

Kyanátomeďnaté komplexy v metanole

M. QUASTLEROVÁ, Z. VALTR

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

*Venované prof. Dr. Ing. Mikulášovi Gregorovi, členovi korešpondentovi SAV,
k 65. narodeninám*

Práca sa zapodieva tvorbou, zložením a relatívnou stálosťou kyanátomeďnatých komplexov v metanole, ktoré sa študovali spektrofotometrickými meraniami.

Oblasť kyanatanových komplexov sa na rozdiel od komplexov s inými pseudohalogenidovými iónmi ako ligandmi [12] relatívne málo študovala. Súvisí to s tým, že tieto komplexy sú v roztoku pomerne nestále a v tuhom stave je ich príprava dosť obťažná. Samotná kyselina kyanatá je veľmi nestála vo vodných i v alkoholických roztokoch [11]. Kyanatanový ión javí určitú podobnosť s halogenidovými iónmi, najmä s chloridovým iónom, čo sa výrazne prejavuje pri určitých kyanatanoch ťažkých kovov. Kyanatanový ión má však oveľa väčší sklon k tvorbe ťažkorozpustných podvojných solí než chloridový ión [10]. Táto jeho vlastnosť robí ťažkosť pri príprave jednoduchých kyanatanov.

Kyanatanová skupina v zlúčeninách vystupuje v enolovej forme $—O—C\equiv N$ a v keto-forme $—N=C=O$ pri izokyanatanoch [7]. Ramanove spektrá $AgNCO$ poukazujú na keto-formu, spektrá $KOCN$ na enolovú formu.

Štúdium kyanatanových komplexov nadviazalo na náš výskum oxidácie kyanidov ozónom [1—3], pri ktorej vznikajú kyanatany ako prvý produkt ozonizácie.

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

Kyanatan draselný sa pripravil podľa [6, 8]. Získaný $KOCN$ bol 96—98 %-ný.

Kyanatan sodný sa pripravil podľa [8].

Chloristan meďnatý $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ sa pripravil zo zásaditého uhličitanu meďnatého a z $HClO_4$ p. a., pričom sa trikrát prekryštalizoval z vodného roztoku.

Chlorid meďnatý $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ bol p. a.

Síran meďnatý $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bol p. a.

Bromid meďnatý $CuBr_2$ sa pripravil zo zásaditého uhličitanu meďnatého a z HBr p. a.

Metanol p. a. sa predušil sodíkom, predestiloval sa, dosušil sa horčíkom, predestiloval sa a rektifikoval sa.

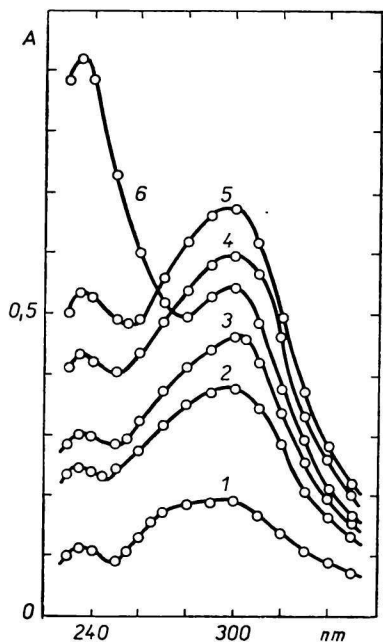
Meď v použitých látkach sa stanovila 8-hydroxychinolínom, uhlík a dusík elemen-

tárnou analýzou. Absorpčné spektrá roztokov sa merali na spektrálnom fotometri SF 4 sovietskej výroby a na registračnom spektrálnom fotometri CF 4 („Optica“, Milano) na Ústave anorganickej chémie SAV, Bratislava. Roztoky komplexov sa merali na registračnom spektrofotometri pre infračervenú oblasť UR 10 (fy. Zeiss, VEB, Jena) v kyvete z LiF.

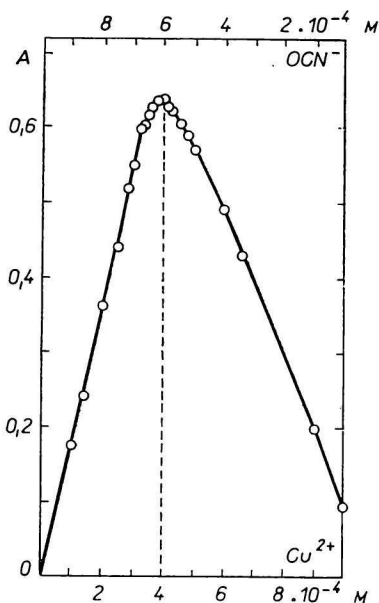
Výsledky

Merali sa izomolárne série $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CuBr}_2 - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$ a monovariantné sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$ a $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$. Čerstvo pripravené roztoky sa merali maximálne dve minúty po zliatí. Rozpustnosť KOCN v metanole pri 20 °C, nami zistená, je asi 2,9 g KOCN v 100 g metanolového roztoku. Štúdiom infračervených spektier sme zistili, že v priebehu 24 hodín sa roztok KOCN v metanole nemení. Stálosť roztoku $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v metanole sme overovali meraním jeho absorpcie, pričom sme zistili, že táto sa počas 7 dní nemení.

Smaragdovozelené roztoky, vzniknuté reakciou $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ s KOCN v metanole, nevykazujú vo viditeľnej oblasti nijaké maximum absorpcie. Meraním $1 \cdot 10^{-3}$ M obidvoch

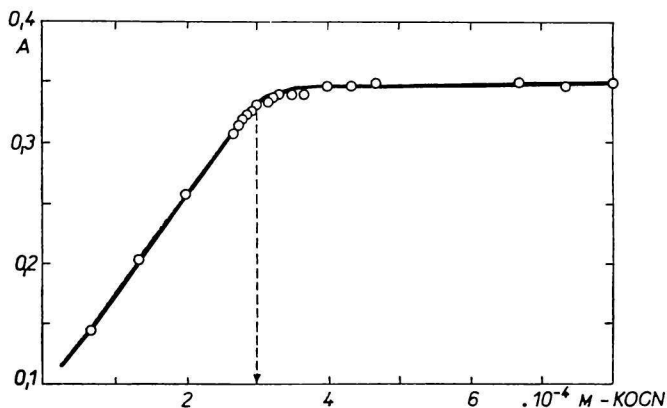


Obr. 1. Zmena svetelnej absorpcie v sústave $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$ v závislosti od pomeru $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^-$. Pomer $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 : \text{KOCN} = (1) 1 : 9; (2) 1 : 4; (3) 1 : 3; (4) 1 : 2; (5) 1 : 1,5; (6) 2 : 1$.



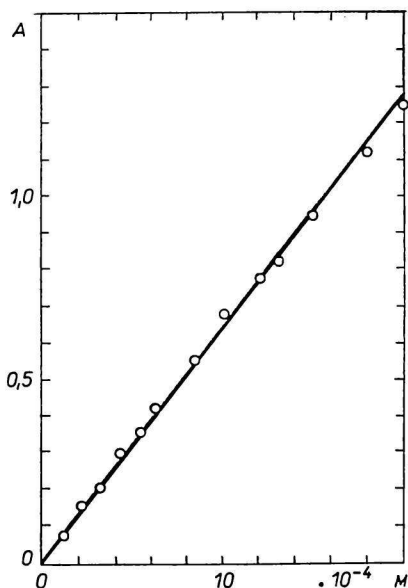
Obr. 2. Závislosť absorbancie od zloženia izomolárnych roztokov sústavy $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$. Merané pri 300 nm v 1 cm kyvete.

roztokov v ultrafialovej oblasti sme získali absorpčné krivky, ktoré vykazovali výrazné maximum pri 300 nm (obr. 1). Jobovou metódou (obr. 2) a metódou monovariantných zmien (obr. 3) sme zistili, že vzniká komplex pri pomere $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1,5$. Za účelom verifikácie platnosti Beerovho zákona pre roztoky $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1,5$ sme zmerali absorbancie pri vlnovej dĺžke 300 nm v koncentračnom rozmedzí $\text{Cu}^{2+} = 1 \cdot 10^{-4}$ až $2,5 \cdot 10^{-3}$ M. Charakter absorpčnej krivky sa so zmenou koncentrácie nemení. Závislosť absorbancie od koncentrácie je lineárna (obr. 4).



Obr. 3. Závislosť absorbancie roztokov $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$ od koncentrácie kyanatanu draselného.

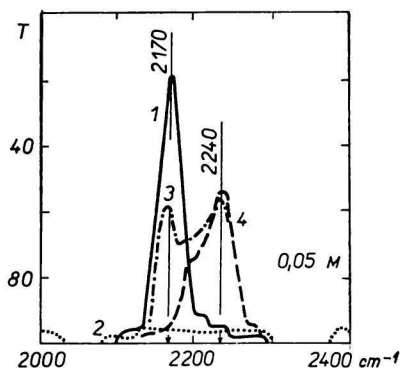
Koncentrácia $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 = 2 \cdot 10^{-4}$ M = const. Merané pri 300 nm v 1 cm kvyete.



Obr. 4. Platnosť Beerovho zákona v sústave $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{KOCN} - \text{CH}_3\text{OH}$. Merané pri 300 nm v 1 cm kvyete.

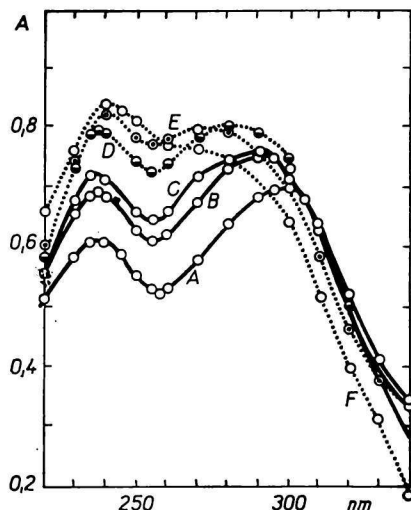
Komplex $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1,5$ vykazuje pri vlnóšte 2240 cm^{-1} nový pás. Nadbytok kyanatanových iónov pri pomere $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 2$ a $1 : 3$ sa prejaví objavením pôvodného pásu kyanatanu draselného pri vlnóšte 2170 cm^{-1} (obr. 5).

Analogické meranie ako s $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sme urobili aj s $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a CuBr_2 , pričom sme zistili, že zmena aniónu nespôsobila zmenu absorpcie komplexu. Pri pomere $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1,5$ číselná hodnota absorpcie pri 300 nm v uvedených koncentráciách bola rovnaká, nezávisle od použitej meďnatej soli. Zámena KOCN a NaOCN takisto nespôsobila zmenu charakteru absorpčnej krivky ani hodnôt absorpcie.



Obr. 5. Absorpcia komplexu $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{OCN}^-] = 1 : 1,5$ v oblasti $2000\text{--}2400 \text{ cm}^{-1}$.

1. absorpcia metanolového roztoku KOCN ;
2. absorpcia metanolového roztoku $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$; 3. absorpcia roztoku $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 : \text{KOCN} = 1 : 3$; 4. absorpcia roztoku komplexu $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 : \text{KOCN} = 1 : 1,5$.



Obr. 6. Zmena svetelnej absorpcie roztoku $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{--KOCN--CH}_3\text{OH}$; $[\text{Cu}^{\text{II}}] = 4 \cdot 10^{-4}$; $[\text{OCN}^-] = 6 \cdot 10^{-4}$.

Krivka A meraná 1 minútu po zliatí; B — 15 minút; C — 35 minút; D — 60 minút; E — 150 minút; F — 240 minút po zliatí.

Sledovali sme zmenu absorpčnej krivky komplexu $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1,5$ s časom. Zistili sme, že sa nemenia len hodnoty absorpcie, ale aj celý charakter absorpčnej krivky (obr. 6). Rýchlosť zmien absorpčnej krivky v 10^{-3} M roztokoch nezávisí od aniónu meďnatej soli (použil sa $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CuBr_2 a CuCl_2).

Skúmali sme aj zmeny, ktoré prebiehajú v koncentrovanejších roztokoch $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^-$ v metanole. Nechali sme zreagovať $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ s KOCN v metanole v pomere $1 : 2$. Po odfiltrovaní KClO_4 sme zelené roztoky vo vákuovom exsikatore nad silikagélom vysušili; bledozelené prášky sme analyzovali. Zistili sme, že pomer $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^-$ v 12 analyzovaných vzorkách nie je $1 : 2$, ale $1 : 1$ až $1 : 1,7$. Keďže koncentrovanejšie metanolové roztoky $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 2$ sa po krátkom čase (30—40 minút) po zliatí zakalujú

a vylučuje sa z nich zelená zrazenina, zisťovali sme závislosť zloženia zrazeniny od času styku zrazeniny s roztokom. Pomer $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^-$ je menší než 1 : 1. V roztokoch, kde pomer $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^-$ bol 1 : 3, postupovali tieto zmeny ešte rýchlejšie.

Diskusia

Na krivke vyjadrujúcej závislosť absorpcie od zloženia série izomolárnych roztokov $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 - \text{KOCN} - \text{metanol}$ vzniká výrazné maximum pri pomere $[\text{Cu}^{II}] : [\text{OCN}^-] = 1 : 1,5$. Už z tvaru krivky (obr. 2) možno usúdiť, že ide o stály komplex. Z ostrého zlomu krivky závislosti absorpcie od zloženia roztokov $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 - \text{KOCN} - \text{metanol}$ v prípade monovariantných zmien (koncentrácia $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 = \text{const}$) jasne vyplýva pomer $[\text{Cu}^{II}] : [\text{OCN}^-] = 1 : 1,5$ (obr. 3). Konštanta nestálosti komplexu $[\text{Cu}^{II}] : [\text{OCN}^-] = 1 : 1,5$, zistená z izomolárnych sérií, je asi $8 \cdot 10^{-6}$ [9]. Molárna absorptivita pri vlnovej dĺžke 300 nm je 640.

Kyanatanová skupina má možnosť viazať sa na meď cez dusík aj cez kyslík. Možno teda predpokladať, že daný pomer $[\text{Cu}^{II}] : [\text{OCN}^-]$ v komplexe je spôsobený tým, že kyanatanová skupina má funkciu mostíka medzi dvoma centrálnymi atómami. Podľa našich poznatkov a z analógie pri iných obdobných sústavách [4, 5] usudzujeme, že rýchle zmeny absorpcie v sústave súvisia s oxidačno-redukčnými dejmi vnútri komplexu v sústave. Dôkazom takýchto zmien sú zmeny opísané pri príprave niektorých tuhých komplexov. Okolnosť, že rýchlosť zmien absorpčných kriviek nezávisí od aniónu použitej mednatej soli, možno pripísať tomu, že ide o veľmi zriedené roztoky, v ktorých prípadný vplyv aniónu na vnútorné oxidačno-redukčné deje sa za daných podmienok experimentálne neprejaví. Koncentrovanejšie roztoky sa v ultrafialovej oblasti nedajú merať, lebo sú pre svetlo nepriepustné.

Ďakujeme Ústavu anorganickej chémie SAV v Bratislave za umožnenie premerať systémy na prístroji typu CF4 a techničke M. Belovičovej ďakujeme za pomoc pri experimentálnej práci.

ЦИАНАТОКОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В МЕТАНОЛЕ

М. Квастлерова, З. Вальтер

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Спектрофотометрическим изучением метаноловых растворов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ и KOCN установили образование относительно устойчивого цианатокompлекса двухвалентной меди. Изумрудно-зеленые растворы, образовавшиеся при реакции $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и KOCN в видимой области спектра не имеют максимума экстинкции, но в ультрафиолетовой области при 300 нм наблюдается выразительный максимум. Характер

кривых поглощения с повышением концентрации (в интервале $1 \cdot 10^{-4}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$ м) не изменяется.

Методом Жоба и методом моновариантных изменений установили образование комплекса при соотношении $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1,5$. Нашли, что образующийся из раствора с этим соотношением комплекс имеет в инфракрасной области полосу поглощения с волновым числом 2240 см^{-1} ; избыток OCN^- (например, при соотношениях 1 : 2, 2 : 3) проявляется появлением полосы поглощения, характерной для KOCN , с волновым числом 2170 см^{-1} .

Аналогичными измерениями растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и CuBr_2 (или же обменом KOCN на NaOCN) нашли, что изменение аниона не вызывает изменение световой абсорпции комплекса; численное значение экстинкции (при 300 нм в интервале измеряемых концентраций) было одинаковое, независимо от вида использованной соли двухвалентной меди. У растворов с соотношением $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1,5$ нашли, что со временем изменяется как характер кривой (рис. 6), так и величина экстинкции. Скорость изменений (в 10^{-3} м растворах) не зависит от аниона соли $\text{Cu}(\text{II})$.

Графический анализ зависимости экстинкции от состава изомолярных растворов $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ — KOCN —метанол показывает, что имеем дело с образованием устойчивого комплекса с соотношением $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1,5$, состав которого проявляет себя также острым изломом кривой экстинкции в случае моновариантных изменений системы. Константа нестойкости этого комплекса, приблизительно, равна $8 \cdot 10^{-6}$ и молярный коэффициент экстинкции равен 600 (при 300 нм). Отношение $\text{Cu} : \text{OCN}$ в комплексе свидетельствует о том, что цианатогруппа играет роль мостика между двумя центральными атомами меди в комплексе.

Preložila T. Dillingerová

CYANATOCUPRATE(II) COMPLEXES IN METHANOL

M. Quastlerová, Z. Valtr

Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

Investigating spectrophotometrically the methanol solutions of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ and of KOCN , formation of relatively stable cyanatocuprate(II) complex was found. The emerald green solutions which are formed in reaction of $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with KOCN , have no absorption maximum in the visible range, but they have a well defined maximum in the ultraviolet region at 300 nm . The character of the absorption curves does not change with the concentration (in the range $1 \cdot 10^{-4}$ — $2,5 \cdot 10^{-3}$ м).

By the Job's method and by the method of monovariant changes the formation of the complex at the ratio of $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1,5$ was detected. In the infrared range, this complex yields a new absorption band at the wavelength 2240 cm^{-1} ; when there is excess of OCN^- in the solution (e. g. at the ratios 1 : 2, 2 : 3), the original band of KOCN at the wavelength 2170 cm^{-1} appears.

Analogical measurements performed with the solutions $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and CuBr_2 and further the substitution of KOCN by NaOCN showed that the exchange of the anion does not bring about the change of the absorption of the complex; the numerical value of the absorbance (for 300 nm in the given concentration range) was equal, irrespective of the kind of cupric salt used. Following the

time changes occurring in the solutions where $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1.5$, it was found that the character of the curve as well as the value of the absorbance change. The velocity of the changes (in 10^{-3} M solutions) does not depend on the anion of the Cu(II)-salt.

Graphical analysis of the dependence of the absorbance on the composition of isomolar solutions $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ — KOCN —methanol shows that a stable complex is formed, in which the ratio of $\text{Cu}^{2+} : \text{OCN}^- = 1 : 1.5$. The instability constant of this complex is about $8 \cdot 10^{-8}$, the molar absorptivity is 600 (for 300 nm). The ratio of Cu : OCN is indicative of the cyanate group acting as a bridge between two central Cu-atoms in the complex.

Preložila V. Šašková

LITERATÚRA

1. Valtr Z., Šramko T., Votava I., Hájek M., *Sborník Chemickej fakulty SVŠT*, 37. Bratislava 1960.
2. Valtr Z., Kohout J., Gašparín C., *Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT*, 17. Bratislava 1962.
3. Valtr Z., *Chem. zvesti* 17, 735 (1963).
4. Gažo J., *Chem. zvesti* 19, 826 (1965).
5. Gažo J., *Theory and Structure of Complex Compounds*, 479 (Editor: B. Jeżowska-Trzebiatowska). Pergamon Press, Oxford; Wydawnictwo naukowo-techniczne, Warszawa 1964.
6. Erdmann H., *Ber.* 26, 2442 (1893).
7. Herzenberg G., Reid C., *Discussions Faraday Soc.* 9, 92 (1950).
8. Scattergood A., Fernelius W. C., Audrieth L. F., Bailar J. C., Jr., Booth H. S., Johnson W. C., Kirk R. C., Schumb W. C., *Inorganic Syntheses*, Vol. II, 86—90. McGraw-Hill, New York 1946.
9. Babko A. K., *Fiziko-chimičeskij analiz kompleksnych sojedinenij v rastvorach*, 118. Izdatelstvo Akademii nauk USSR, Kijev 1955.
10. Söderbäck E., *Acta Chem. Scand.* 11, 1622 (1957).
11. Williams H. E., *Cyanogen Compounds, their Chemistry, Detection and Estimation*, 2nd Edition, 67. E. Arnold, London 1948.
12. Forster D., Goodgame D. M. L., *J. Chem. Soc.* 1964, 2790.

Do redakcie došlo 27. 5. 1967

Adresa autorov:

Prom. ped. M. Quastlerová, doc. RTDr. Ing. Zdeněk Valtr, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.