

SPEKTROFOTOMETRICKÉ ŠTÚDIUM RODANIDOVÝCH KOMPLEXOV MEĎNATÝCH VO VODNO-ACETÓNOVOM PROSTREDÍ

VLADISLAV HOLBA

Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity
Komenského v Bratislave

Štúdiom zloženia komplexov, ktoré vznikajú zmiešaním roztoku meďnatej soli s roztokom alkalického rodanidu, zaoberali sa L. M. Kulberg a A. K. Gorlinskij [1]. Na základe spektroskopických štúdií vyslovil domnienku, že sfarbenie je zapríčinené vznikom komplexnej zlúčeniny typu $\text{Cu}(\text{SCN})_n^{2-n}$, pričom číslu n pripisovali hodnotu 3 alebo 4. M. Oudinet a F. Gallais [2] v práci o povahe a stabilite komplexných iónov, ktoré existujú v roztokoch meďnatej soli a alkalického rodanidu, použili spektrofotometrickú aplikáciu metódy kontinuítých variácií a uvádzajú zloženie komplexov a ich konštanty nestálosti. Dokázali existenciu komplexu $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ a vyslovili domnienku o existencii komplexu $\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$, na prítomnosť ktorého poukazujú výsledky získané pri výpočte konštánt nestálosti na základe merania neekvimolárnych roztokov. Doterajšie práce nepodávajú ucelený obraz o tvorbe komplexných zlúčenín meďnato-rodanidových. Preto sme preskúmali roztoky meďnatých solí a alkalického rodanidu metódou posunu rovnováh a metódou kontinuítých variácií pri rozličných vlnových dĺžkach.

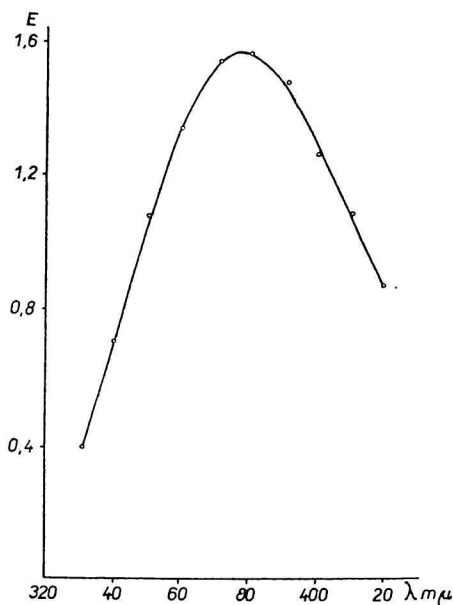
Experimentálna časť

Extinkcia roztokov sa merala univerzálnym spektrofotometrom Zeiss. Šírka spektrálneho intervalu bola menšia než $5 \mu\text{m}$. Pri príprave roztokov sa použil dusičnan meďnatý a rodanid draselný čistoty p. a. Chemikálie sa pred použitím prekryštalovali. Obsah meďi v roztoku dusičnanu meďnatého sa stanovil elektroanalyticky a faktor rodanidového roztoku odmerne spätnou titráciou nadbytočného dusičnanu strieborného. Použitý acetón bol čistoty p. a. a prečistil sa obvyklým spôsobom. Roztoky sa merali hneď po príprave, pretože v týchto sústavách prebieha oxydačno-redukčná reakcia [3]:

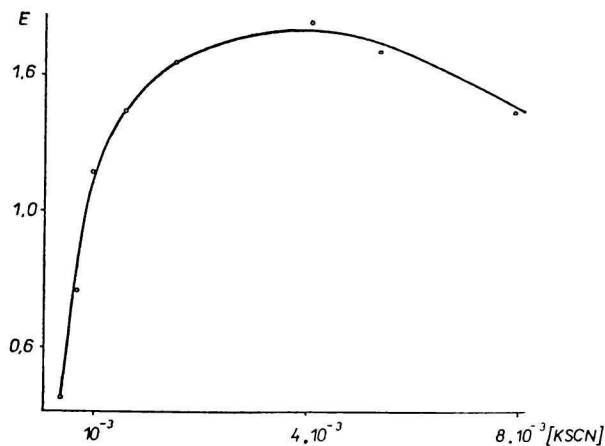


Nerozpustný rodanid meďný, ktorý vzniká pri tejto reakcii, spôsobuje zmenu extinkcie a zákal roztoku. Všetky merania sa robili v 90 % acetóne. Po zmiešaní roztokov dusičnanu meďnatého a rodanidu draselného ihneď vzniká trávovozelené sfarbenie, ktoré s nadbytkom rodanidu postupne prechádza do červenohneda. Maximum extinkcie roztokov pri pomere $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{SCN}^-] = 1 : 2$ možno pozorovať v oblasti $380 \mu\text{m}$ (obr. 1). V ďalšom sa použila metóda kontinuítých variácií [4, 5, 6] a metóda posunu rovnováh [7]. Pri vyšetřovaní roztokov dusičnanu meďnatého a rodanidu draselného metódou kontinuítých variácií sa pri vlnovej dĺžke $380 \mu\text{m}$ zistilo zloženie komplexu odpovedajúce pomeru $\text{Cu}^{2+} : \text{SCN}^- = 1 : 2$. Roztoky dusičnanu meďnatého a rodanidu draselného sa pri vlnovej dĺžke $380 \mu\text{m}$ skúmali aj metódou posunu rovnováh. Pri konštantnej

koncentracii dusičnanu meďnatého a postupne rastúcej koncentracii rodanidu extinkcia roztokov najprv stúpa a po dosiahnutí určitej hodnoty s ďalším prídavkom rodanidu klesá (obr. 2). Pokles možno vysvetliť tvorbou komplexov s väčším obsahom iónov



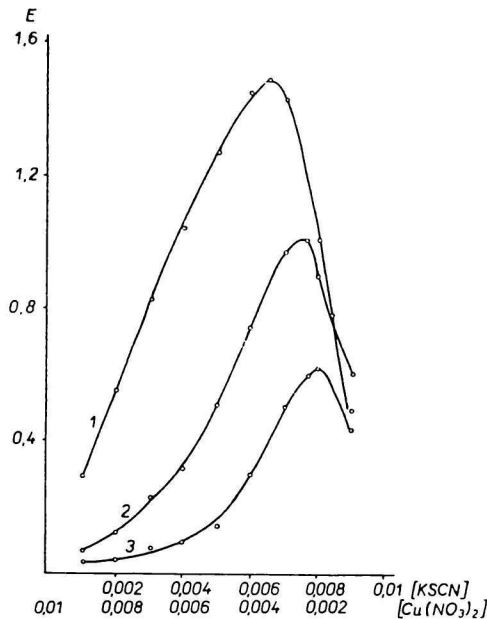
Obr. 1. Absorpčná krivka roztoku dusičnanu meďnatého a rodanidu draselného. Koncentrácia $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 10^{-2}$ M, $\text{KSCN} = 2 \cdot 10^{-2}$ M. Hrúbka kvety 0,496 cm.



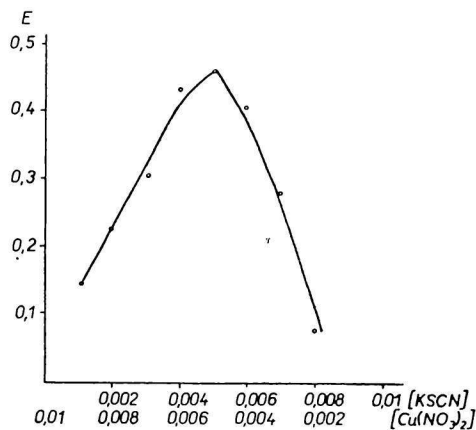
Obr. 2. Závislosť zmeny extinkcie od koncentrácie KSCN pri konštantnej koncentrácii $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Koncentrácia $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,00066$ M, KSCN od 0,000133 M do 0,00933 M. Vlnová dĺžka 380 m μ , hrúbka kvety 1,993 cm.

SCN⁻. Za účelom overenia tohto predpokladu skúmala sa závislosť polohy maxima Jobovej krivky od vlnovej dĺžky. Pre vlnovú dĺžku 380 m μ leží maximum pri pomere zložiek 1 : 2, pre vlnovú dĺžku 425 m μ pri pomere 1 : 3 a pre vlnovú dĺžku 460 m μ pri pomere 1 : 4 (obr. 3). Pomer zložiek 1 : 1 sa z polohy maxima zistil v blízkej ultrafialovej oblasti pri 330 m μ (obr. 4). Krivka na obr. 2 sa podľa [7] vyhodnocovala pomocou vzťahu

$$\log \frac{\text{Cu}(\text{SCN})_n^{2-n}}{\text{Cu}^{2+}} = f(\log \text{SCN}^-)$$



Obr. 3. Krivky získané metódou kontinuitných variácií. Úhrnná koncentrácia 10⁻² M. Hrúbka kvety 0,498 cm. Vlnová dĺžka pri krivke 1 380 m μ , pri krivke 2 425 m μ a pri krivke 3 460 m μ .



Obr. 4. Krivka získaná metódou kontinuitných variácií. Úhrnná koncentrácia 10⁻² M. Hrúbka kvety 0,498 cm. Vlnová dĺžka 330 m μ .

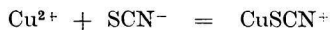
Použitím metódy najmenších štvorcov vychádza pre počet koordinovaných iónov SCN⁻ číslo blízke jednotke ($n = 1,168$). Okrem toho sa skúmala aj závislosť polohy maxima extinkcie ako funkcie vlnovej dĺžky od koncentrácie mednatých iónov. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Cu ²⁺ : SCN ⁻	λ_{max} [m μ]
1 : 4	395
2 : 4	390
3 : 4	380
4 : 4	380
6 : 4	375

Diskusia

Zdanlivý nesúhlas výsledkov získaných pri vlnovej dĺžke 380 m μ metódou kontinuítých variácií a metódou posunu rovnováh možno vysvetliť stupňovitou tvorbou komplexov:

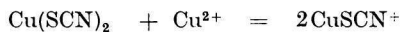
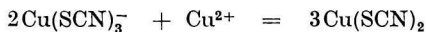
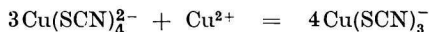


O stupňovitej tvorbe komplexov svedčí aj tvar kriviek (obr. 3) odpovedajúcich vlnovým dĺžkam 425 m μ a 460 m μ (prehnuté lavé vetvy). Za účelom podopretia dôkazu postupnej tvorby komplexov skúmala sa aj závislosť polohy maxima extinkcie od koncentrácie meďnatých iónov. Z tab. 1 vidieť, že maximum so zväčšujúcou sa koncentráciou meďnatých iónov nielenže mení svoju hodnotu, ale sa aj posunuje z 395 m μ pri pomere $\text{Cu}^{2+} : \text{SCN}^- = 1 : 4$ na 375 m μ pri pomere $\text{Cu}^{2+} : \text{SCN}^- = 3 : 2$.

Keby komplex $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ vznikal priamo reakciou



mal by prídavok meďnatých iónov za následok zníženie stupňa disociácie komplexu, t. j. posun rovnováhy doprava. V takom prípade by sa extinkcia roztoku zväčšila, avšak maximum by ležalo stále pri tej istej vlnovej dĺžke. Posun maxima svedčí o tom, že prídavkom meďnatých iónov sa komplex $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ rozrušuje a vznikajú komplexy s nižším obsahom SCN^- podľa schémy



Súhrn

Spektrofotometricky sa vyšetroval systém dusičnan meďnatý—rodanid draselný vo vodno-acetónovom prostredí s obsahom 90 % acetónu metódou kontinuítých variácií a metódou posunu rovnováh. Závislosť polohy maxima Jobových kriviek od vlnovej dĺžky poukazuje na stupňovitú tvorbu komplexov CuSCN^+ , $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, $\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$ a $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$. Stupňovitá tvorba sa overila skúmaním závislosti polohy maxima extinkcie ako funkcie vlnovej dĺžky od koncentrácie meďnatých iónov.

ИЗУЧЕНИЕ РОДАНИДОВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В ВОДНО-АЦЕТОНОВОЙ СРЕДЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ ПУТЕМ

ВЛАДИСЛАВ ГОЛБА

Кафедра неорганической и физической химии Университета им. Коменского
в Братиславе

Выводы

Спектрофотометрическим путем изучена система азотнокислая медь—роданид калия в водно—ацетоновой среде (содержанием 90 % ацетона) по методу непрерывных вариаций и по методу сдвига равновесий. Зависимость положения максимума кривых Жоба от длины волны показывает, что постепенно образуются комплексные соединения CuSCN^+ , $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, $\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$ и $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$. Этот вывод проверен изучением зависимости положения максимума экстинкции как функции длины волны от концентрации ионов двухвалентной меди.

Поступило в редакцию 13. 7. 1959 г.

SPEKTROPHOTOMETRISCHES STUDIUM VON RHODANID-KUPFER (II)-KOMPLEXEN IM MILIEU WASSER-ACETON

VLADISLAV HOLBA

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät an der Komensky-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

Das System Kupfernitrat—Kaliumrhodanid im Milieu Wasser-Aceton mit einem Gehalt von 90 % Aceton wurde spektrophotometrisch mittels der Methode der kontinuierlichen Variationen und der Methode der Verschiebung der Gleichgewichte untersucht. Die Abhängigkeit der Lage des Maximums der Jobschen Kurven von der Wellenlänge weist auf eine stufenweise Bildung der Komplexe CuSCN^+ , $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, $\text{Cu}(\text{SCN})_3^-$ und $\text{Cu}(\text{SCN})_4^{2-}$ hin. Diese stufenweise Bildung wurde durch die Untersuchung der Abhängigkeit der Lage des Extinktionsmaximums als Funktion der Wellenlänge auf die Kupfer(II)-ionenkonzentration bestätigt.

In die Redaktion eingelangt den 13. 7. 1959

LITERATÚRA

1. Kulberg L. M., Gorlinskij A. K., *Ž. obšč. chim.* 9, 1707 (1939); *C. A.* 34, 4007 (1940). — 2. Oudinet M., Gallais F., *Compt. rend. 78^e congrès socs. savantes Paris et dépts. sc. sci.* 373 (1953). — 3. Philip J. C., Bramley A., *J. Chem. Soc.* 109, 597 (1916). — 4. Ostromyslenskij I., *Ber.* 44, 268 (1911). — 5. Job P., *Ann. chim.* 9, 113 (1928). — 6. Vosburgh W. C., Cooper G. R., *J. Am. Chem. Soc.* 63, 437 (1941). — 7. Babko A. K., *Fiziko-chimičeskij analiz kompleksnych sojedinenij v rastvorach*, Kijev 1955, 133.

Do redakcie došlo 13. 7. 1959

Adresa autora:

Prom. chemik Vladislav Holba, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK.