup>-</sup> II'	[TPTCl] <sup>-</sup> III'	[TPTNO <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> IV'
		A	A	A	A
1	200	0,524	0,600	0,575	0,500
2	204	0,436	0,480	0,448	0,440
3	208	0,263	0,290	0,274	0,320
4	212	0,146	0,160	0,169	0,214
5	216	0,105	0,116	0,140	0,167
6	220	0,096	0,106	0,138	0,147
7	224	0,109	0,122	0,146	0,153
8	228	0,135	0,152	0,163	0,176
9	232	0,168	0,182	0,187	0,210
10	236	0,201	0,224	0,218	0,250
11	240	0,230	0,252	0,242	0,290
12	242	0,241	0,264	0,252	0,304
13	244	0,250	0,270	0,260	0,320
14	248	0,258	0,274	0,263	0,340
15	250	0,255	0,272	0,262	0,345
16	252	0,253	0,270	0,252	0,343
17	256	0,238	0,248	0,232	0,320
18	260	0,213	0,220	0,208	0,278
19	264	0,184	0,192	0,185	0,228
20	268	0,153	0,158	0,163	0,176
21	272	0,125	0,130	0,143	0,138
22	276	0,106	0,108	0,125	0,112
23	280	0,092	0,094	0,112	0,093
24	290	0,070	0,074	0,086	0,070
25	300	0,063	0,065	0,074	0,059
26	310	0,059	0,061	0,066	0,053
27	320	0,054	0,054	0,062	0,047



Rys. 4. Zależność absorpcji światła wodnych roztworów czterochlorogalanów tetrazoliowych I', II', III', IV' o stężeniu  $C = 10^{-5} M$  od długości fali świetlnej





Zależność absorpcji światła  
wodnych roztworów czterochlorogalanów tetrazoliowych  
V', VI', VII' od długości fali świetlnej

$$C = 10^{-5} M$$

Lp.	m $\mu$	[GaCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>		
		[CH <sub>3</sub> OTPT] <sup>+</sup> V'	[CH <sub>3</sub> OTPTCl] <sup>+</sup> VI'	[CH <sub>3</sub> OTPTNO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> VII'
		A	A	A
1	200	0,490	0,508	0,430
2	204	0,370	0,399	0,380
3	208	0,292	0,321	0,328
4	212	0,242	0,278	0,290
5	216	0,196	0,239	0,255
6	220	0,145	0,193	0,210
7	224	0,090	0,133	0,158
8	228	0,064	0,094	0,128
9	232	0,056	0,074	0,127
10	234	0,060	0,068	0,130
11	240	0,072	0,074	0,145
12	244	0,094	0,096	0,174
13	248	0,138	0,129	0,210
14	252	0,172	0,170	0,252
15	256	0,220	0,217	0,300
16	260	0,268	0,267	0,340
17	264	0,305	0,310	0,372
18	268	0,330	0,342	0,392
19	270	0,336	0,358	0,398
20	272	0,340	0,362	0,396
21	274	0,338	0,368	0,391
22	276	0,338	0,370	0,389
23	278	0,332	0,368	0,380
24	280	0,321	0,362	0,370
25	290	0,213	0,260	0,258
26	300	0,090	0,124	0,115
27	310	0,053	0,072	0,058
28	320	0,041	0,052	0,039



Rys. 5. Zależność absorpcji światła wodnych roztworów czterochlorogalanów tetrazoliowych V', VI' i VII' o stężeniu  $C = 10^{-5}$  M od długości fali świetlnej  
 $V' = [C_{20}H_{17}N_4O] [GaCl_4]$ ,  $VI' = [C_{20}H_{16}N_4OC] [GaCl_4]$ ,  $VII' = [C_{20}H_{16}N_5O_2] [GaCl_4]$

Molarne współczynniki absorpcji chlorków  
i czterochloroalanów trójfenyloctetrazoliowych  
w roztworach wodnych

$$b = 1 \text{ cm}, C = 10^{-5} \text{ M l}^{-1} \epsilon = \frac{A}{b \cdot c}$$

Lp.	Chlorki				Czterochloroalany			
	Wzór	maksimum absorpcji przy $\lambda_{\text{max}}$	absorpcje $A$	molarny współcz. absorp. $\epsilon$	Wzór	maksim. absorp. $\lambda$ przy $m_{\mu}$	absorp. $A$	molarny współcz. absorp. $\epsilon$
1	$[C_{19}H_{15}N_4]Cl$ I	252	0,291	29100	$[C_{19}H_{15}N_4] [GaCl_4]$ I'	248	0,258	25800
2	$[CH_3 \cdot C_{19}H_{14}N_4] Cl$ II	248	0,280	28000	$[CH_3 \cdot C_{19}H_{14}N_4] [GaCl_4]$ II'	248	0,274	27400
3	$[C_{19}H_{14}N_4] Cl$ III	248	0,230	23000	$[C_{19}H_{14}N_4] [GaCl_4]$ III'	248	0,263	26300
4	$[C_{19}H_{14}N_4 \cdot NO_2] Cl$ IV	252	0,352	35200	$[C_{19}H_{14}N_4 \cdot NO_2] [GaCl_4]$ IV'	250	0,345	34500
5	$[CH_3 \cdot C_{19}H_{14}N_4] Cl$ V	274	0,340	34000	$[CH_3 \cdot C_{19}H_{14}N_4] [GaCl_4]$ V'	272	0,340	34000
6	$[CH_3 \cdot C_{19}H_{13}N_4 \cdot Cl] Cl$ VI	276	0,315	31500	$[CH_3 \cdot C_{19}H_{13}N_4 \cdot Cl] [GaCl_4]$ VI'	276	0,370	37000
7	$[CH_3 \cdot C_{19}H_{13}N_4 \cdot NO_2] Cl$ VII	270	0,394	39400	$[CH_3 \cdot C_{19}H_{13}N_4 \cdot NO_2] [GaCl_4]$ VII'	270	0,398	39800

#### 2.3.1.4. Pomiary absorpcji światła roztworów benzenowych chlorków i czterochlorogalanów trójfenylotetrazoliowych, zawierających podstawniki w pierścieniach benzenowych

Chlorki trójfenylotetrazoliowe I, II, III, IV, V, VI, VII są łatwo rozpuszczalne w wodzie, a bardzo trudno w benzenie, świadczy to o jonowej budowie cząsteczek.

Sporządzono nasycone roztwory benzenowe w temp. 20° i zmierzono ich absorpcję światła w zakresie nadfioletu. Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 12 i na rys.6 i 7. Czterochlorogalany trójfenylotetrazoliowe I', II', III', IV', V', VI', VII', są łatwiej rozpuszczalne w benzenie niż chlorki (tablica 2, kolumna 8). Sporządzono ich roztwory benzenowe o stężeniu 10<sup>-5</sup> M i zmierzono absorpcję światła tych roztworów też w zakresie nadfioletu. Wyniki pomiarów przedstawiono w tablicy 13 i na rys.8.

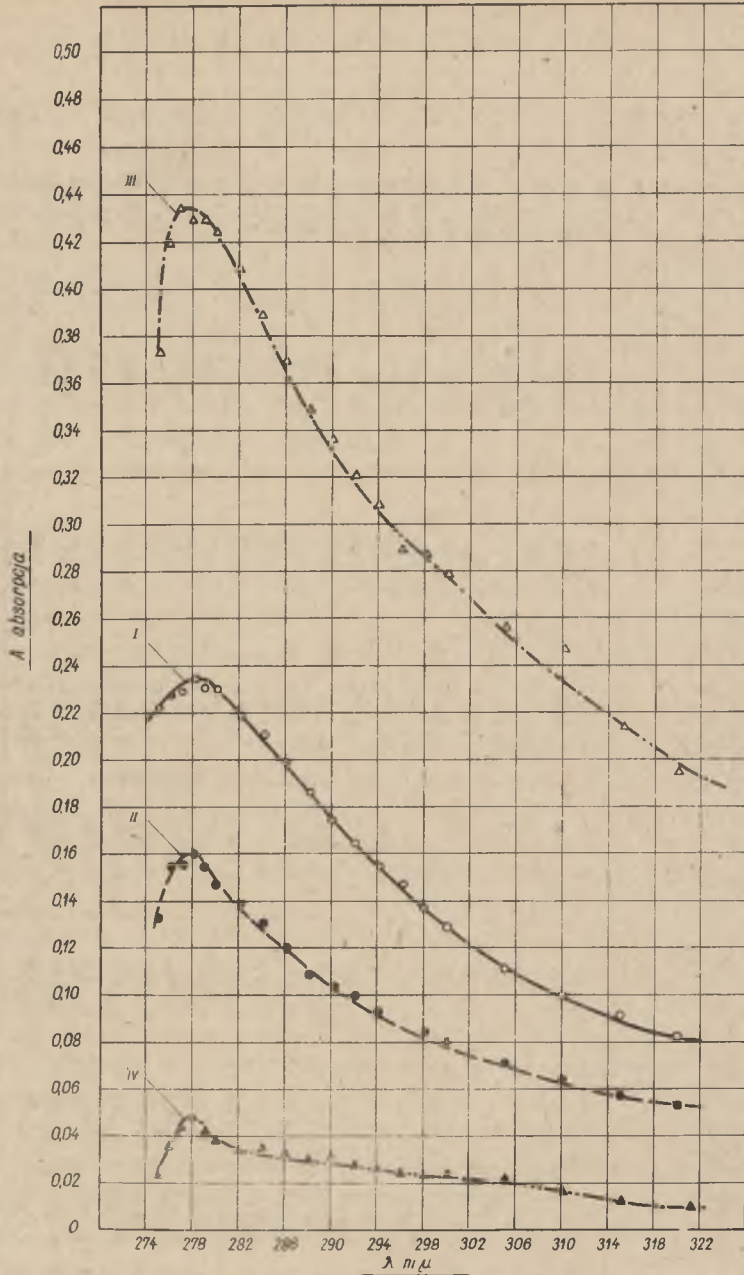
##### 2.3.1.4.1. Omówienie wyników

Z zestawienia wartości pomiarów w tablicach 12 i 13 i z wykresów na rysunkach 6, 7 i 8 wynika, że tak chlorki, jak i czterochlorogalany trójfenylotetrazoliowe w roztworze benzenowym posiadają maksimum absorpcji światła prawie przy tej samej długości fali świetlnej  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$ . Podstawniki w pierścieniach benzenowych i anion kompleksowy  $[\text{GaCl}_4]^-$  nie wywierają zasadniczego wpływu na przesunięcie maksimum. Ze względu na to, że chlorki trójfenylotetrazoliowe są bardzo trudno rozpuszczalne w benzenie, badano tylko ich roztwory nasycone. Zauważono, że wśród omawianych chlorków najwyższą absorpcję wykazuje nasycony roztwór benzenowy chlorku 2-(4'-chlorofenylo)-3-fenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowego (VI), a najniższą 2-(3'-nitrofenylo)-3,5-dwufenylo-tetrazoliowy (IV).

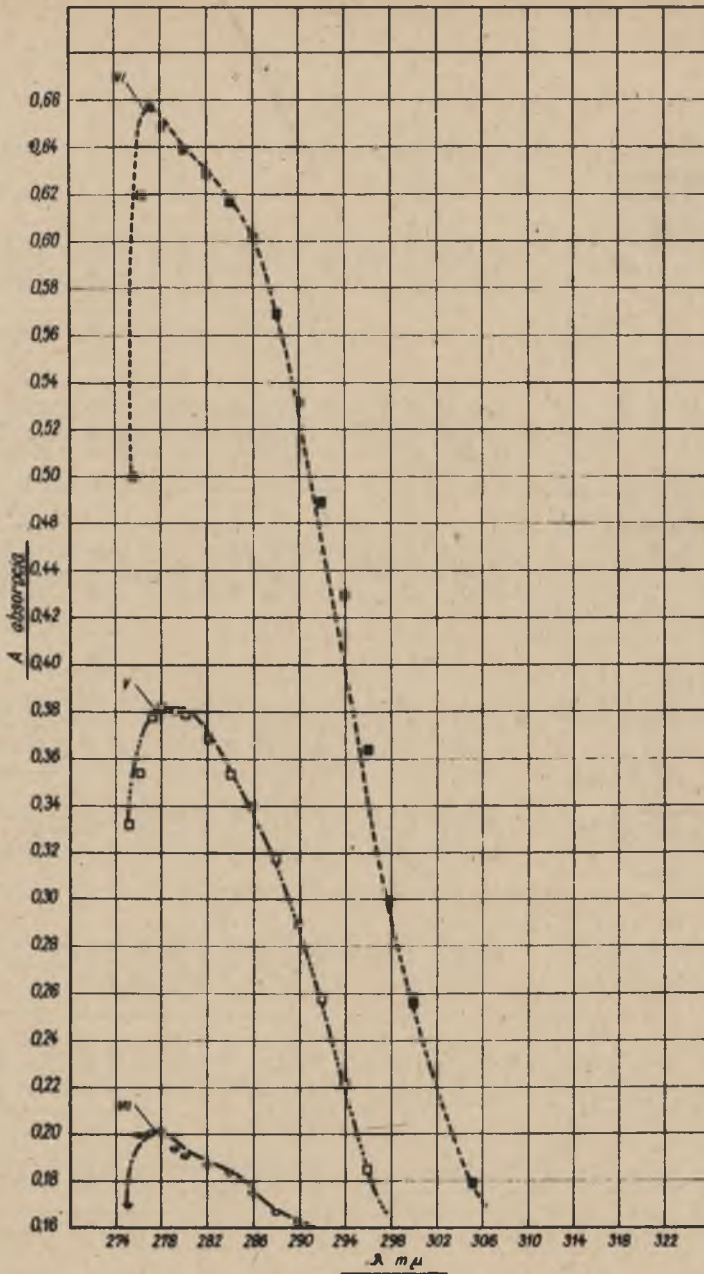
U czterochlorogalanów trójfenylotetrazoliowych wyraźniejsze przesunięcie maksimum absorpcji zauważono w roztworze benzenowym związku VI' ( $\lambda = 280 \text{ m}\mu$ , rys.8). Najwyższą absorpcję natomiast posiada roztwór benzenowy 10<sup>-5</sup> M związku V' = zawierający w pierścieniu benzenowym tylko grupę  $\text{CH}_3\text{O}-$ , a najniższą absorpcję wykazał podobnie jak chlorek, czterochlorogalan IV', zawierający w pierścieniu benzenowym grupę  $\text{NO}_2$ .

Zależność absorpcji światła od długości fali świetlnej, nasyconych roztworów benzenowych chlorków tetrazoliowych I, II, III, IV, V, VI i VII temp. 20°C. Klawety kwarcowe 1 cm

Lp.	λ mμ	[TPP]Cl I		[CH <sub>3</sub> TPP]Cl II		[TPP]Cl III		[TPPNO <sub>2</sub> ]Cl IV		[CH <sub>3</sub> OTPP]Cl V		[CH <sub>3</sub> OTPPCl]Cl VI		[CH <sub>3</sub> OTPPNO <sub>2</sub> ]Cl VII	
		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
1	275	0,223	0,134	0,370	0,024	0,333	0,500	0,170							
2	276	0,228	0,155	0,420	0,037	0,335	0,620	0,200							
3	277	0,230	0,156	0,435	0,045	0,378	0,658	0,201							
4	278	0,236	0,160	0,430	0,048	0,382	0,650	0,202							
5	279	0,232	0,155	0,430	0,043	0,381	0,650	0,195							
6	280	0,232	0,148	0,426	0,040	0,380	0,640	0,192							
7	282	0,220	0,140	0,410	0,036	0,370	0,630	0,188							
8	284	0,212	0,131	0,390	0,036	0,355	0,620	0,185							
9	286	0,200	0,120	0,370	0,035	0,340	0,602	0,177							
10	288	0,188	0,110	0,350	0,032	0,318	0,570	0,168							
11	290	0,176	0,104	0,338	0,032	0,290	0,532	0,164							
12	292	0,166	0,100	0,322	0,029	0,258	0,490	0,160							
13	294	0,155	0,093	0,310	0,027	0,221	0,430	0,154							
14	296	0,148	0,088	0,290	0,026	0,186	0,365	0,147							
15	298	0,138	0,085	0,288	0,025	1,150	0,300	0,142							
16	300	0,130	0,080	0,280	0,025	0,125	0,258	0,135							
17	305	0,112	0,071	0,258	0,023	0,085	0,180	0,120							
18	310	0,100	0,065	0,248	0,018	0,067	0,130	0,108							
19	315	0,092	0,058	0,216	0,014	0,056	0,106	0,094							
20	320	0,083	0,054	0,197	0,011	0,048	0,088	0,082							



Rys. 6. Zależność absorpcji światła benzenowych roztworów (nasyconych w temp. 20°) chlorków tetrazoliowych I, II, III i IV od długości fali świetlnej Kiuweta kwarcowa, 1 cm

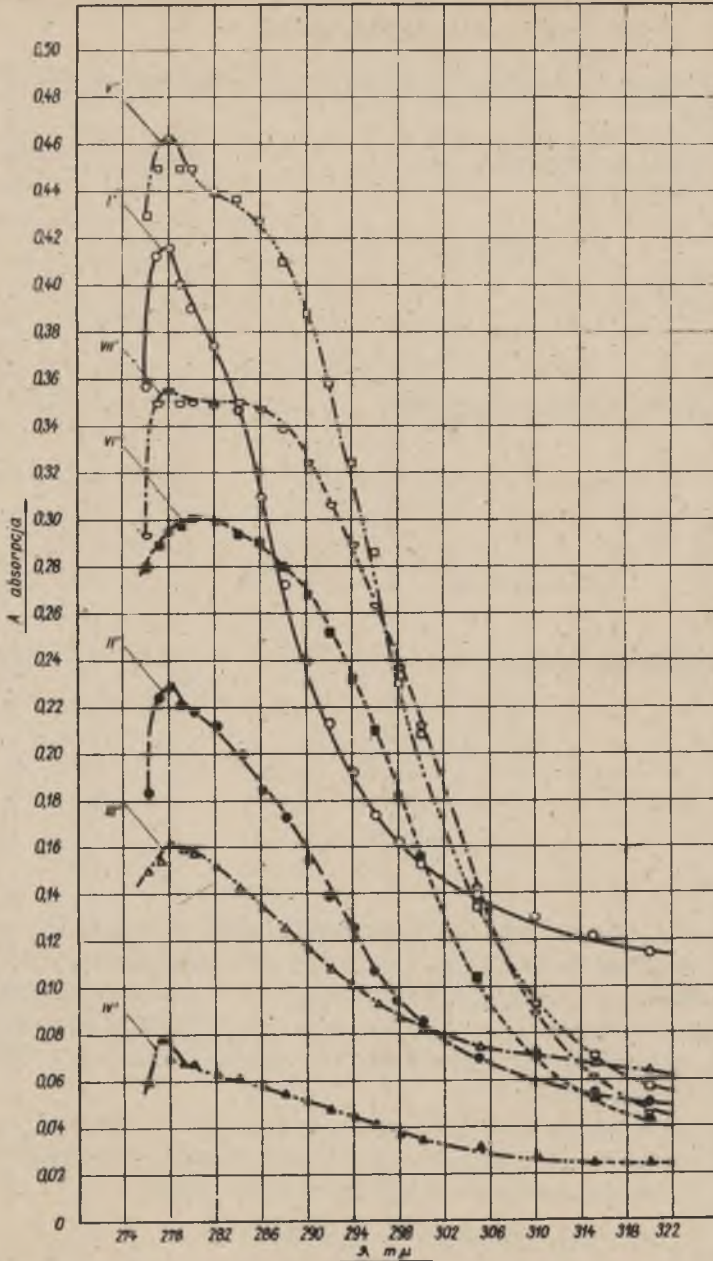


Rys. 7. Zależność absorpcji światła benzenowych roztworów (nasyconych w temp. 20°) chlorków tetrazoliowych V, VI i VII od długości fali świetlnej Kiuweta kwarcowa, 1 cm

Zależność absorpcji światła od długości fali świetlnej  
benzenowych roztworów osteroblorogalanów tetrazoliowych C = 10<sup>-5</sup>M,  
kątowy kwarowe 1 cm, temp. 20°

Lp.	λ mμ	[GaCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>						
		[TPT] <sup>+</sup> I'	[CH <sub>3</sub> TPT] <sup>+</sup> II'	[TPTCl] <sup>+</sup> III'	[TPTNO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> IV'	[CH <sub>3</sub> OPTT] <sup>+</sup> V'	[CH <sub>3</sub> OPTCl] <sup>+</sup> VI'	[CH <sub>3</sub> OPTNO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> VII'
1	275	-	-	-	-	-	-	-
2	276	0,358	0,185	0,150	0,060	0,430	0,280	0,295
3	277	0,413	0,225	0,155	0,079	0,450	0,290	0,352
4	278	0,415	0,229	0,162	0,070	0,462	0,296	0,356
5	279	0,402	0,223	0,160	0,069	0,450	0,298	0,352
6	280	0,391	0,220	0,159	0,069	0,450	0,300	0,352
7	282	0,375	0,212	0,152	0,065	0,440	0,300	0,350
8	284	0,348	0,200	0,143	0,062	0,438	0,295	0,350
9	286	0,310	0,186	0,136	0,059	0,428	0,291	0,349
10	288	0,273	0,173	0,126	0,056	0,410	0,280	0,340
11	290	0,240	0,155	0,118	0,052	0,388	0,268	0,325
12	292	0,213	0,140	0,109	0,048	0,358	0,252	0,308
13	294	0,192	0,125	0,102	0,046	0,324	0,232	0,290
14	296	0,174	0,108	0,095	0,042	0,286	0,210	0,265
15	298	0,162	0,095	0,088	0,038	0,230	0,182	0,239
16	300	0,154	0,085	0,085	0,035	0,210	0,156	0,212
17	305	0,140	0,070	0,077	0,032	0,135	0,105	0,142
18	310	0,130	0,060	0,073	0,028	0,093	0,072	0,090
19	315	0,122	0,054	0,068	0,025	0,071	0,055	0,062
20	320	0,114	0,050	0,065	0,025	0,058	0,044	0,048





Rys. 8. Zależność absorpcji światła benzenowych roztworów czterochlorogalanów I', II', III', IV', V', VI' i VII' o stężeniu  $C = 10^{-5} M$  w temp  $20^{\circ}$  od długości fali świetlnej

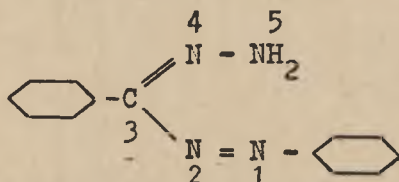
Kiuweta kwarcowa, 1 cm

### 2.3.1.5. Próby zastosowania feniloformazanów do fotometrycznego oznaczania galu

Zbadano więc możliwość zastosowania następujących feniloformazanów:

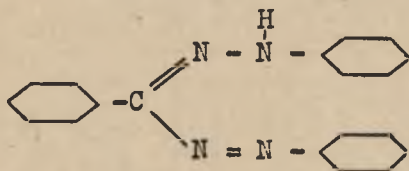
1) 1,3-dwufeniloformazan

Skrót 1,3-DPF



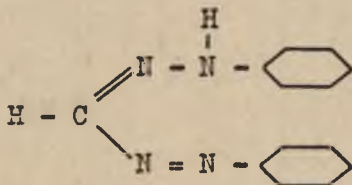
2) 1,3,5-trójfeniloformazan

Skrót 1,3,5-TPF



3) 1,5-dwufeniloformazan

Skrót 1,5-DPF



1,3-DPF i 1,3,5-TPF nie rozpuszczają się w wodzie i nie reagują z kwasem  $H[GaCl_4]$ . Stwierdzono natomiast, że 1,5-dwufeniloformazan też nierozpuszczalny w wodzie rozpuszcza się w kwasie solnym i reaguje z kwasem  $H[GaCl_4]$  powodując fioletowe zabarwienie roztworu. Ekstrakt benzenowy tego roztworu jest fioletowy.

W celu wykonania orientacyjnych pomiarów absorpcji światła, w zależności od długości fali świetlnej ekstraktów benzenowych, przygotowano następujące trzy próby:

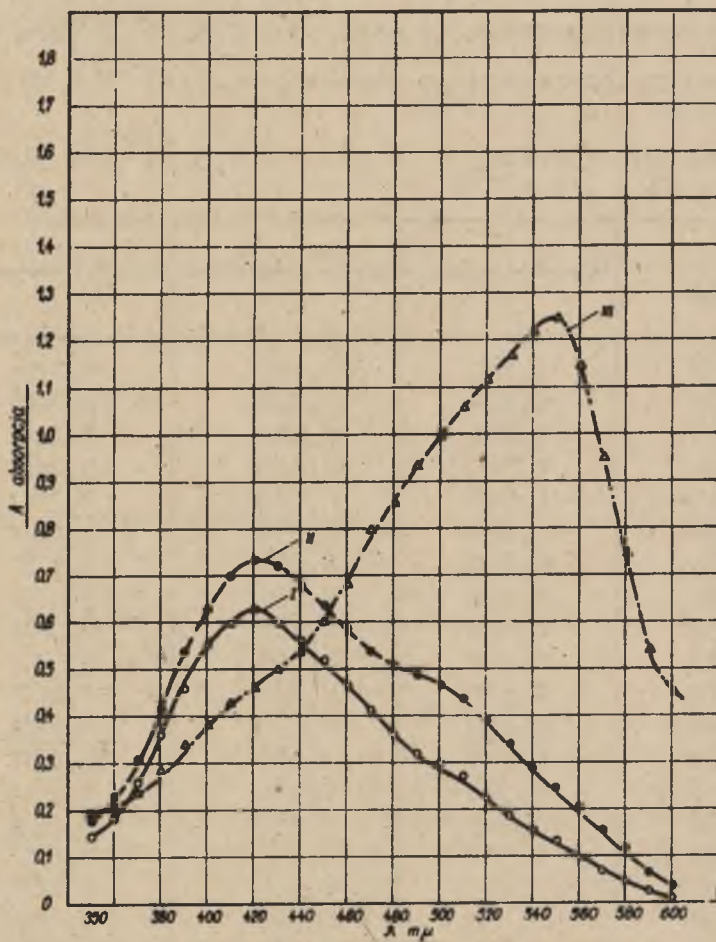
#### Próba 1. Roztwór formazanu bez Ga.

W cylindrze o pojemności 25 ml ze szlifowanym korkiem mieszano 5 ml  $10^{-3}$  M roztworu 1,5-DPF w 6 M kwasie solnym z 5 ml 6 M kwasu solnego. Powstały roztwór ekstrahowano przez 30-sekundowe wstrząsanie z 10 ml ch.cz. benzenu. Ekstrakt koloru żółto-różowego poddano pomiarom absorpcji

Zależność absorpcji światła  
od długości fali świetlnej ekstraktów benzenowych  
z roztworów wodnych o 6 M stężeniu HCl, zawierających:

- 1) 1,5-dwufenyloformazan o stęż.  $C = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  (bez galu)
- 2) 1,5-dwufenyloformazan o stęż.  $C = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  i  $\text{GaCl}_3$   
o stężeniu  $C = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
- 3) 1,5-dwufenyloformazan o stęż.  $C = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  i  $\text{GaCl}_3$   
o stężeniu  $C = 7 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

Lp.	$m, \mu$	1	2	3
		A	A	A
1	350	0,142	0,180	0,185
2	360	0,185	0,228	0,205
3	370	0,260	0,310	0,242
4	380	0,360	0,420	0,290
5	390	0,460	0,540	0,340
6	400	0,550	0,630	0,390
7	410	0,600	0,705	0,435
8	420	0,622	0,730	0,470
9	430	0,600	0,720	0,500
10	440	0,562	0,680	0,542
11	450	0,520	0,640	0,600
12	460	0,460	0,590	0,690
13	470	0,410	0,540	0,800
14	480	0,360	0,510	0,860
15	490	0,325	0,490	0,940
16	500	0,300	0,470	1,020
17	510	0,270	0,440	1,060
18	520	0,230	0,390	1,120
19	530	0,195	0,345	1,170
20	540	0,155	0,290	1,228
21	550	0,130	0,250	1,250
22	560	0,100	0,210	1,150
23	570	0,070	0,165	0,960
24	580	0,055	0,125	0,752
25	590	0,031	0,070	0,552
26	600	0,010	0,045	0,460



Rys. 9. Zależność absorpcji światła od długości fali, ekstraktów benzenowych  
 I 1,5-dwufenyloformazan,  $C = 10^{-3}$  M (bez Ga)  
 II 1,5-dwufenyloformazan i  $\text{GaCl}_3$ , o równych stężeniach  $C = 10^{-3}$  M  
 III 1,5-dwufenyloformazan,  $C = 10^{-3}$  M i  $\text{GaCl}_3$ ,  $C = 1,4 \cdot 10^{-2}$  M

światła, wyniki zestawiono w tablicy 14, a krzywą absorpcji światła przedstawiono na rys.9.

#### Próba 2. Roztwór formazanu i chlorku galowego.

Do 5 ml  $10^{-3}$  M roztworu 1,5-DPF w 6 M HCl wiano 5 ml  $10^{-3}$  M roztworu  $\text{GaCl}_3$  w 6 M kwasie solnym, po zmieszaniu ekstrahowano 10 ml benzenu, podobnie jak w próbie pierwszej. Różowy benzenowy ekstrakt poddano pomiarom absorpcji światła, a wyniki przedstawiono w tablicy 14 i na rys.9.

Próba 3. Roztwór formazanu z większą niż w próbie 2 ilością  $\text{GaCl}_3$ .

Postępowano jak w próbie pierwszej i drugiej z tą różnicą, że dolano 5 ml  $10^{-3}$  M roztworu formazanu w 6 M HCl 5 ml  $1,4 \cdot 10^{-2}$  M roztworu  $\text{GaCl}_3$  w 6 M HCl. Wyniki pomiarów absorpcji światła ekstraktu benzenowego o kolorze fioletowym zestawiono w tablicy 14, a na rys.9 przedstawiono krzywą absorpcji.

#### 2.3.1.5.1. Omówienie wyników

Ekstrakt benzenowy roztworu  $10^{-3}$  M 1,5-DPF w 6 M kwasie solnym nie zawierającego  $\text{GaCl}_3$  posiada maksimum absorpcji światła przy długości fali świetlnej  $\lambda = 420 \text{ m}\mu$  (krzywa I na rys.9).

Ekstrakt benzenowy izomolarnego roztworu 1,5-DPF i  $\text{GaCl}_3$  w 6 M kwasie solnym ( $C = 10^{-3}$  M) wykazuje maksimum absorpcji światła też przy  $\lambda = 420 \text{ m}\mu$ , tylko nieco wyższą aniżeli sam 1,5-DPF (rys.9, krzywa II).

Natomiast ekstrakt benzenowy roztworu 1,5-DPF zawierającego  $\text{GaCl}_3$  o 14-krotnie większym stężeniu wykazuje około 2-krotnie wyższą absorpcję światła przy przesuniętym maksimum absorpcji do  $\lambda = 550 \text{ m}\mu$ . Jest to wprawdzie korzystny efekt dla metody oznaczania galu, lecz wymagający dużego jego stężenia.

Dalsze badania przerwano, zadowolając się na razie spostrzeżeniem, że tylko formazan nie posiadający podstawnika przy węglu reaguje z kwasem czterochlorogalowym, a produkt reakcji jest ekstrahowany przez benzen.

## 2.4. TRZECIA CZĘŚĆ PRACY DOŚWIADCZALNEJ

### 2.4.1. Badania spektrofotometryczne otrzymanych związków w podczerwieni

#### 2.4.1.1. W s t ę p

Badania widm absorpcji w podczerwieni otrzymanych związków chlorokompleksowych jonów metali z jonami tetrazoliowymi miały na celu:

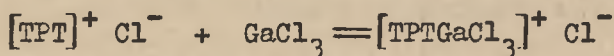
Głębsze wniknięcie w zagadnienie struktury tych związków. Wyjaśnienie mechanizmu tworzenia się połączeń chlorku 2,3,5 TPT z chlorkiem galowym.

Określenie charakteru wiązania części organicznej z częścią nieorganiczną związku galowego.

Ewentualne wytłumaczenie, dlaczego związki chlorku galowego i talowego z chlorkiem 2,3,5 TPT są ekstrahowane benzenem z roztworów 6 M kwasu solnego, podczas gdy połączenia chlorku 2,3,5 TPT z chlorkami innych metali, też zdolnymi do tworzenia kompleksowych kwasów chlorometalicznych nie dają się w tych warunkach ekstrahować benzenem.

W końcu miały na celu identyfikację czterochlorogalanu 2,3,5 TPT otrzymanego przez strącenie, ze związkami odzyskanym z ekstraktu benzenowego.

Fakt, że związek chlorku galowego z chlorkiem 2,3,5-TPT jest w benzenie rozpuszczalny, nasuwa przypuszczenie, że przy tworzeniu się tego związku zachodzi chelatowanie chlorku galowego parami elektronowymi azotów z układu tetrazoliowego, a tym samym, że chlorek galowy wchodzi kompleksowo w część organiczną chlorku 2,3,5-TPT.



Spodziewano się więc, że analiza widm absorpcji w podczerwieni wyjściowego chlorku 2,3,5-TPT i jego związku z chlorkiem galowym wyjaśni to zagadnienie, zwłaszcza, że podobny problem badał Cook [76] analizując widma absorpcji w podczerwieni chlorku acetylu i jego kompleksu z chlorkiem

galowym oraz nitrobenzenu i jego kompleksu z  $\text{GaCl}_3$ . Stwierdził on wyraźne różnice w widmach w podczerwieni oraz utworzenie się jonu  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  w kompleksie  $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{GaCl}_3$ , przypisując mu budowę



lecz Cook [76] nie wyklucza tworzenia się soli o budowie  $[\text{CH}_3\text{COGaCl}_3]^+ \text{Cl}^-$ , w której  $\text{GaCl}_3$  kompleksowo wchodzi w część organiczną utworzonego związku [77].

#### 2.4.1.2. Odczynniki:

1. Chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy (I) krystaliczny.
2. Chlorek 2,3-dwufenylo-5-(4'-metylo-fenylo)-tetrazoliowy (II) krystaliczny.
3. Chlorek 2-(4'-chlorofenylo)-3,5-dwufenylotetrazoliowy (III) krystaliczny.
4. Chlorek 2-(3'-nitrofenylo)-3,5-dwufenylo-tetrazoliowy (IV) krystaliczny.
5. Chlorek 2-(4'-chlorofenylo)-3-fenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowy (VI) krystaliczny.
6. Chlorek 2-(3'-nitrofenylo-3-fenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowy (VII) krystaliczny.
7. Czterochlorogalan 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowy I' krystaliczny.
8. Czterochloroindzian 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy krystaliczny.
9. Czterochlorotalan 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy krystaliczny.
10. Sześciochloroplatynian 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy krystaliczny.
11. Czterochlorogalan 2,3,-dwufenylo-5-(4'-metylofenylo)-tetrazoliowy (II') krystaliczny.
12. Czterochlorogalan 2-(4'-chlorofenylo)-3,5-dwufenylo-tetrazoliowy (III') krystaliczny.
13. Czterochlorogalan 2-(3'-nitrofenylo)-3,5-dwufenylo-tetrazoliowy (IV') krystaliczny.

14. Czterochlorogalan 2-(4'-chlorofenylo)-3-fenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowy (VI') krystaliczny.

15. Czterochlorogalan 2-(3'-nitrofenylo)-3-fenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowy (VII') krystaliczny.

16. Chlorek potasowy chem. czysty krystaliczny.

17. Bromek potasowy chem. czysty krystaliczny.

18. Chlorek galowy  $\text{GaCl}_3$  - krystaliczny.

Chlorek galowy otrzymano z trójtlenku galowego. W tym celu 2,5 g ch.cz.  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  z 8 ml chlorku tionyłu  $\text{SOCl}_2$  ch.cz. w zatopionej grubościennej rurze z trudnotopliwego szkła ogrzewano 8 godzin w piecu o temp. około  $200^\circ\text{C}$ . W tych warunkach utworzył się  $\text{GaCl}_3$  w myśl równania reakcji chemicznej:



Rurę ochłodzono do temp. około  $10^\circ$ , otwarto,  $\text{SO}_2$  odpędzono przez lekkie ogrzanie, następnie odparowano nadmiar  $\text{SOCl}_2$ . W końcu przedestylowano  $\text{GaCl}_3$  zabezpieczając go przed zawilgoceniem [69,70].

#### 2.4.1.3. Aparatura

1. Spektrofotometr dwuwiaźkowy, samoczynnie rejestrujący - firmy Hilger, model H-800, przy użyciu  $60^\circ$  pryzmatu z chlorku sodowego.

2. Spektrofotometr model UR-10, firmy Carl Zeiss-Jena.

#### 2.4.1.4. Postępowanie

Stosowano technikę pastylek prasowanych pod ciśnieniem około 1200 Atm. W tym celu 300 mg krystalicznego KBr ch.cz. do badań w podczerwieni i 1,5 mg badanej substancji mieszano w moździerzku agatowym, przesypywano do odpowiedniej formy z tłokiem, następnie prasowano. Tak sporządzone przezroczyste pastylki, zawierające badany związek, poddawano pomiarom absorpcji światła w podczerwieni. Wobec częstych wzmianek w literaturze [71, 72, 73], wskazujących na fakt, że w trakcie mielenia badanej substancji z bromkiem potasowym lub prasowania przy formowaniu pastylki, mogą następować wymiany anionów i zmiany struktury - sporządzono pastyl-



kę z KBr zawierającą chlorek 2,3,5-trójfenylotetrazoliowy i drugą z KCl zawierającą 2,3,5-TPT. Krzywe widm absorpcji w podczerwieni tych dwu próbek przedstawiono na rysunku 10. Obrys krzywych I i II jest identyczny. Jest to o tyle ważne stwierdzenie, że łatwiej jest o ch.cz. chlorek potasowy, który można równie dobrze stosować do pomiarów zamiast importowanego bromku potasowego, lecz wymaga on znacznie większych ciśnień przy sporządzaniu pastylki.

#### 2.4.1.5. Porównanie widm absorpcji światła w podczerwieni chlorku 2,3,5-TPT i jego związków z chlorkami Ga, In, Tl, Pt.

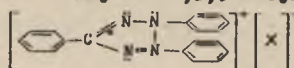
W tablicy 15 zestawiono wyniki pomiarów maksimów absorpcji w podczerwieni substancji wyjściowej tj. chlorku 2,3,5-TPT oraz czterochlorogalamu, czterochloroindzianu, czterochlorotalanu i sześciochloroplatynianu 2,3,5-TPT. Analizę przeprowadzono w zakresie pasm charakterystycznych tzw. "odcisku palca". Krzywe widm absorpcji w podczerwieni wymienionych związków przedstawiono na rysunkach 10, 11, 12, 13 i 14.

Wszystkie związki chlorków Ga, In, Tl i Pt z chlorkami 2,3,5-TPT i związek wyjściowy tj. chlorek 2,3,5-TPT wykazują szereg wspólnych pasm w zakresie liczb falowych od  $1605\text{ cm}^{-1}$  do  $1450\text{ cm}^{-1}$  o silnej, względnie bardzo silnej absorpcji. Od  $1302\text{ cm}^{-1}$  do  $1299\text{ cm}^{-1}$  o średniej intensywności. W rejonie od  $1179\text{ cm}^{-1}$  do  $1074\text{ cm}^{-1}$  występuje również szereg pasm słabo lub średnio intensywnych, nadto wszystkie związki posiadają wspólne pasmo przy  $1000\text{ cm}^{-1}$ , przy  $929 - 921\text{ cm}^{-1}$  oraz grupę pasm w obszarze  $763\text{ cm}^{-1}$  do  $682\text{ cm}^{-1}$  o silnej intensywności. Praktycznie trudno wykazać różnice w zakresie pasm charakterystycznych tzw. "odcisku palca" między chlorkiem 2,3,5-TPT a jego związkami z chlorkami Ga, In, Tl i Pt. Odróżniające pasma występują w zakresie od  $1366\text{ cm}^{-1}$  do  $1320\text{ cm}^{-1}$  i są bardzo słabe. Podobne różnicujące pasma występują w zakresie od  $852\text{ cm}^{-1}$  do  $789\text{ cm}^{-1}$  ale one też posiadają bardzo słabą intensywność.

Z przedstawionej dyskusji maksimów absorpcji w podczerwieni oraz z obrysu krzywych widm absorpcji przedstawionych na rys. 10, 11, 12, 13 i 14 wynika, że wprowadzenie do chlorku TPT chlorku Ga, In, Tl i Pt nie ma zasadniczego wpływu na widma absorpcji w podczerwieni w zakresie od  $3500\text{ cm}^{-1}$  do  $675\text{ cm}^{-1}$ . Różnic można się spodziewać w zakresie niższych liczb falowych od  $675\text{ cm}^{-1}$  [74, 75], z uwagi na wiązania między atomem danego metalu a atomami chloru. Stąd wniosek, że

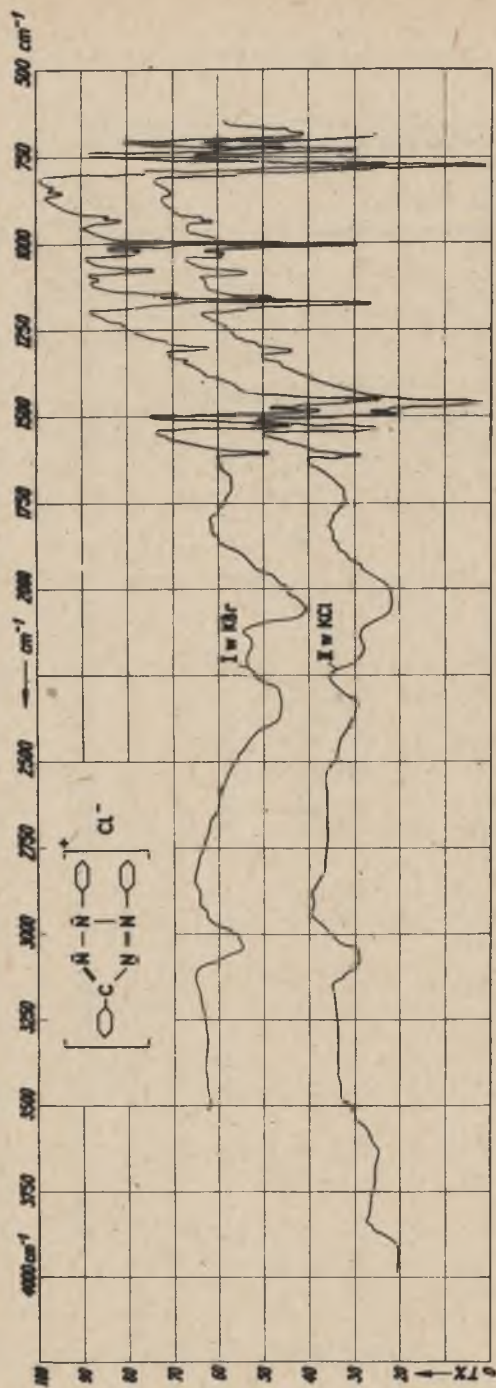
Tablica 15

Porównanie widm absorpcyjnych w podczerwieni w zakresie od 1600  $\text{cm}^{-1}$ –700  $\text{cm}^{-1}$  chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego i soli kompleksowych jonów  $[\text{GaCl}_4]^-$ ,  $[\text{InCl}_4]^-$ ,  $[\text{TlCl}_4]^-$  i  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  z: jonem 2,3,5-trójfenylotetrazoliowym o ogólnej strukturze:

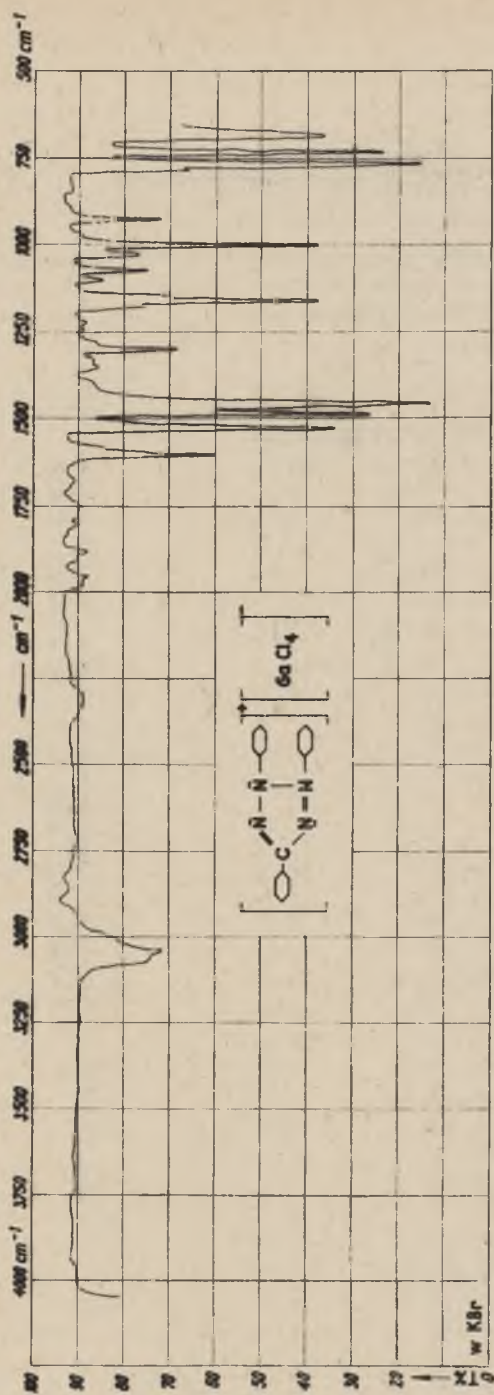


w skrócie TPT  $^+x^-$

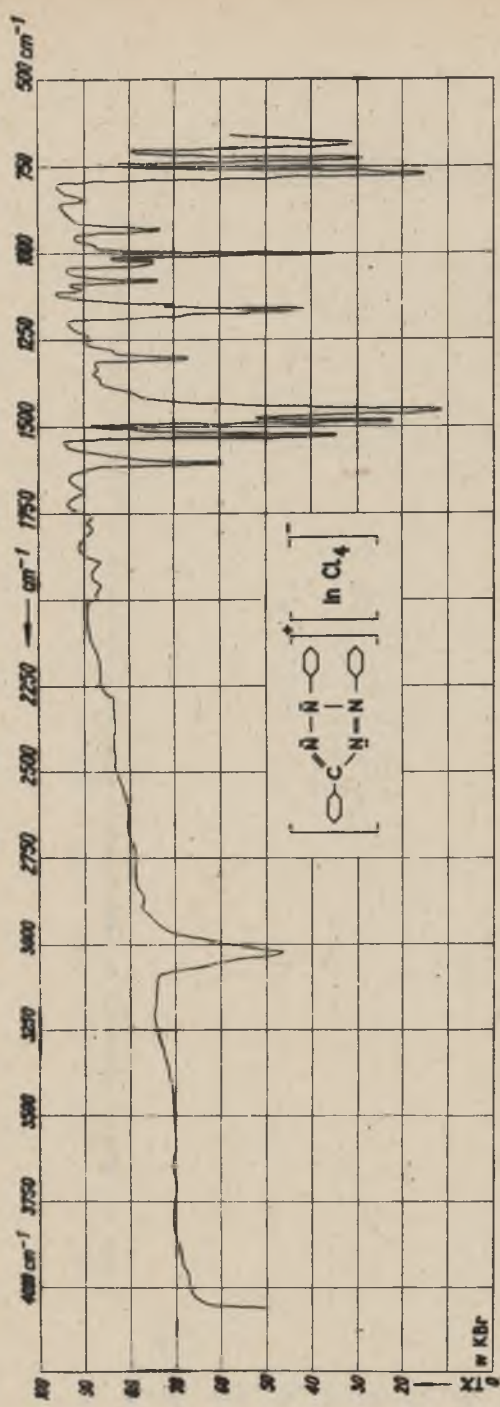
$[\text{TPT}]\text{Cl}$	$[\text{TPT}][\text{GaCl}_4]$	$[\text{TPT}][\text{InCl}_4]$	$[\text{TPT}][\text{TlCl}_4]$	$[\text{TPT}]_2[\text{PtCl}_6]$
$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$
1605 m	1605 m	1606 m	1608 m	1605 m
1524 s	1529 s	1524 s	1526 s	1524 s
1483 s	1483 s	1483 s	1479 vs	1483 s
1450 vs	1455 vs	1452 vs	1454 vs	1454 vs
-	-	-	1366 vw	1362 w
-	1355 vw	-	-	-
1337 w	-	-	1339 vw	1337 w
-	1331 vw	-	1320 vw	-
1301 m	1300 m	1299 m	1302 m	1299 m
-	1282 sh	1281 sh	1279 vw	1281 sh
-	1244 vw	-	-	1233 vw
-	1221 vw	-	-	-
1179 sh	1175 w	1175 sh	1172 m	1178 w
1163 s	1158 s	1160 s	1159 s	1160 s
1145 m	1147 sh	1145 m	1144 m	1147 sh
1100 vw	1102 vw	1103 vw	1101 vw	1101 sh
1076 m	1074 w	1076 w	1076 m	1075 w
1029 w	1029 w	1031 sh	1031 sh	-
1021 w	-	1024 w	1024 sh	1024 w
1000 s	1000 m	1000 s	1000 s	1001 s
945 w	-	-	976 vw	-
921 w	925 w	928 w	926 m	929 w
852 vw	-	847 vw	-	-
837 vw	847-822 vw	-	843 vw	840 vw
792 sh	786 m	-	-	786 sh
769 vs	763 vs	768 vs	768 vs	767 s
721 s	731 s	724 s	727 vs	728 s
678 s	683 s	682 s	683 s	682 s



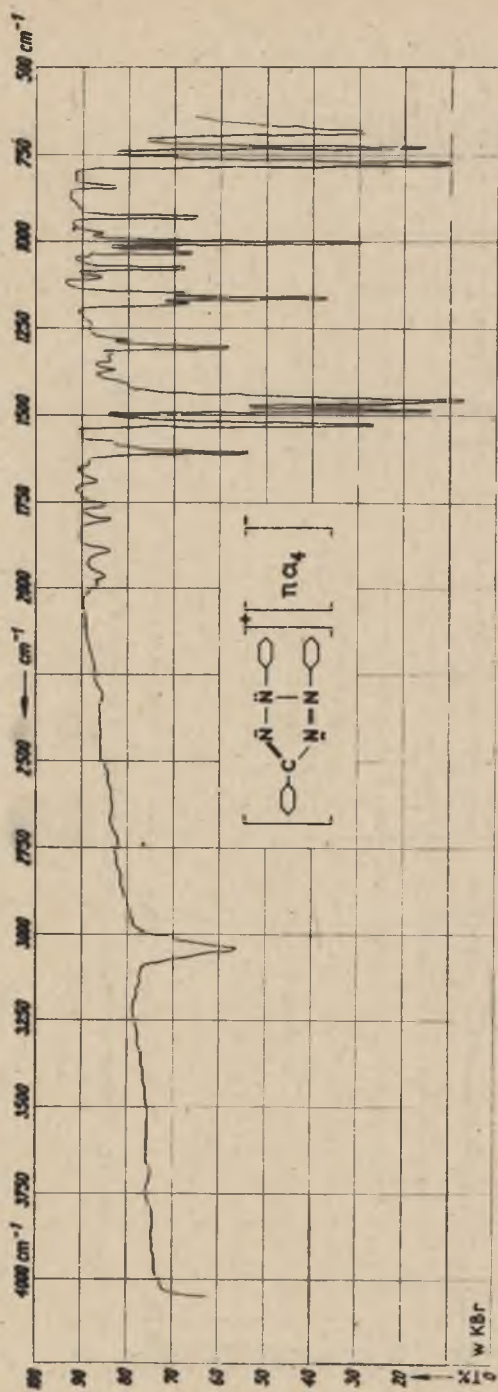
Rys. 10. Widma absorpcji w podczwernieni chlorunku 2, 3, 5 trójfenylotetrazoliowego  
 I w pastylce z KBr II w pastylce z KCl



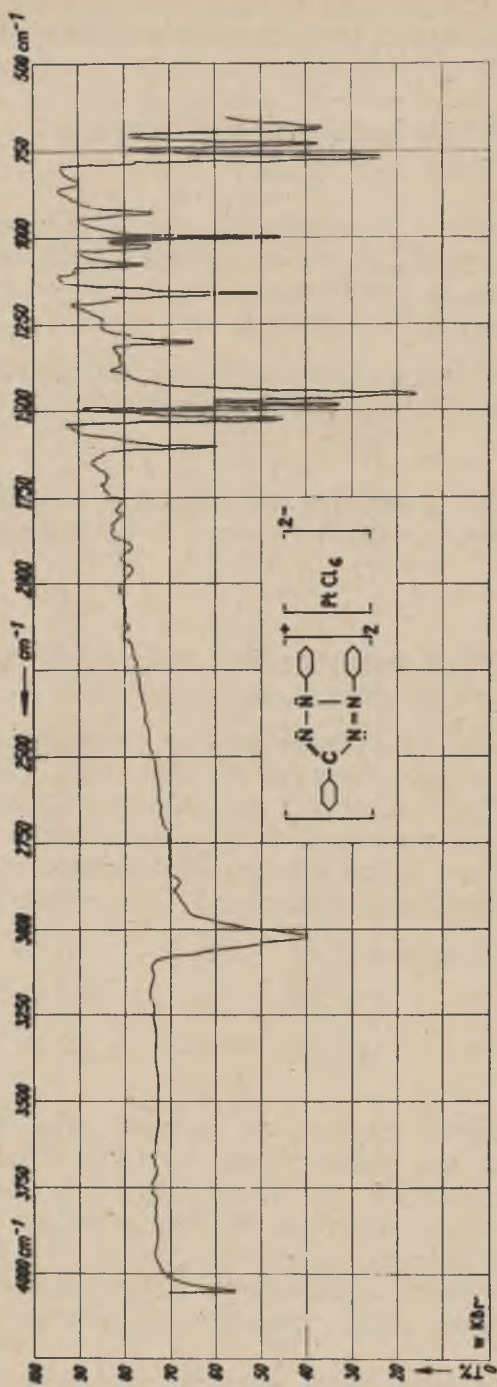
Rys. 11. Widmo absorpcji w podczwieniu czterochloroalanu 2, 3, 5-trójfenyliotetrazoliowego



Rys. 12. Widmo absorpcji w podczerwieni czterochlorodnia 2, 3, 5-trójfenyloctetrazoliowego

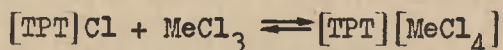


Rys. 13. Widmo absorpcji w podczwernieni czterochlorotalanu 2, 3, 5-trójfenyloctetrazoliowego



Rys. 14. Widmo absorpcji w podczerwieni sześciochloroplatynianu 2, 3, 5-trójfenylotetrazoliowego

mechanizm łączenia się  $[TPT]Cl$  z chlorkami metali trójwartościowych, polega prawdopodobnie na następującej reakcji:



2.4.1.6. Porównanie widm absorpcyjnych w podczerwieni chlorku 2,3,5-TPT i czterochlorogalanów "S" otrzymanego przez strącenie i "E" odzyskanego z ekstraktu benzenowego

W celu przeprowadzenia ekstrakcji związku chlorku TPT z chlorkiem galowym sporządzono 2 roztwory "a" i "b".

#### Roztwór "a"

Roztworzono 0,1478 g metalicznego galu w stężonym kwasie solnym, następnie rozcieńczono do 100 ml wodnym roztworem HCl 1:1.

#### Roztwór "b"

Rozpuszczono w 50 ml destylowanej wody 0,709 g chlorku TPT i dolano 50 ml stężonego kwasu solnego.

Oba roztwory wlane do rozdzielacza o pojemności 1000 ml i ekstrahowano 10-krotnie benzenem w temp. 20°, wlewając za każdym razem po 200 ml benzenu i wstrząsając mieszaninę 5 minut. Klarowny ekstrakt benzenowy odparowywano na wodnej łąźni elektrycznej pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane kryształki poddano analizie chemicznej. Oznaczono Ga, N i Cl:

% Ga	oblicz.	13,65	znalez.	13,38
% N	"	10,96	"	10,91
% Cl	"	27,76	"	27,48

Z analizy chemicznej wynika, że związek odzyskany z ekstraktu posiada taki sam skład procentowy jak związek  $GaCl_3 + [TPT]Cl$  otrzymany przez bezpośrednie strącenie.

Dla ostatecznej identyfikacji porównano widma absorpcyjne w podczerwieni wyjściowej substancji tj. chlorku TPT, związku chlorku galowego z chlorkiem TPT uzyskanego przez bezpośrednie strącenie "S" i związku odzyskanego z ekstraktu "E".

Z zestawionych w tablicy 16 wyników pomiarów maksimum absorpcji w podczerwieni substancji oraz krzywych widm absorp-



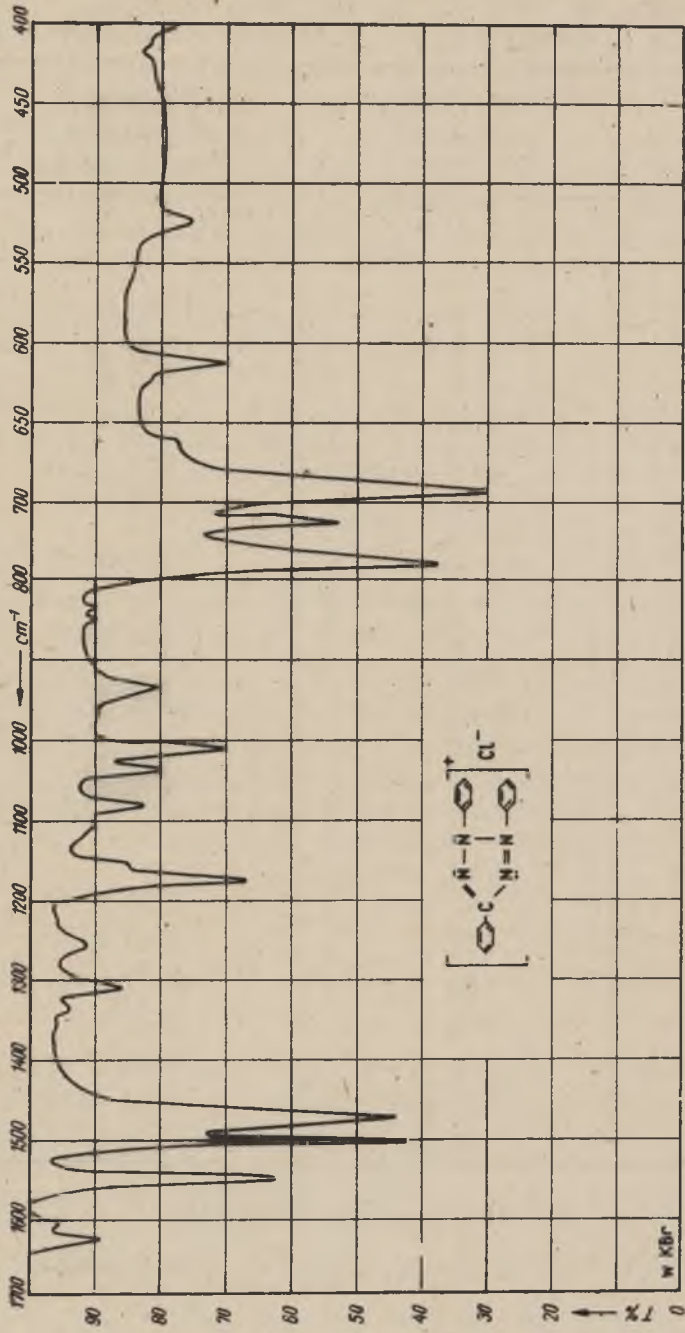
Tablica 16

Porównanie widm absorpcyjnych w podczerwieni  
w zakresie od  $1600\text{ cm}^{-1}$  do  $400\text{ cm}^{-1}$  chlorku  
2,3,5-trójfenylo tetrazoliowego i czterochlorogalanów S i E<sup>x)</sup>

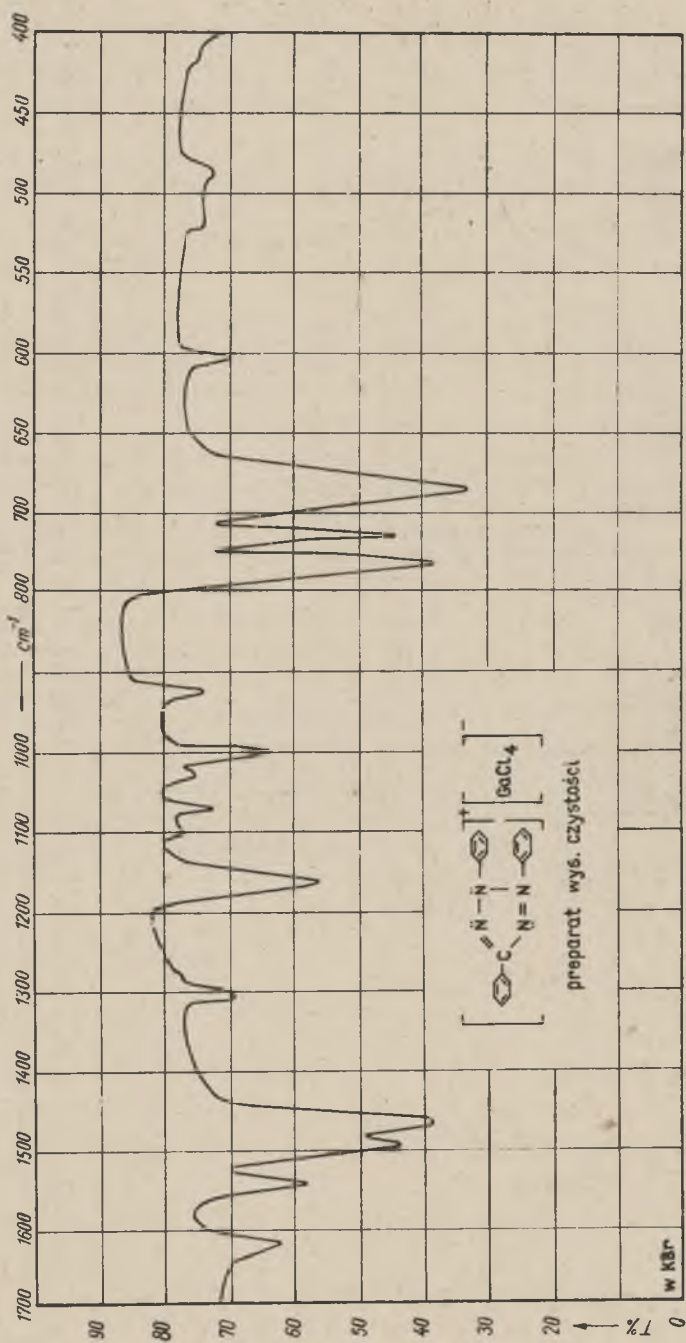
[TPT]Cl preparat wyjściowy	[TPT] [GaCl <sub>4</sub> ] strącony <sup>4</sup> "S"	[TPT] [GaCl <sub>4</sub> ] z ekstraktu "E" benzenowego
$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$	$\text{cm}^{-1}$
1606 w	1608 m	1610 w
1530 m	1534 m	1532 m
1484 m	1486 s	1486 m
1456 m	1460 s	1458 m
1320 vw	-	-
1295 vw	1296 m	1296 w
1234 vw	-	-
1160 m	1154 m	1154 m
1144 w	-	-
1094 vw	1096 w	1094 w
1064 w	1064 w	1064 w
1023 w	1020 w	1024 w
1000 m	994 m	994 m
919 w	914 w	914 w
834 vw	-	-
827 vw	-	-
764 s	754 s	754 s
714 m	720 s	720 s
693 s	690 s	690 s
612 w	610 w	610 w
525 w	530 w	525 w
-	493 w	495 w
395 w	395 m	400 w

<sup>x)</sup> S = [TPT] [GaCl<sub>4</sub>] otrzymany drogą strącania

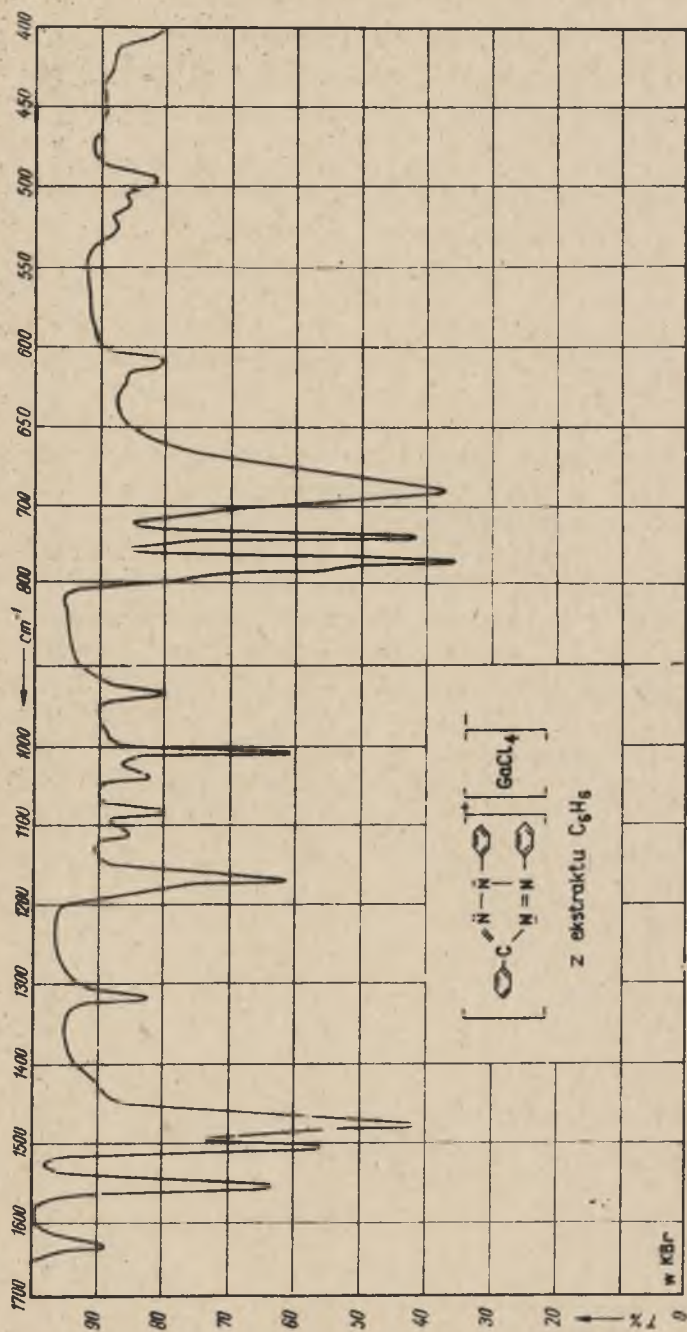
E = [TPT] [GaCl<sub>4</sub>] odzyskany z ekstraktu benzenowego



Rys. 15 Widmo absorpcji w podczerwieni chlorku 2, 3, 5-trójfenyloctetrazolowego w pastylce z KBr --- zdjęte na spektrofotometrze UR 10 F-my Carl Zeiss-Jena



rys. 16. Widmo absorpcji w podczerwieni czterochlorogalanu 2, 3, 5-trójfenyloitetrazolowego w pastylce z KBr preparatu wzorcowego — zdjęte na spektrofotometrze UR 10 F-my Carl Zeiss-Jena



Rys. 17. Widmo absorpcji w podczerwieni czterochlorogalanu 2, 3, 5-trójfenyloctrazolowego preparatu odzyskanego z ekstraktu benzenowego, w pastylce z KBr — zdjęte na spektrofotometrze UR 10 F-my Carl Zeiss-Jena

cji przedstawionych na rys.15, 16 i 17 widać, że substancje "S" i "E" są identyczne, pierwsza i druga jest czterochlorogalanem TPT.

Dalej z pomiarów tych wynika, że widmo czterochlorogalanu TPT posiada nowe pasmo w zakresie  $495 - 493 \text{ cm}^{-1}$ , którego nie było w widmie chlorku TPT.

#### 2.4.1.7. Porównanie widm absorpcyjnych w podczerwieni chlorków i czterochlorogalanów trójfenylotetrazoliowych zawierających podstawniki: $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{O}$ , $\text{NO}_2$ i $\text{Cl}$ w pierścieniach benzenowych.

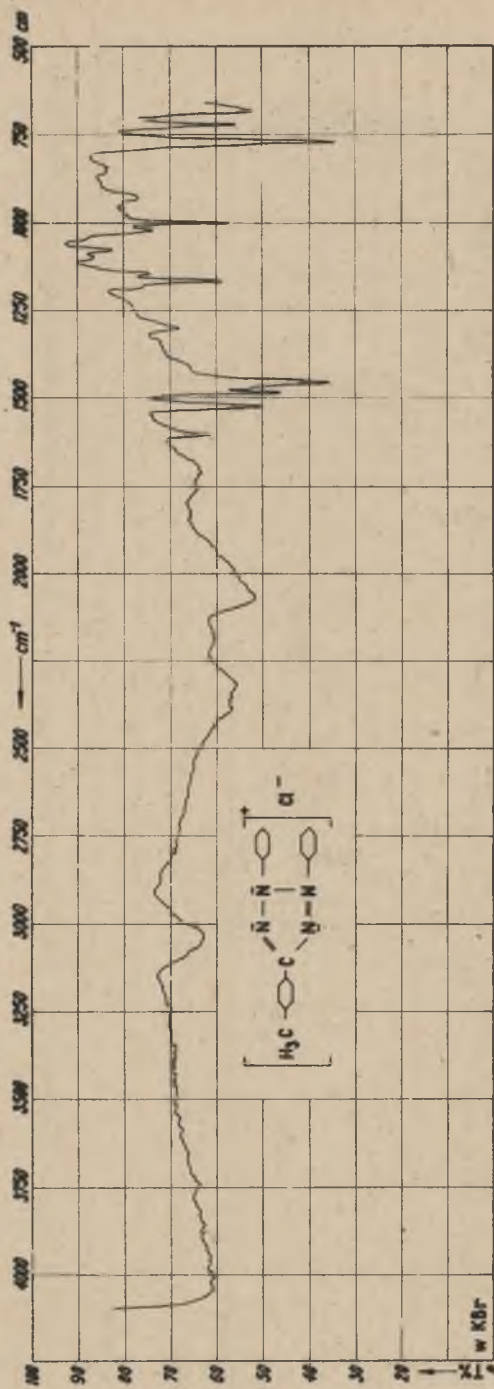
W tablicy 17 zestawiono parami maksima absorpcji w podczerwieni chlorków i czterochlorogalanów tetrazoliowych zawierających podstawniki w pierścieniach benzenowych.

Spodziewano się, że przez zmianę doboru podstawników w pierścieniach benzenowych wystąpią w widmach absorpcyjnych w podczerwieni bardziej ostre i zdecydowane zmiany wskazujące na strukturę powstałych związków.

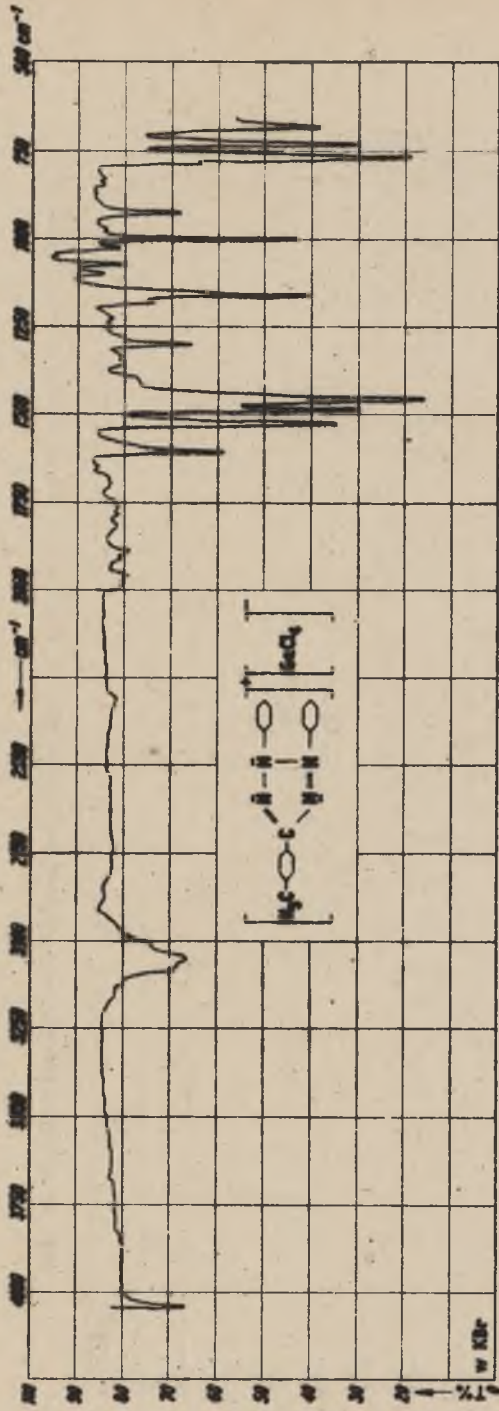
Krzywe absorpcji w podczerwieni tych związków przedstawiono na rysunkach 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26 i 27. Obrys krzywych dla poszczególnej pary związków chlorku i czterochlorogalanu trójfenylotetrazoliowego jest prawie taki sam. Stąd wniosek, że wszystkie widma przedstawione na rysunkach od 18 do 27 przynależą do części organicznej i że połączenie się chlorku galowego z odpowiednim chlorkiem trójfenylotetrazoliowym, bez względu na wprowadzony podstawnik do pierścienia fenylowego, nie ma zasadniczego wpływu na obraz widma w badanym zakresie od  $3600 \text{ cm}^{-1}$  do  $670 \text{ cm}^{-1}$ .

Porównanie widm absorpcyjnych  
w podoczerwieni chlorków i czterechlorogalanów trójfenylotetrazoliowych  
zawierających odpowiednie podstawniki w pierścieniu benzenowym

[CH <sub>3</sub> TPT] <sup>+</sup> II		[TPTCl] <sup>+</sup> III		[TPTNO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> IV		[CH <sub>3</sub> O TPTCl] <sup>+</sup> VI		[CH <sub>3</sub> O TPT NO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> VII	
Cl <sup>-</sup>	GaCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	GaCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	GaCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	GaCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	GaCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>
1605 m	1607 m	1612 m	1609 w	1608 m	1607 m	1642 vs	1609 s	1612 vs	1607 vs
-	-	1583 m	1585 w	-	-	1581 m	1581 m	1576 s	1578 s
-	-	-	-	-	-	1548 w	1543 w	-	-
1526 m	1526 s	-	1528 m	1533 vs	1533 vs	-	-	1531 vs	1533 vs
-	-	-	-	-	-	1514shw	1519shw	1500	1500
1486 s	1486 s	1486 vs	1483 s	1486 s	1483 s	1486 vs	1490 s	1479shvs	1476shs
1453 s	1455 vs	1455 vs	1457 s	1457 vs	1453 s	1462 vs	1460 vs	1462 vs	1462 vs
-	-	-	-	-	-	1483 s	1438 s	1441 vs	1438 s
1410 bm	1405 bw	1405 m	1407 w	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	1395shw	-	-
-	1355 w	1345 w	-	1345 vs	1352 s	-	1359 w	1347 vs	1352 s
1340 w	-	-	-	-	-	1335 w	1333 w	-	-
-	-	1326 w	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	1316 m	1307 w	1309 s	1312 m	1307 s	1309 s
1300 m	1300 m	1300 m	1302 w	-	-	-	-	-	-
-	-	-	1287 w	1279 w	-	1285 s	1281 m	1283 s	1279 s
-	-	1250 m	-	-	-	1257 vs	1260 s	1257 vs	1262 vs
-	1224 w	-	-	-	-	-	-	-	-
-	1176 w	-	1179shw	1174 s	-	1179 s	1181 s	1174 s	1179 s
1165 m	-	1165 s	1165 m	-	1160 m	1165sha	-	-	-
1146 w	1151 s	1148shs	1148 w	1150 m	1148 w	-	1155 m	1150sha	1146 m
-	1109 w	1112 s	1119 vw	1114 w	1114 w	1114 w	1116shw	1114 m	1114 m
1093 w	-	-	1095 m	1090 w	-	1096 s	1100 m	1093 w	-
1076 w	1076 w	-	1071 sh	1076 w	1076 w	-	-	1076shw	1071 w
-	-	1024 m	1028 vw	1028	1031 w	-	-	-	-
1019 w	1021 w	-	1018 w	1019 m	1017 w	1024 s	1021 m	1021 s	1024 s
1000 m	1000 s	1000 m	1000 m	1005 w	1005 w	1000 s	1000 m	-	995 m
976 w	976 w	-	-	976 w	972 vw	-	967 w	-	-
943 w	-	-	948 w	-	-	-	948 w	-	-
929 w	926 m	926 w	924 w	929 w	933 w	-	929 w	935 w	924 w
-	-	-	-	-	-	-	-	-	895 w
854 w	-	-	-	878 m	879 w	-	-	877 m	874 w
840 w	845 w	843 s	835 s	-	-	840 s	836 s	840 s	845 s
-	831 w	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	817 m	812 w	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	807 w	803shw	-	807 m
-	783 m	-	786 w	-	788 w	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	774 s	-
769 s	762 vs	769shs	767 m	771 s	764 s	-	767 m	-	764 s
-	-	-	-	-	-	-	760 m	-	-
-	-	752shs	755 m	757 s	-	750 vs	-	-	750 s
-	-	-	-	741 s	736 m	-	-	743 s	736 w
722 m	726 s	719 s	726 s	722 s	726 s	-	-	-	-
-	-	-	712shm	712sha	712 m	710 m	710 m	-	714shv
-	-	-	703shw	-	-	700shm	693 w	-	697 w
681 m	681 s	683 s	684 m	688 s	686 s	688 m	681 w	684 s	678 m
-	-	-	-	-	-	-	-	670 s	664 m

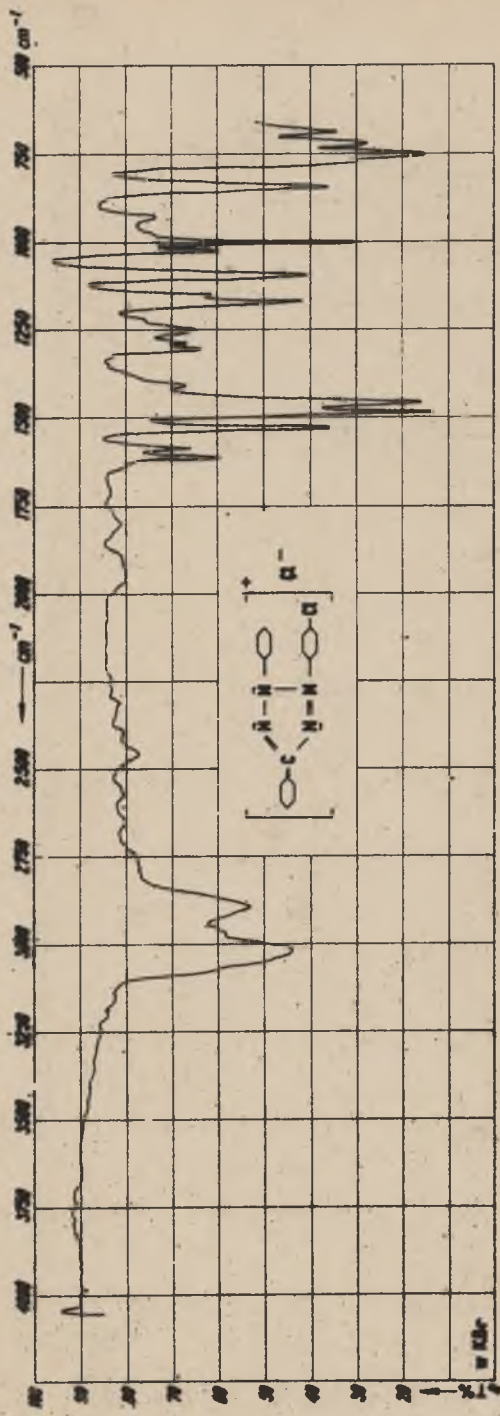


Rys. 18. Widmo absorpcji w podczerwieni cniorku 2, 3-dwufenylo-5-(4-metylofenylo)-tetrazoliowego

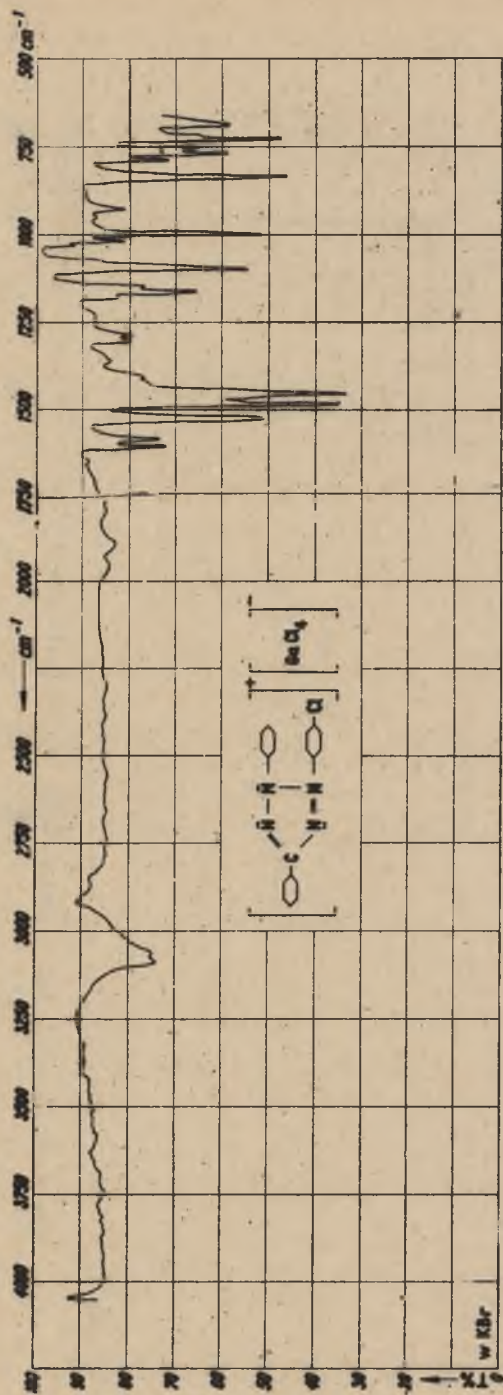


Rys. 19. Widmo absorpcyjne w podczerwieni czterochlorogalanu 2,3-dwufénylo-5-(4'-metylofenylo)-tetrazolowego

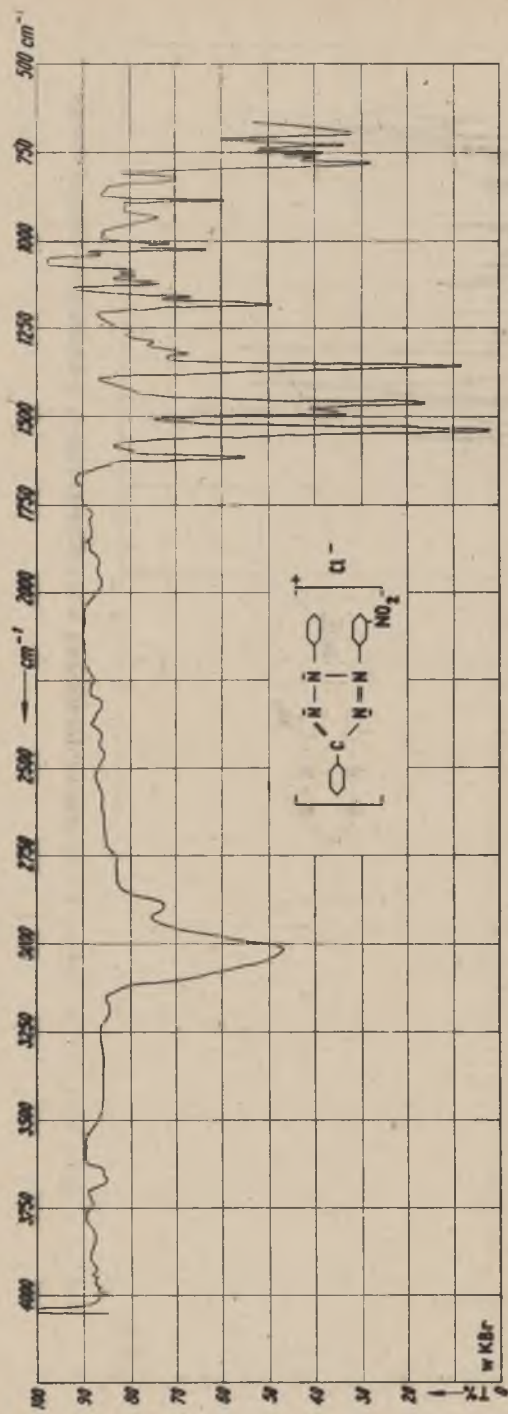




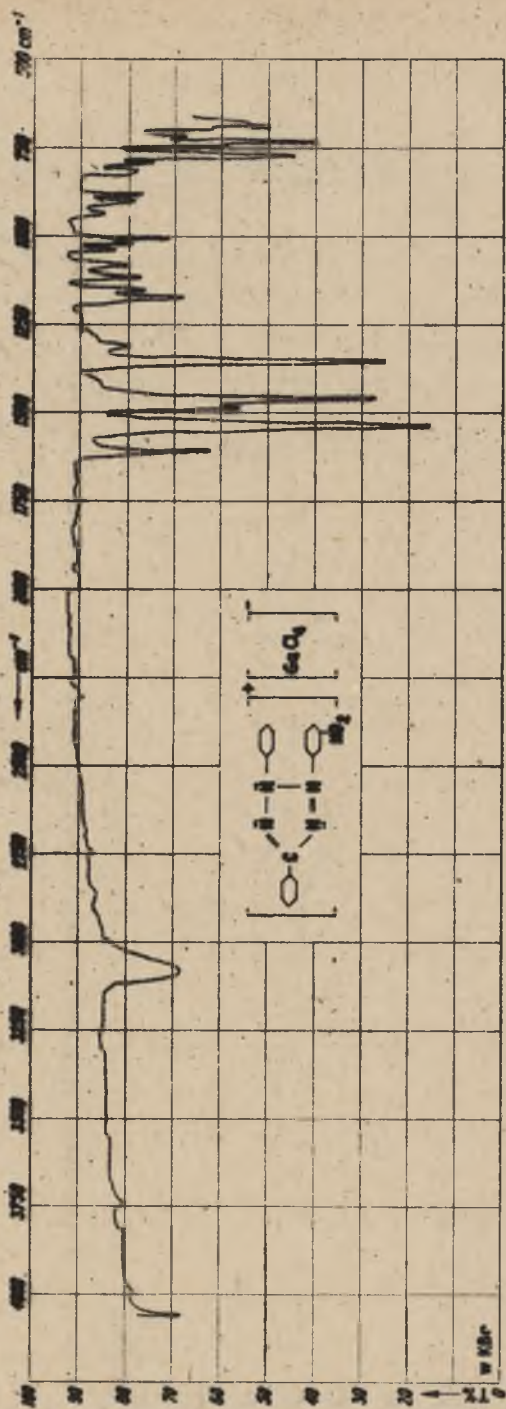
Rys. 20. Widmo absorpcji w podczerwieni chlorku 2-(4'-chlorofenyl)-3,5-dwufenylo-tetrazolowego



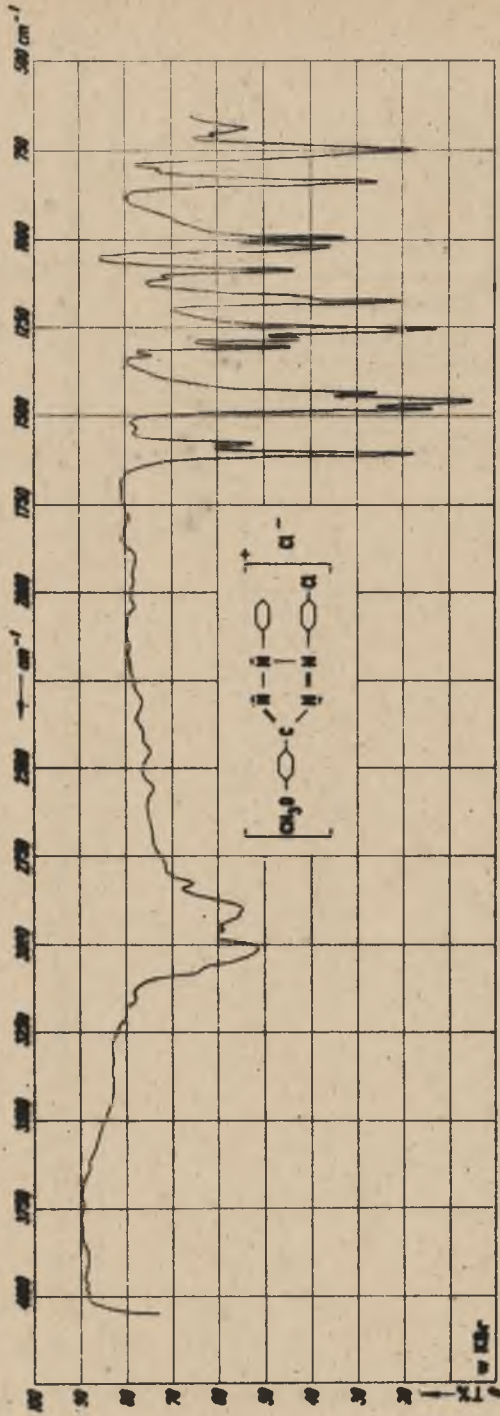
Rys. 21. Widmo absorpcji w podczerwieni czterochlorogalanu 2-(4'-chlorofenyl)-3, 5-difurylo-10-tetrazolowego



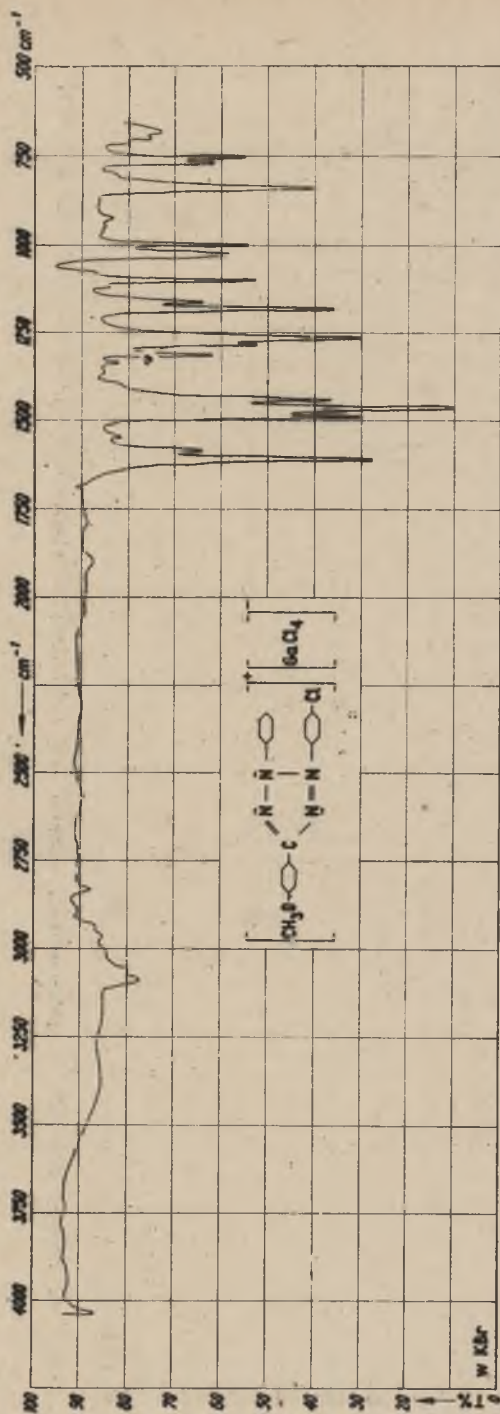
Rys. 22. Widmo absorpcji w podczerwieni chlorku 2-(3'-nitrofenylo)-3, 5-dwufenylo-tetrazoliowego



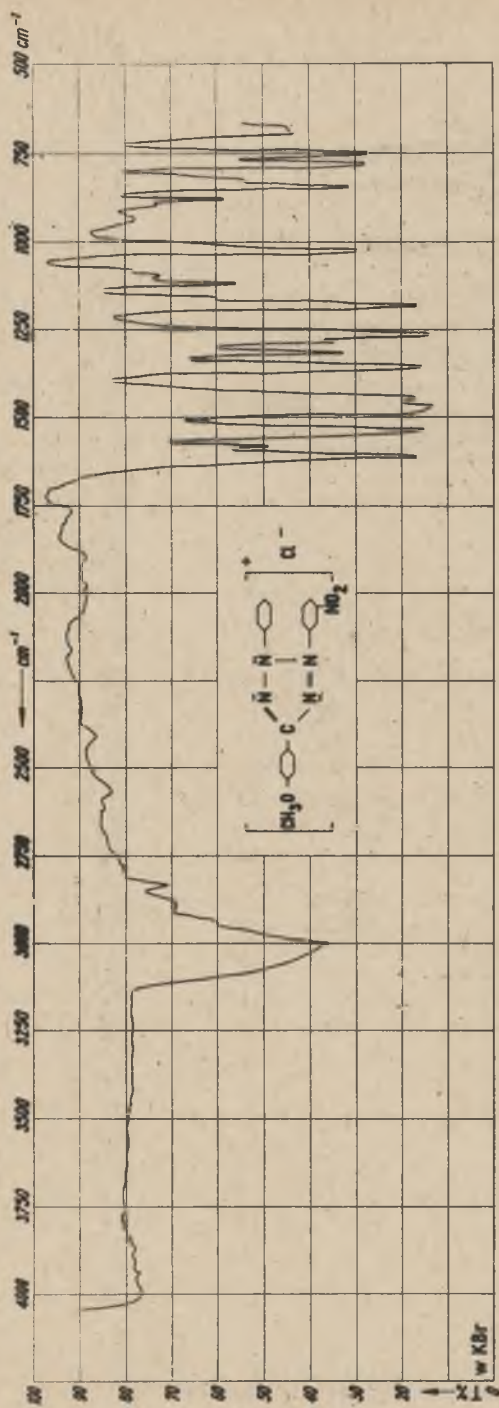
Rys. 23. Widmo absorpcji w podczarwieni czterochlorogalanu 2-(3'-nitrofenylo)-3, 5-dwufenylo-tetrazoliowego



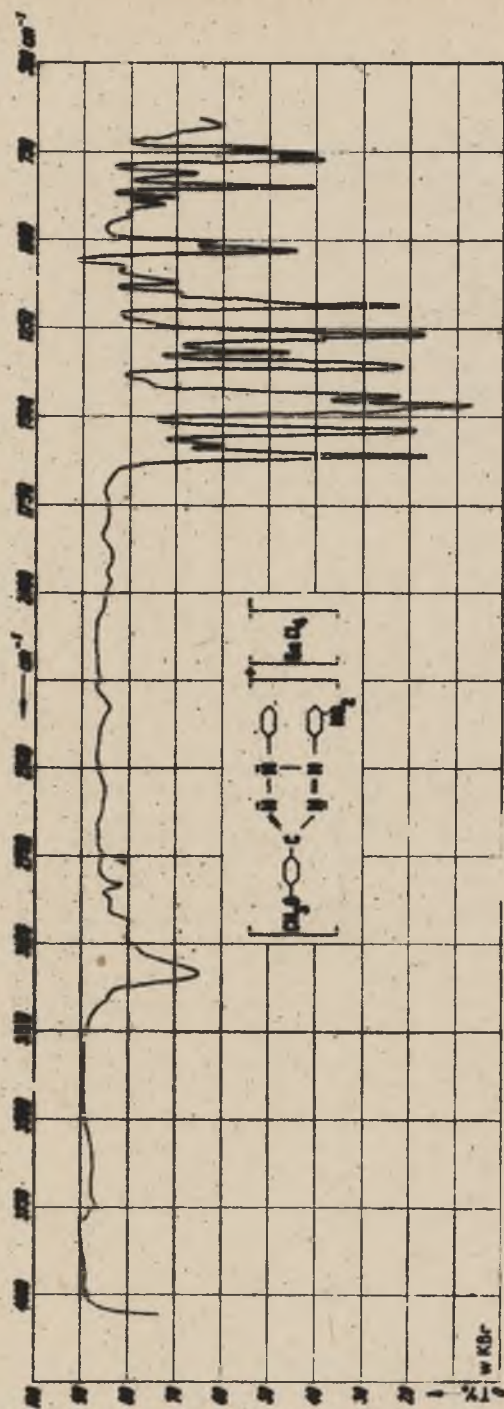
Rys. 24. Widmo absorpcji w podczerwieni chlorku 2-(4'-chlorofenyl)-3-fenyl-5-(4'-metoksyfenyl)-tetrazoliowego



Rys. 25. Widmo absorpcji w podczerwieni czterochlorogalanu 2-(4'-chlorofenyl)-3-fenyl-5-(4'-metoksyfenyl)-tetrazoliowego

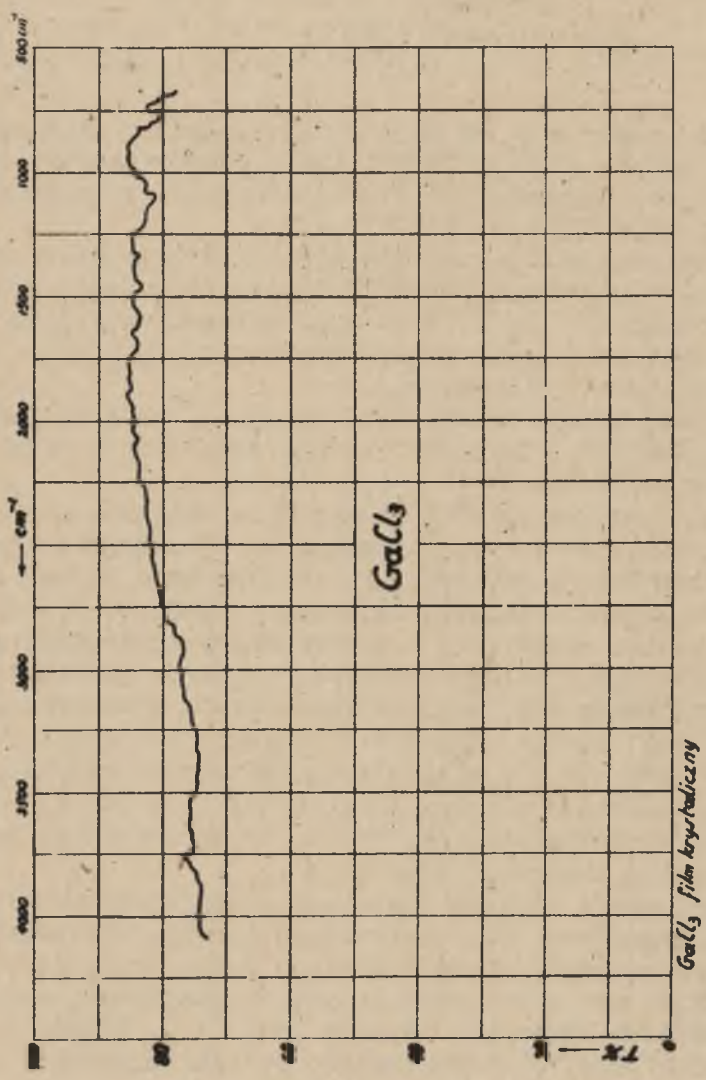


Rys. 26. Widmo absorpcji w podczerwieni chlorunku 2-(3'-nitrofenylo)-3-fenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowego



Rys. 27. Widmo absorpcji w podczarwieni czterochlorogalanu 2-(3'-nitrofenylo)-3-fenylo-5-(6'-metoksyfenylo)-tetrasolowegr





Rys. 28. Widmo absorpcji w podczernieni trójchlorku galowego krystalicznego

## WNIOSKI KOŃCOWE

Niniejsza praca miała na celu przeprowadzenie studiów nad różnymi solami tetrazoliowymi kwasu chlorogalowego, dla późniejszego zastosowania ich w metodach analitycznych oddzielania, oznaczania i ekstrakcji galu.

Po raz pierwszy otrzymano sole 2,3,5-trójfenylotetrazoliowe chlorokompleksowych kwasów indowego, talowego, cynkowego i złotowego oraz sole trójfenylotetrazoliowe kwasu czterochlorogalowego zawierające podstawniki  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  i  $\text{Cl}$  w pierścieniach benzenowych.

Analizą chemiczną i metodą Joba ustalono, że jeden mol chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego łączy się z jednym molem chlorku galowego.

Oznaczając rozpuszczalność otrzymanych związków w benzenie stwierdzono, że czterochlorogalan 2-(4'-chlorofenylo)-3,5-dwufenylotetrazoliowy jest prawie 5-krotnie lepiej rozpuszczalny w benzenie aniżeli czterochlorogalan 2,3,5-TPT. Może on więc mieć praktyczne zastosowanie w ekstrakcji galu.

Pomiary absorpcji światła wodnych roztworów chlorków czterochlorogalanów trójfenylotetrazoliowych wykazały, że jon  $[\text{GaCl}_4]^-$  nie zmienia charakteru krzywych absorpcji światła, a tylko grupa  $\text{CH}_3\text{O}$  w pierścieniu benzenowym wpływa na przesunięcie maksimum absorpcji światła z  $\lambda = 248 \text{ m}\mu$  do  $\lambda = 270 \text{ m}\mu$  oraz że podstawniki  $\text{CH}_3\text{O}$  i  $\text{NO}_2$  podwyższają molarne współczynniki absorpcji światła.

Krzywe absorpcji światła benzenowych roztworów chlorków i czterochlorogalanów trójfenylotetrazoliowych nie zawierających i zawierających w pierścieniach benzenowych podstawniki  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  i  $\text{Cl}$  mają jednakowy charakter, wszystkie wykazują maksimum absorpcji światła przy  $\lambda = 278 \text{ m}\mu$ , a tylko czterochlorogalan 2,3-dwufenylo-5-(4'-metoksyfenylo) tetrazoliowy wykazał najwyższą absorpcję, można go wykorzystać do spektrofotometrycznego oznaczania galu.

Stwierdzono, że 1,5-dwufenyloformazan tworzy fioletowy związek z kwasem czterochlorogalowym, dający się ekstrahować benzenem.

Przekonano się z Z.Ecksteinem, że w technice zdejmowania widm absorpcyjnych w podczerwieni, otrzymanych związków, można stosować ch.cz. KCl zamiast specjalnego importowanego KBr.

Udowodniono jednoznacznie drogą analizy chemicznej i zdjęciami widm absorpcyjnych w podczerwieni, że wyekstrahowany związek z 6 M roztworu HCl zawierającego [TPT]Cl i GaCl<sub>3</sub> jest czterochlorogalanem 2,3,5-trójfenylotetrazoliowym.

Zgodnie z przypuszczeniem stwierdzono, że widmo absorpcyjne w podczerwieni czterochlorogalanu 2,3,5-TPT posiada charakterystyczne pasmo w zakresie liczb falowych 495 cm<sup>-1</sup> - 493 cm<sup>-1</sup>.

## LITERATURA

- [1] Strunz H., Geier B.H., Seelieger E.: N.Jb Miner. Mh 241 (1958)
- [2] Wagner G., Gitzen W.: Usp. Chim., 22, 106 (1953)
- [3] Haken W.: Chem. Ind., 10, 537 (1958)
- [4] Schreiter W.: Seltene Metale Band I, 200, Leipzig 1960.
- [5] Breteque P.; Bull. Soc. Chim. France, 1, 48 (1961)
- [6] Iwanow-Jemin B.N., Niselson L.A., Larjonowa L.J.: Ż. neorg. Chim., 7, 522 (1962)
- [7] Sawczenko G.S., Tananajew I.W., Wołodina A.N.: Ż. neorg. Chim., 7, 121 (1962)
- [8] Kleiner K.E., Grydczyna G.I.: Ż. neorg. Chim., 5, 202 (1960)
- [9] Greenwood N.N., Wade K.: J.Chem.Soc., 1527 (1956)
- [10] Klemm W., Tilk W., Jacobi H.: Z. anorg. Chem., 207, 187 (1932)
- [11] Van Dyke R.F., Crawford H.E.: J.Amer. Chem. Soc., 72, 2829 (1950)
- [12] Iwanow-Jemin B.N., Rabowik J.J.: Ż. neorg. Chim., 4, 2228 (1959)
- [13] Greenwood N.N., Worrall J.J.: J.Chem.Soc., 1, 353 (1960)
- [14] Cook D.: Can.J.Chem., 40, 480 (1962)
- [15] Iwanow-Jemin B.N., Niselson L.A., Rabowik J.J., Larjonowa L.E.: Ż. neorg. Chim., 6, 1142 (1961)
- [16] Koczetskowa A.P., Tronew W.G., Giliarow O.N.: Ż. neorg. Chim., 6, 1582 (1961)
- [17] Polijektow N.S., Kisieliewa N.K.: Ż. anal. Chim., 13, 555 (1958)

- [18] Geilmann W., Wrigge F.W.: Z. anorg. Chem., 209, 129 (1932)
- [19] Moser L., Brukl A.: Monatsh, 50, 181 (1928)
- [20] Gastinger E.: Z.anal. Chem., 140, 252 (1953)
- [21] Ato S., Sci. Papers. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 15, 289 (1931)
- [22] Busiew A.I., Topcowa W.G., Ż.anal.Chim., 15, 698 (1960)
- [23] Patrovsky V.: Chem.Listy, 47, 1338 (1953)
- [24] Czerkaszina F.W.: Zawod. Łab., 22, 276 (1956)
- [25] Wilard H.H.: Fogg H.C., J. Am. Chem. Soc., 59, 40 (1937)
- [26] Onishi H.: Anal. Chem., 27, 832 (1955)
- [27] Sojferman I.A.: Zawod. Łab., 24, 823 (1958)
- [28] Skriebkowa L.M.: Ż. anal. Chim., 16, 422 (1961)
- [29] Mołot L.A., Kulberg E.M.: Ż. anal. Chim., 11, 198 (1956)
- [30] Ladenbauer I.M., Slana O.: Mikrochim. Acta, 1219 (1956)
- [31] Szczerbow D.P., Iwankowa A.I.: Zawod. Łab., 24, 667 (1958)
- [32] Łukin A.M., Zawarichina G.B.: Ż. anal. Chim., 13, 66 (1958)
- [33] Karanowicz G.G., Jonowa L.A., Podolskaja B.L.: Ż. anal. Chim., 13, 439 (1958)
- [34] Koremman I.M., Szejanowa F.R., Kunszyn S.O.: Ż.anal. Chim., 15, 36 (1960)
- [35] Alimarin P., Gaławina A.P., Torgow W.G.: Zawod. Łab., 26, 709 (1960)
- [36] Příbil R., Kopanica M.: Mikrochim. Acta, 29 (1962)
- [37] Busiew A.I., Talipowa T.L., Skriebkowa L.M.: Ż. anal. Chim., 17, 180 (1962)
- [38] Kirley J.: Analyst. Chim. Acta, 26, 458 (1962)
- [39] Szkrobot E.P.: Ż. anal. Chim., 17, 311 (1962)
- [40] Jankovsky J.: Talanta 2, 29 (1959)
- [41] Steinbach J.F., Freiser H.: Anal.Chem., 26, 375 (1954)

- [42] Busiew A.J., Żołondskaja T.N., Kuźniecowa Ż.M.: *Ż. anal. Chim.*, 15, 49 (1960)
- [43] Pierce T.B., Peck P.F.: *Anal. Chim. Acta*, 27, 392 (1962)
- [44] Korowin S.S., Iwanowa R.W., Sankowa O.W., Balszakow K.A.: *Ż. prikl. Chim.*, 34, 1007 (1961)
- [45] Bolszakow K.A., Sieriakow G.W.: *Ż. prikl. Chim.*, 34, 1021 (1961)
- [46] Kuźniecowa W.K., Tananajew N.A.: *Ż. neorg. Chim.*, 6, 476 (1961)
- [47] Pukas T.: *Chemia anal.*, 5, 513 (1960)
- [48] Pukas T.: *Zesz. Nauk Pol. Śl. Chemia*, 5, 57 (1961)
- [49] Nineham A.W.: *Chem. Revs.*, 55, 355 (1955)
- [50] Ried W.: *Angew. Chem.*, 64, 391 (1952)
- [51] Pechmann H.: *Ber.*, 25, 3175 (1892)
- [52] Pechmann H., Runge P.: *Ber.*, 27, 2920 (1894)
- [53] Kuhn R., Jerchel D.: *Ber.*, 74, 941, 949 (1941)
- [54] Bamberger E., Wheelwright E.W.: *Ber.*, 25, 3201 (1892)
- [55] Wizinger R., Biro V.: *Helvetica Chimica Acta*, 32, 901 (1949)
- [56] Jerchel D., Fischer H.: *Ann.*, 563, 200 (1949)
- [57] Hirsch B.: *Ann.*, 637, 167 (1960)
- [58] Hirsch B.: *Ann.*, 637, 173 (1960)
- [59] Hirsch B.: *Ann.*, 637, 189 (1960)
- [60] Ermakowa M.I., Wasiliewa N.L., Postowski I.J.: *Ż. analit. Chim.* 16, 8 (1961)
- [61] Fairbridge R.A., Wilhs K.I., Bosth R.G.: *Biochem. J.*, 49, 423 (1951)
- [62] Fischer F.G., Dörfel H.: *Z. Physiolog. Chem.* 277, 164 (1954)
- [63] Bamberger E., Padowa R., Ormerod E.: *Ann.*, 446, 260 (1925)
- [64] Sebba F., Pugh W.: *J. Chem. Soc. (London)* 1373 (1937)
- [65] Moser L., Brukl A.: *Monatsh.*, 51, 325 (1929)

- [66] Biltz W., Wein W.: Z. anorg. Chem., 148, 192 (1925)
- [67] Job P.: Ann. de Chim. (Paris), 9, 113 (1928)
- [68] Iones M.M., Innes K.K.: J.Chem. Phys., 62, 1005 (1958)
- [69] Hecht H., Jander G., Schlapmann H.: Z. anorg. Chem., 254, 255 (1947)
- [70] Fischer W., Jubermann O.: Z.anorg. Chem., 227, 227 (1936)
- [71] Duyckaerts G.: Analyst, 84, 201 (1959)
- [72] Bellanato J.: Spectrochimica Acta, 16, 1344 (1960)
- [73] Tolk A.: Spectrochimica Acta, 17, 511 (1961)
- [74] Lawson K.E.: Infrared Absorption of Inorganic Substances, New-York, 1961.
- [75] Woodward L.A., Nord A.A.: J.Chem. Soc., 3721 (1956)
- [76] Cook D.: Can.J.Chem., 40, 480 (1962)
- [77] Jörgensen C.K.: Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Oxford-London 1962.
- [78] Wasyliewa N.L., Jermakowa M.J.: Ż.anal. Chim. 18, 43 (1963)



2.4.1.1. Wstęp . . . .	48		
2.4.1.2. Odczynniki . . .	49		
2.4.1.3. Aparatura . . .	50		
2.4.1.4. Postępowanie . .	50		
2.4.1.5. Porównanie widm absorpcyjnych światła w podczerwieni chlorku 2,3,5-TPT i jego związków z chlorkami Ga, In, Tl, Pt . . . .	51		
2.4.1.6. Porównanie widm absorpcyjnych w podczerwieni chlorku 2,3,5-TPT i czterochlorogalanów „S” otrzymanego przez			
			strącenie i „E” odzyskanego z ekstraktu benzenowego . . . .
		2.4.1.7. Porównanie widm absorpcyjnych w podczerwieni chlor- ków i czterochlorogalanów trójfenylo- tetrazoliowych zawierających pod- stawniki $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_3\text{O}$ , $\text{NO}_2$ i $\text{Cl}$ w pierścien- iach benzenowych	63
		WNIOSKI . . . . .	76
		LITERATURA . . . . .	78



BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Śląskiej

P 3345/63