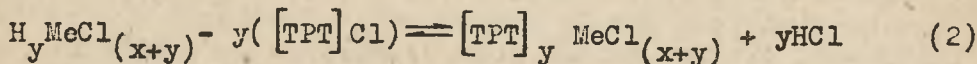
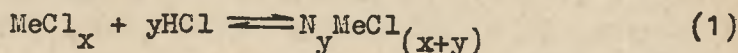


TADEUSZ PUKAS, HANNA GOSZCZYŃSKA  
Katedra Chemii Nieorganicznej

BADANIA NAD CHLOROKOMPLEKSOWYMI SOLAMI  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$   
Z CHLORKIEM 2,3,5-TRÓJFENYLOTETRAZOLIOWYM

Punktem wyjścia dla obecnych badań stały się studia nad związkami chlorokompleksowymi jonów galu z jonami trójfenylotetrazoliowymi [1,2]. Studia te wykazały, że kompleksowy kwas czterochlorogalowy tworzy z jonami trójfenylotetrazoliowymi kompleksową sól o składzie  $[TPT][GaCl_4]$  trudno rozpuszczalną w roztworach wodnych 6 M kwasu solnego. Stwierdzono, że ta kompleksowa sól wykazuje rozpuszczalność w benzenie, która to cecha daje podstawę dla możliwości jej ekstrahowania tym rozpuszczalnikiem. Stwarza to możliwość oznaczania galu na drodze spektrofotometrycznej przez pomiary absorpcji ekstraktu benzenowego [3]. Niniejsze badania miały wykazać czy jony  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  i  $Fe^{3+}$  tworzą podobne kompleksy, jaki jest skład takich kompleksów i czy własności fizyczne i chemiczne mogą dawać podstawę dla zastosowania tych kompleksów dla celów analitycznych [4].

Wstępne badania wykazały, że jony metali będących obiektem studiów w niniejszej pracy, dają sole kompleksowe z chlorkiem trójfenylotetrazoliowym. Stwierdzono, że trwałość poszczególnych soli kompleksowych jest niewielka w roztworach wodnych na skutek daleko zachodzącej hydrolizy. Równania obrazujące poszczególne stadia tworzenia kompleksu:



Rozpad soli kompleksowej powodowany nadmiarem kwasu solnego w roztworze jest przyspieszany przez strącanie się chlorku trójfenylo-tetrazoliowego na skutek szybko malejącej rozpuszczalności tego odczynnika w roztworach zawierających większe stężenie jonu chlorkowego. Wydaje się, że ten fakt może stwarzać bardzo poważne trudności preparatywne przy próbach otrzymania kompleksu niklowego w stanie stałym.

Stwierdzono, że kompleksowa sól jonu  $\text{Co}^{2+}$  w roztworach wodnych ulega daleko posuniętej hydrolizie, połączonej z odtworzeniem wolnego jonu kobaltowego i jonu trójfenylo-tetrazoliowego. Hydroliza kompleksu żelazowego prowadzi do otrzymania w ostatecznym efekcie wodorotlenku żelazowego, na skutek następczej hydrolizy soli żelazowej uwalnianej z kompleksu tetrazoliowego.

Wydaje się, że racjonalną drogą badań dalszych tego zagadnienia, będzie stwierdzenie różnic w widmach w nadfiolecie dla jonu tetrazoliowego wolnego oraz jonów kompleksowych, w skład których wchodzi układ tetrazoliowy. Gdyby różnice takie dało się wykazać, istniałaby możliwość badania równowag w roztworach wodnych pomiędzy układami: jon tetrazoliowy - jon badanego metalu - jon wodorowy. Badania te pozwoliłyby na wyznaczenie stałych nietrwałości kompleksów omawianego typu.

Wyznaczanie widm w nadfiolecie dla soli kompleksowych, łączy się z zagadnieniem otrzymania roztworów tych kompleksów w rozpuszczalnikach, w których wykluczyć można by ich hydrolizę. Najbardziej odpowiednimi wydają się być rozpuszczalniki o charakterze węglowodorowym (cykloheksan, benzen) lub też mało polarne (czterochlorek węgla, chloroform). Niestety okazało się, że otrzymane kompleksy soli żelaza i kobaltu nie wykazują praktycznej rozpuszczalności w tych rozpuszczalnikach. Jednym rozpuszczalnikiem, który rokuje nadzieję na możliwość zastosowania dla wyżej wymienionych celów jest metanol (a być może także inne alkohole alifatyczne).

Skład kompleksów oznaczono na drodze analitycznej określając zawartość reszty organicznej (zawartość azotu) oraz zawartość metalu. Metoda Joba pozwoliła na uzyskanie danych, które skład ten potwierdzą na niezależnej drodze.

## LITERATURA

- [1] Nineham A.W.: Chem.Revs., 55, 355 (1955).
- [2] Pukas T.: Chemia Anal., 5, 513 (1960).
- [3] Pukas T.: Zesz. Nauk. Pol. Śl. Chemia, 5, 57 (1961).
- [4] Pukas T.: Studia nad związkami chlorokompleksowych jonów galu i innych metali z jonami trójfenylo-tetrazoliowymi (praca habilitacyjna, Chemia 15).