KOMPLEKSOWE SOLE JONU TETRAZOLIOWEGO[1,7] Z JONAMI KWASÓW CZTEROCHLOROGALOWEGO, INDOWEGO, TALOWEGO I INNYCH METALI

COMPLEX SALTS OF TETRAZOLIUM ION WITH IONS OF TETRACHLOROGALLIC, INDIC, THALLIC, AND CHLOROACIDS OF OTHER METALS

Tadeusz PUKAS

Katedra Chemii Nieorganicznej Politechniki Śląskiej, Gliwice

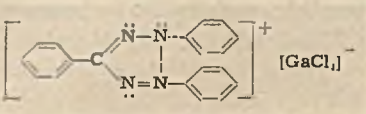
Otrzymano związki kompleksowych jonów kwasów czterochlorogalowego, czterochloroindowego, czterochlorotalowego, czterochlorocynkowego z jonem 2,3,5-trójfenylotetrazoliowym[3,4]. Do roztworu chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego w 6 m HCl wlewano roztwór odpowiedniego chlorku metalu w 6 m HCl[5]. Strącone krystaliczne związki przemywano 5 m roztworem HCl, odwirowywano i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad NaOH[5–7].

W tablicy 1 zestawiono wyniki analityczne i ustalone niektóre własności fizykochemiczne kompleksowych związków tetrazoliowych kwasów chlorometali: galu, indu, talu, cynku, złota i platyny.

Roztwór czterochlorogalanu w benzenie ma maksimum absorpcji światła przy długości fali $\lambda = 278$ mμ.

Tablica 1.

Zestawienie wyników analitycznych i niektórych własności fizykochemicznych kompleksowych soli tetrazoliowych

L. p.	Nazwa	Wzór	% N obl.	% N znal.	Barwa	Temp. topn.** °C	20° Rozp. w C_6H_6 g/l
1	czterochlorogalan 2,3,5-trójfenylo-tetrazoliowy		10,96	10,92	kremowa	141,5—143,5	$4{,}1\cdot10^{-4}$
2	czterochloroindan (2,3,5,-TPT)*	$[TPT^*]^+ [InCl_4]^-$	10,08	10,12	lekko żółta	213—214,5	—
3	czterochlorotalan (2,3,5,-TPT)	$[TPT]^+ [TlCl_4]^-$	8,68	8,80	śnieżno biała	150—151	$1{,}2\cdot10^{-1}$
4	czterochlorocynkan (2,3,5,-TPT)	$[TPT]_2^+ ZnCl_4]^{2}$	13,91	14,01	żółta	252—254	—
5	czterochlorozłocian (2,3,5-TPT)	$[TPT]^+ [AuCl_4]^-$	8,77	8,74	żółta cytryn.	180—182	—
6	sześciochloroplatynian (2,3,5-TPT)$_2$	$[TPT]_2^+ [PtCl_6]^{2}$	11,13	10,96	pomarańczowa	217—218,5	—

* $(TPT)^+$ = jon trójfenylotetrazoliowy.

** t.t. niekorygowane.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Ustalenie składu kompleksu galowego metodą Joba[8)]

Sporządzono izomolarne roztwory chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego w 6 m HCl i chlorku galowego w 6 m HCl o stężeniach $c = 7{,}9 \cdot 10^{-5}$m.

Postępowanie: 20 ml mieszaniny izomolarnych roztworów ekstrahowano benzenem przez 30 sec — wstrząsanie. Mierzono absorpcję światła ekstraktu benzenowego w ultrafiolecie przy długości fali $\lambda = 278$ mμ w kiuwetach kwarcowych o grubości warstwy roztworu 1 cm. Wyniki pomiarów zestawiono w tablicy 2. Z pozycji 6 tablicy 2 wynika, że maksimum absorpcji przypada przy równych objętościach izomolarnych roztworów chlorku galowego i chlorku 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego w 6 m HCl.

Tablica 2

Absorpcja światła przy $\lambda = 278$ mμ ekstraktu benzenowego mieszanin izomolarnych roztworów $GaCl_3$ i (TPT)Cl. Kiuwety kwarcowe, $l = 1$ cm

Lp.	ml $GaCl_3$	ml (TPT)Cl	A
	$c = 7{,}9 \cdot 10^{-5} \cdot l^{-1}$		
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

Wyniki analizy chemicznej i pomiary metodą Joba pozwoliły na ostateczne ustalenie wzoru czterochlorogalanu 2,3,5-trójfenylotetrazoliowego jako $[C_{19}H_{15}H_4]^+ [GaCl_4]^-$.

Czterochlorogalany 2,3,5 trójfenylotetrazoliowe zawierające w pierścieniu fenylowym podstawniki —CH_3, —OCH_3, —NO_2, —Cl

Otrzymywanie: Do roztworu chlorku galowego w 6 m HCl wlewano roztwór odpowiedniego chlorku trójfenylotetrazoliowego w 6 m HCl. Strącono barwne krystaliczne osady, odwirowywano, przemywano 5 m HCl i suszono pod zmniejszonym ciśnieniem nad NaOH.

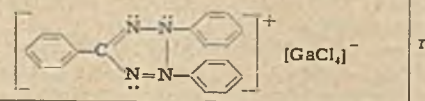
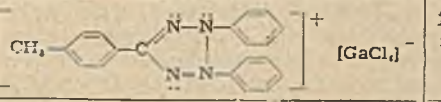
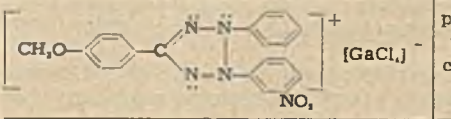
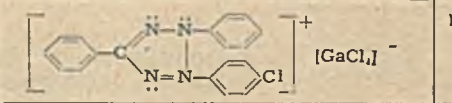
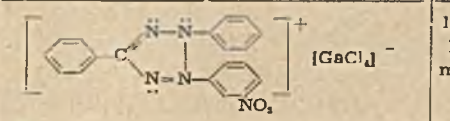
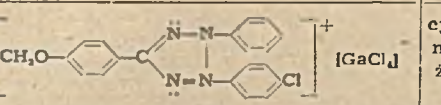
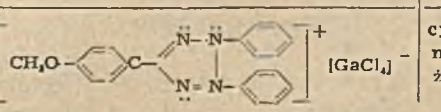
W tablicy 3 zestawiono wyniki analityczne i niektóre zbadane własności fizyczne.

Otrzymano widma absorpcyjne w podczerwieni związków wymienionych w tablicy 3 dla zakresu liczb falowych od 3500 do 675 cm^{-1}. Analiza widm w toku. W przygotowaniu sporządzenie widm poniżej liczby falowej 675 cm^{-1}.

Pomiary wykonano na spektrofotometrze f-my Unicam SP-500 oraz na dwuzwiązkowym samoczynnie rejestrującym spektrofotometrze f-my Hilger model H-800, z użyciem 60° pryzmatu z chlorku sodowego.

Tablica 3

Wyniki badań związków kompleksowych, czterochlorogalanów trójfenylo-tetrazoliowych, zawierających podstawniki w pierścieniach fenylowych

L. p.	Nazwa czterochlorogalan	Wzór	Barwa	% N obliczono	% N znaleziono	Roztwór wodny 20°C maks. abs. mμ	Roztwór wodny 20°C molarny współ. abs. światła
1	2,3,5-trójfenylotetrazoliowy		kremowa	10,96	10,92	248	25800
2	2-3-dwufenylo-5-(4'-metylofenylo)-tetrazoliowy		jasno żółta	10,67	10,65	252	—
3	2-(3'-nitrofenylo)-3-fenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowy		pomarańczowa	11,95	12,00	270	39800
4	2-(4'-chlorofenylo)-3,5-dwufenylo-tetrazoliowy		biała	10,27	10,37	248	26000
5	2-(3'-nitrofenylo)-3,5-dwufenylo-tetrazoliowy		lekko kremowa	12,60	12,69	250	34500
6	2-(4'-chlorofenylo)-3-fenylo-5-(4' metoksy-fenylo)--tetrazoliowy		cytrynowo żółta	9,74	10,08	276	37000
7	2,3-dwufenylo-5-(4'-metoksyfenylo)-tetrazoliowy		cytrynowo żółta	10,36	10,60	274	34000

Otrzymano 11. IX. 1962.

LITERATURA CYTOWANA

1. Pechmann H. V., Runge P., *Ber.*, 27, 2920 (1894).
2. Ried W., *Angew. Chem.*, 64, 391 (1952).
3. Bamberger E., Padova R., Ormerod E., *Ann.*, 446, 260 (1925).
4. Nineham A. W., *Chem. Revs*, 55, 355 (1955).
5. Pukas T., *Chemia anal.*, 5, 513 (1960).
6. Jerchel D., Fischer H., *Ann.*, 563, 200 (1949).
7. Jerchel D., Fischer H., *Ann.*, 563, 208 (1949).
8. Job P., *Ann. Chim.*, 9, 113 (1928).

SUMMARY

Complex compounds of ions of chlorogallic, indic, thallic, zincic, auric, and platinic acids with 2,3,5-triphenyltetrazolium ion have been prepared. The composition of these compounds was determined analytically and according to Job's method: (TPT) ($GaCl_4$), (TPT) ($ZnCl_4$), (TPT) ($TlCl_4$), (TPT) ($AuCl_4$), and $(TPT)_2$ ($PtCl_6$).

The ultraviolet light absorption of aqueous solutions of these compounds and of the benzene solution of the gallic compound, the only compound soluble in benzene, was investigated.

It was established that the maximum of light absorption for the aqueous solutions lies at the wavelength ca. 252 mμ and for the benzene solution at the wavelength ca. 278 mμ.

The molar absorptivity for the aqueous solution of (TPT)Cl and (TPT) ($GaCl_4$) has been found. It is about 30000.

2,3,5-Triphenyltetrazolium tetrachlorogallates with some substituents in the benzene ring (—CH_3, —OCH_3, —NO_2, —Cl) have been obtained.

The curves of light absorption for the aqueous solutions of these salts in the region 200 mμ — 320 mμ have been determined. The molar absorptivities have been calculated. It was found that the —OCH_3 group shifts the absorption maximum of the aqueous solutions to the wavelength ca. 270 mμ and increases the molar absorptivity by about 20 per cent, and the Cl substituent in the benzene ring decreases the molar absorptivity by ca. 20 per cent.

Infrared spectra for these compounds in the region 3500 — 675 cm^{-1} were investigated.

The measurements were carried out by means of a Unicam SP-500 spectrophotometer and the double-beam spectrophotometer with automatic recording, Hilger Model H-800 (sodium chloride prism).

Department of Inorganic Chemistry
Silesian Institute of Technology, Gliwice