

**Spektrofotometrické štúdium roztokov
chromitých komplexov v prostredí alkalického
rodanidu**

VLADISLAV HOLBA

Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského v Bratislave

Prídavok alkalického rodanidu do roztokov tris(etyléndiamín)chromitých a hexakarbamidochromitých komplexov spôsobuje zmeny absorpčných spektier uvedených zlúčenín. Tieto zmeny možno rozdeliť na dve skupiny:

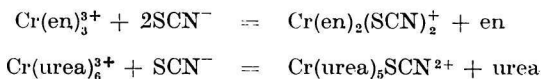
1. zmeny, ku ktorým dochádza okamžite po zmiešaní roztokov,
2. zmeny, ktoré nastávajú až po určitom čase a ktoré s časom postupujú.

K zmenám prvého druhu dochádza pri oboch zlúčeninách v ultrafialovej časti spektra v oblasti vlnových dĺžok 270–290 m μ . V tejto oblasti možno po pridaní rodanidu pozorovať posun absorpčného pásu smerom k väčším vlnovým dĺžkam. Vlnová dĺžka, ako aj okolnosť, že k zmene spektra dochádza hneď po zmiešaní roztokov, poukazuje na to, že ide o absorpciu prislúchajúcu tvoriacim sa iónovým párom podľa reakcií:



Vznik iónových párov je v podobných prípadoch veľmi častým zjavom. Príslušné spektrá sa označujú ako spektrá prenosu náboja [1].

Zmeny druhého druhu sa pri tris(etyléndiamín)chromitom komplexe prejavujú tým, že v oblasti vlnových dĺžok 300 m μ sa objavuje a s časom postupne rastie nové absorpčné maximum. Pri hexakarbamidochromitom komplexe s časom prudko rastie extinkcia približne v tej istej oblasti vlnových dĺžok. Vznik nových maxím na spektrách koordinačných zlúčenín je známy v prípadoch, keď sú v koordinačnej sfére prítomné rodánové skupiny [2]. Vzhľadom na to je možné sa domnievať, že pozorované zmeny spektra zodpovedajú pomalým substitučným reakciám:

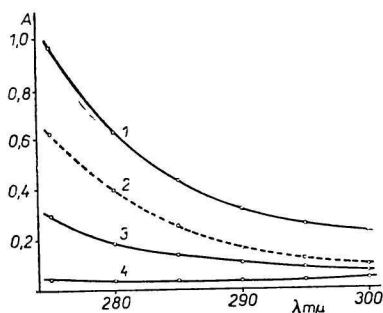


V tejto práci sa spektrofotometricky skúma vznik iónových párov uvedených zlúčenín a rozoberajú sa zmeny, ktoré sa prejavujú na absorpčných spektrách v dôsledku priebehu spomínaných substitučných reakcií.

Experimentálna časť

Chlorid tris(etyléndiamín)chromitý sa pripravil obvyklým spôsobom [3] pôsobením vysušeného etyléndiamínu na fialový síran chromitý. Vzniknutý síran sa previedol na chlorid pôsobením koncentrovanej kyseliny chlorovodíkovej. Sol sa prečistila niekoľkonásobnou kryštalizáciou.

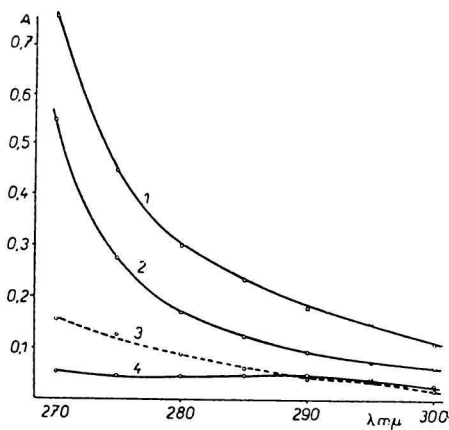
Pri príprave chloristanu hexakarbamidochromitého sa vychádzalo z močoviny a z hydrátu zeleného chloridu chromitého [3]. Vzniknutý chlorid hexakarbamidochromitý sa previedol na chloristan zrážaním jeho nasýteného roztoku koncentrovanou kyselinou



Obr. 1. Závislosť extinkcie od vlnovej dĺžky v zmesi $\text{Cr(en)}_3^{3+} + \text{SCN}^-$.

1. extinkcie zmesi, 2. extinkcie samotného rodanidu, 3. ΔA , 4. extinkcie samotnej komplexnej soli.

Koncentrácia $\text{Cr(en)}_3\text{Cl}_3 = 7 \cdot 10^{-3}$ M, $\text{NaSCN} = 1$ M, hrúbka kvety 1,000 cm.



Obr. 2. Závislosť extinkcie od vlnovej dĺžky v zmesi $\text{Cr(urea)}_6^{3+} + \text{SCN}^-$.

1. extinkcie zmesi, 2. extinkcie samotného rodanidu, 3. ΔA , 4. extinkcie samotnej komplexnej soli.

Koncentrácia $\text{Cr(urea)}_6(\text{ClO}_4)_3 = 3 \cdot 10^{-3}$ M, $\text{NaSCN} = 1$ M, hrúbka kvety 1,000 cm.

chloristou. Produkt sa prečistil niekoľkonásobným prezrážaním. Rodanid čistoty p. a. sa použil po prekryštalovaní.

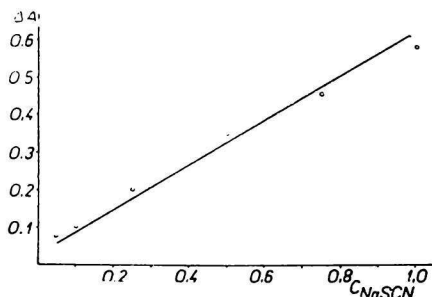
Extinkcie roztokov vo viditeľnej aj v ultrafialovej oblasti sa merala univerzálnym spektrofotometrom Zeiss.

Na obr. 1 a 2 sú uvedené zmeny, ku ktorým dochádza ihneď po zmiešaní komplexnej soli s rodanidom. Obr. 1 znázorňuje výsek spektra tris(etyléndiamín)chromitého komplexu, pričom jednotlivé čiary zodpovedajú extinkcii samotného komplexu, samotného rodanidu a zmesi oboch. Prerušovaná čiara zodpovedá hodnotám, ktoré sa získali odpočítaním súčtu extinkcií samotného komplexu a samotného rodanidu od extinkcie zmesi

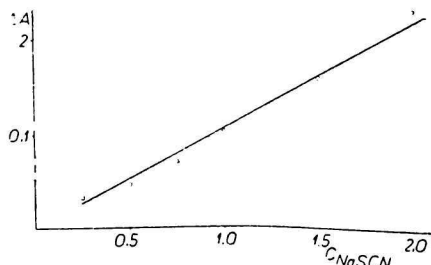
$$\Delta A = A_{\text{zmesi}} - (A_{\text{Cr(en)}_3^{3+}} + A_{\text{SCN}^-})$$

Takto získaná hodnota ΔA je úmerná koncentrácii vznikajúceho iónového páru medzi komplexným kationom a rodanidovým aniónom. Obr. 3 ukazuje, ako sa mení ΔA v závislosti od koncentrácie rodanidu za stálej koncentrácie komplexu. Uvedená závislosť je lineárna aj pri najvyšších skúmaných koncentráciách rodanidu. To poukazuje na skutočnosť, že len malá časť komplexných iónov sa viaže s rodanidom na iónové páry. Keby

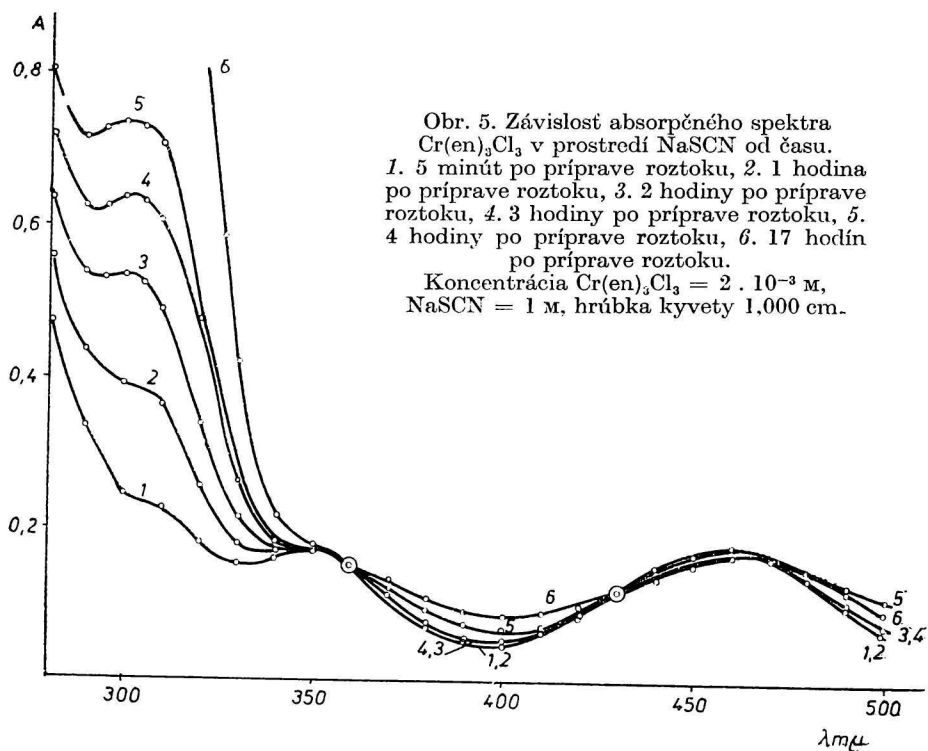
sa na iónové páry viazala značná časť komplexných iónov, musela by byť pri vyšších koncentráciách rodanidu na grafe časť rovnobežná s osou úsečiek, čo by zodpovedalo stavu nasýtenia, t. j. stavu, v ktorom by boli takmer všetky komplexné ióny viazané do iónových párov. Na grafe však nemožno pozorovať zakrivenie, a to ani pri najvyšších



Obr. 3. Závislosť ΔA od koncentrácie rodanidu za stálej koncentrácie komplexu. Koncentrácia $\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3 = 7 \cdot 10^{-3}$ M, NaSCN od 0,1 M do 1 M. Vlnová dĺžka $275 \mu\text{m}$, hrúbka kvety 1,000 cm.



Obr. 4. Závislosť ΔA od koncentrácie rodanidu za stálej koncentrácie komplexu. Koncentrácia $\text{Cr}(\text{urea})_6(\text{ClO}_4)_3 = 3 \cdot 10^{-3}$ M, NaSCN od 0,25 M do 2 M. Vlnová dĺžka $290 \mu\text{m}$, hrúbka kvety 1,000 cm.



Obr. 5. Závislosť absorpčného spektra $\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3$ v prostredí NaSCN od času. 1. 5 minút po príprave roztoku, 2. 1 hodina po príprave roztoku, 3. 2 hodiny po príprave roztoku, 4. 3 hodiny po príprave roztoku, 5. 4 hodiny po príprave roztoku, 6. 17 hodín po príprave roztoku. Koncentrácia $\text{Cr}(\text{en})_3\text{Cl}_3 = 2 \cdot 10^{-3}$ M, NaSCN = 1 M, hrúbka kvety 1,000 cm.

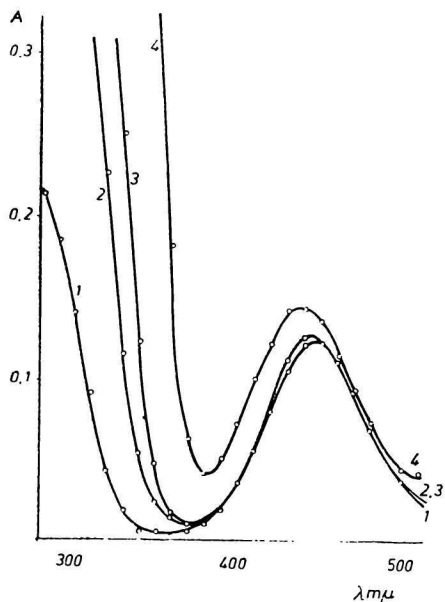
koncentráciách rodanidu, použitých pri pokuse. Vzhľadom na túto skutočnosť možno odhadnúť, že hodnota asociačnej konštanty, definovanej vzťahom

$$K = \frac{[\text{Cr(en)}_3, \text{SCN}^{2+}]}{[\text{Cr(en)}_3^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]}$$

bude menšia než 1.

Podobný priebeh má závislosť ΔA od koncentrácie rodanidu v prípade hexakarbamidochromitého komplexu. Na obr. 4 je znázornená príslušná lineárna závislosť. Linearita sa neporušuje opäť ani pri najvyšších sledovaných koncentráciách rodanidu.

Všetky doteraz uvedené merania sa robili ihneď po príprave roztoku. Po zmiešaní jednotlivých zložiek sa roztok umiestil do kvety a zmerala sa extinkcia, takže od zmiešania do merania neuplynuli viac než 2 minúty. Ak sa nechá roztok tris(etyléndiamín)chromitého komplexu v zmesi s rodanidom dlhší čas stáť, možno na spektre pozorovať charakteristické zmeny. Obr. 5 znázorňuje absorpčné spektrá chloridu tris(etyléndiamín)-



Obr. 6. Závislosť absorpčného spektra $\text{Cr}(\text{urea})_6(\text{ClO}_4)_3$ v prostredí NaSCN od času. 1. 5 minút po príprave roztoku, 2. 2 hodiny po príprave roztoku, 3. 3 hodiny po príprave roztoku, 4. 24 hodín po príprave roztoku.

Koncentrácia $\text{Cr}(\text{urea})_6(\text{ClO}_4)_3 = 10^{-3}$ M,
 $\text{NaSCN} = 1$ M, hrúbka kvety 1,000 cm.

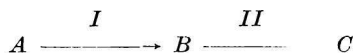
chromitého v závislosti od času. Podobnú závislosť znázorňuje obr. 6 pre zmes hexakarbamidochromitého komplexu s alkalickým rodanidom.

Diskusia

Z lineárneho priebehu závislostí na obr. 3 a 4 možno usúdiť, že tendencia tris(etyléndiamín)chromitého, ako aj hexakarbamidochromitého iónu k asociácii s rodanidovým iónom je malá. Podobne možno pozorovať malú tendenciu k asociácii s rodanidom pri iónoch hexakvochromitých, hexamochromitých a chloropentamochromitých [4]. Aby sa vôbec prejavil merateľný rozdiel extinkcií ΔA , úmerný koncentrácii iónového páru, musí byť vo všetkých týchto prípadoch rodanid v nadbytku. V prípade analogických komplexov kobaltitých sú pomery oveľa priaznivejšie pre presné stanovenie asociačnej konštanty [5].

Krivky absorpčných spektier chloridu tris(etyléndiamín)chromitého sňaté v rôznom čase od zmiešania roztokov sú zaujímavé tým, že sú na nich izosbestické body. Všetky krivky sa pretínajú v oblasti vlnových dĺžok $360 \text{ m}\mu$.

a 430 m μ . O význame izosbestických bodov pre spektrofotometrické sledovanie reakcií sa v literatúre [6—8] podrobne diskutovalo. Možno dokázať, že výskyt izosbestického bodu pri následných reakciách:



svedčí o tom, že sa v danom časovom intervale uplatňuje prevažne iba reakcia I. Pri vyššie spomínanej substituenej reakcii tris(etyléndiamín)chromitého komplexu s rodanidom prevláda v intervale 0—17 hodín prvý stupeň, t. j. dochádza k substitúcii jednej molekuly etyléndiamínu dvoma skupinami SCN⁻. Na krivkách, prislúchajúcich systému hexakarbamidochromitá soľ—rodanid, nemožno však okrem náznakov v oblasti 470 m μ hovoriť o výskyte izosbestických bodov, čo sa dá vysvetliť tak, že tu už vo vyšetrovanom časovom intervale dochádza k pomerne rýchlej následnej reakcii podľa schémy



Сúhrn

Spektrofotometricky sa sledovali systémy tris(etyléndiamín)chromitého a hexakarbamidochromitého komplexu s rodanidom sodným. Ihneď po zmiešaní roztokov dochádza k tvorbe iónových párov, čo sa prejaví posunom absorpcie v oblasti vlnových dĺžok 270—290 m μ smerom k väčším vlnovým dĺžkam. Zo závislosti tohto posunu od koncentrácie rodanidu sa vyvodzuje, že stupeň asociácie je malý. Zmeny na krivkách závislosti absorpčných spektier od času sa pripisujú pomalým substituenným reakciám, pri ktorých rodanid vstupuje do koordinačnej sféry komplexu a vytláča odtiaľ etyléndiamín, resp. močovinu. Na absorpčných krivkách zodpovedajúcich tris(etyléndiamín)chromitému komplexu sa objavujú izosbestické body, čo nasvedčuje tomu, že v systéme v danom časovom intervale nedochádza v pozorovateľnej miere k následným reakciám.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА В СРЕДЕ ЩЕЛОЧНОГО РОДАНИДА

ВЛАДИСЛАВ ГОЛБА

Кафедра неорганической и физической химии Естественного факультета
Университета имени Коменского в Bratislave

Спектрофотометрическим путем были исследованы системы трисэтилендиаминового и гексакарбамидового комплексов трехвалентного хрома с роданидом натрия. При смещении этих растворов получают ионные пары, что характеризуется смещением

длины волн абсорбции, в диапазоне 270—290 м μ , в сторону более длинных волн. Из зависимости длин волн от концентрации роданида следует, что степень ассоциации мала. Изменения наблюдаемые на кривых абсорбции спектров во времени приписываются медленным реакциям замещения, при которых роданид вступает в координационную сферу комплекса и тем самым вытесняет этилендиамин или мочевины. На кривых трисэтилендиаминового комплекса трехвалентного хрома появляются изобестические точки. Из этого следует, что в данном интервале времени в системе не протекают последующие реакции.

Поступило в редакцию 21. 9. 1961 г.

SPEKTROPHOTOMETRISCHES STUDIUM DER LÖSUNGEN VON CHROM(III)-KOMPLEXEN IM MEDIUM EINES ALKALIRHODANIDS

VLADISLAV HOLBA

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

Spektrophotometrisch wurden Systeme von Trisäthylendiamin-Chrom(III)- und Hexacarbamido-Chrom(III)-Komplexen mit Natriumrhodanid untersucht. Sofort nach dem Vermischen der Lösungen kommt es zur Bildung von Ionenpaaren, was durch eine Verschiebung der Absorption im Bereich der Wellenlängen 270—290 м μ in Richtung zu höheren Wellenlängen zum Ausdruck kommt. Aus der Abhängigkeit dieser Verschiebung von der Rhodanidkonzentration wird gefolgert, dass der Assoziationsgrad klein ist. Die Änderungen auf den Kurven der Abhängigkeit der Absorptionsspektren von der Zeit werden den langsamen Substitutionsreaktionen zugeschrieben, bei denen das Rhodanid in die Koordinationssphäre des Komplexes eintritt, wobei es das Äthylendiamin bzw. den Harnstoff verdrängt. Auf den Kurven des Trisäthylendiamin-Chrom(III)-Komplexes erscheinen isobestische Punkte, was als Nachweis angesehen wird, dass es in diesem System in dem angegebenen Zeitintervall nicht zu Folgereaktionen kommt.

In die Redaktion eingelangt den 21. 9. 1961

LITERATÚRA

1. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanisms of Inorganic Reactions*, New York 1958, 382; Yoneda H., *Bull. Chem. Soc. Japan* 28, 125 (1955); C. A. 52, 2531d (1958). —
2. Bailar J. C., *The Chemistry of the Coordination Compounds*, ruský preklad *Chimija koordinacionnych sojedinenij*, Moskva 1960, 478. —
3. Brauer G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, ruský preklad *Rukovodstvo po preparativnoj neorganicheskoj chimii*, Moskva 1956, 622. —
4. Phipps A. L., Plane R. A., *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2458 (1957). —
5. Evans M. G., Nancollas G. H., *Trans. Faraday Soc.* 49, 363 (1953). —
6. Tockstein A., *Chem. průmysl* 7, 32 (1957), příloha 1. —
7. Schläfer H. L., Kling O., *Angew. Chem.* 68, 667 (1956). —
8. Kling O., Schläfer H. L., *Z. Elektrochem.* 65, 142 (1961).

Do redakcie došlo 21. 9. 1961

Adresa autora:

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