

Sústava $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$ (II) Fyzikálnochemické štúdium roztokov

J. GARAJ, J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Spektrofotometricky sa sledovala sústava $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$ vo viditeľnej oblasti spektra.

Zistilo sa, že karbonátoskupiny v tejto sústave majú veľkú tendenciu vchádzať do vnútornej sféry mednatých komplexov, substituujú v nich amoniak za vzniku komplexu s molárnym pomerom $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-} \approx 1 : 1$.

Dospelo sa k názoru, že otázka vzniku komplexu *trans*- $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ z týchto roztokov pravdepodobne nesúvisí s mechanizmom substitučných reakcií v sledovaných sústavách a so stavbou komplexov v nich, ale predovšetkým s inými, sekundárnymi faktormi.

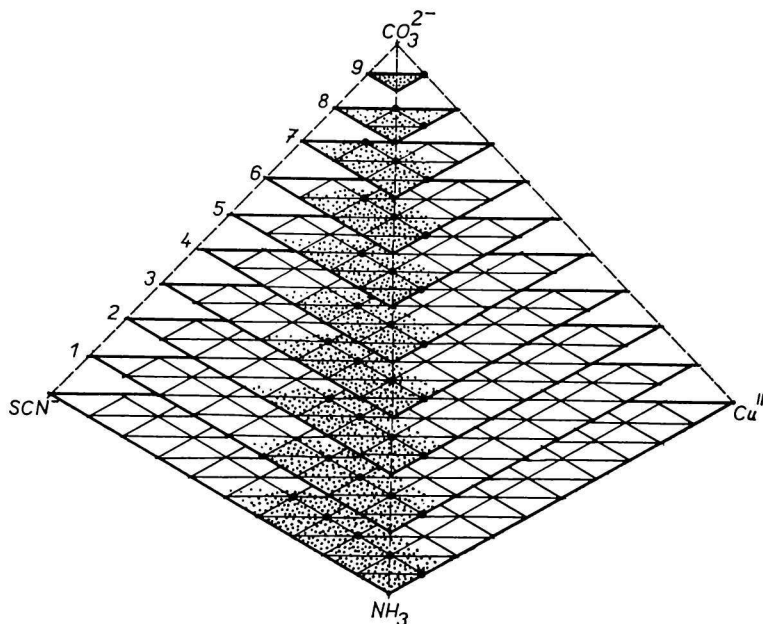
Karbonátoskupina sa v komplexe $\text{CuCO}_3(\text{NH}_3)_2$ v tuhom skupenstve viaže na Cu^{II} ako dvojdonorový ligand, pričom dve molekuly amoniaku obsadzujú *cis*-polohy [1]. Túto skutočnosť za predpokladu, že sa karbonátoskupina viaže ako chelát na dvojmocnú meď aj v roztokoch, pokúsili sme sa využiť na prípravu nových izomérov dirodano-diamomednatého komplexu zo sústavy $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$ (I) [2]. Oprávnenosť uvedeného predpokladu sme prešetrovali fyzikálnochemickou analýzou roztokov sústavy (I). Experimenty sme zamerali na získavanie informácií o vlastnostiach roztokov a na to, či neúspech pokusu prípravy *cis*-izoméru $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ je výsledkom nestálosti samotného *cis*-izoméru, alebo je dôsledkom iných vplyvov (mechanizmus substitučných reakcií, rôzna rozpustnosť látok atď.).

Experimentálna časť

Pracovný postup a použité prístroje

Izoinolárne roztoky sústavy (I), v ktorých sumárna koncentrácia zložiek bola 0,05 M, skúmali sa spektrofotometricky. Na znázornenie sústavy (I) (koncentrácia H_2O sa považuje za konštantu) sa použil pravidelný štvorsten s delením hrán na desať dielov, ktorý sa rozrezal na desať častí. Koncentrácia $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ každého rezu je konštantná (obr. 1). Roztoky, z ktorých sa ihneď alebo v priebehu niekoľkých minút nevylúčila zrazenina a ktoré sa merali, sú na obr. 1 označené bodkované.

Po zmeraní svetelnej absorpcie v 0,5, resp. 1,0 cm kyvete na spektrofotometri SF-10 v oblasti 400—750 nm sa roztoky uchovávali v dobre uzavretých fľašiach, aby sa zaručilo ich prakticky konštantné zloženie. V priebehu niekoľkotýždňového státia sa z roztokov v niektorých prípadoch vylúčili tuhé látky. Po dvojtýždňovom a štvortýždňovom státí sa opäť zmerala absorbancia homogénnych roztokov.



Obr. 1. Schematické znázornenie rezov tetraédra, ktorý sa použil na zobrazenie štvorzložkovej sústavy $\text{CuSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—}\text{NH}_3\text{—}\text{NH}_4\text{SCN}$. Zatieňované oblasti tetraédra zodpovedajú roztokom, ktoré po zmiešaní zložiek boli opticky homogénne. Sumárna koncentrácia zložiek je 0,05 M.

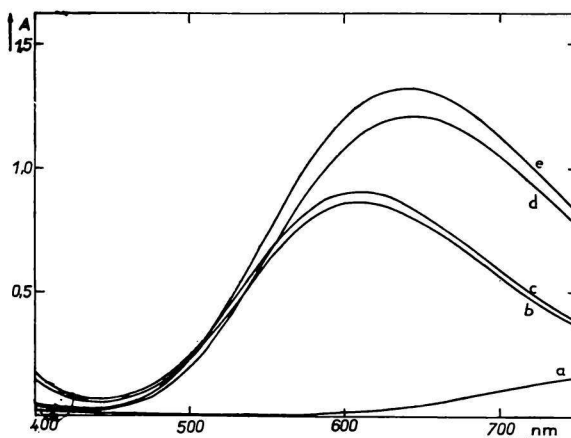
Výsledky a diskusia

Pridaním väčšieho množstva amoniaku do vodného roztoku CuSO_4 sa silne zmení charakter absorpčnej krivky vo viditeľnej oblasti spektra (krivky *a*, *b* na obr. 2). Spektrofotometrické sledovanie sústavy $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—}\text{SCN}^- \text{—}\text{H}_2\text{O}$ nebolo v rámci použitých koncentrácií roztokov možné, avšak o vplyve rodanoskupiny ako liganda bolo možné získať určité informácie sledovaním sústavy $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—}\text{SCN}^- \text{—}\text{NH}_3\text{—}\text{H}_2\text{O}$ (II). Pridávaním NH_4SCN do sústavy $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—}\text{NH}_3\text{—}\text{H}_2\text{O}$ (III) sa tvar absorpčnej krivky nemení (maximum svetelnej absorpcie je posunuté len asi o 4 nm k dlhším vlnovým dĺžkam). Rodanidy však vplývajú na intenzitu svetelnej absorpcie týchto roztokov, predovšetkým v oblasti maxima kriviek *b* a *c* na obr. 2. Absorbancia sústavy (II) (obr. 3) stúpa so zvyšovaním molárneho pomeru $\text{SCN}^- \text{—}\text{NH}_3$ pri konštantnej koncentrácii dvojmocej medi, čo nasvedčuje vzniku komplexu s rodanoskupinami vo vnútornej sfére. Zvýšenie absorbancie vyvolávajú rodanidové ióny, ktoré nahradzujú molekuly amoniaku vo vnútornej sfére mednatého komplexu. Z toho, že sústavy (II) a sústavy (III) majú rovnaké tvary absorpčných

Obr. 2. Absorpčné krivky sústavy:

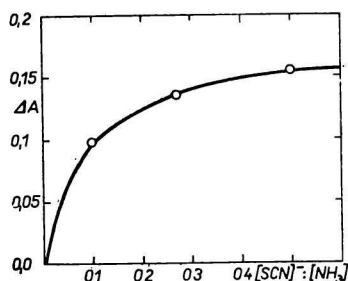
- a) $\text{CuSO}_4\text{—H}_2\text{O}$; b) $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$; c) $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$; d) $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$; e) $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$.

Používali sa 0,05 M roztoky.

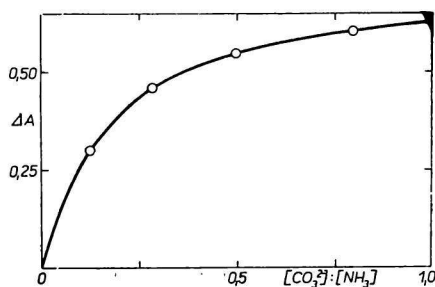


kriviek, možno predpokladať, že pridávaním rodanidov do roztoku sa molekuly amoniaku substituujú rodanoskupinami, ktoré sa na dvojmocnú meď viažu dusíkovými atómami bezo zmeny symetrie usporiadania atómov, priamo viazaných na centrálny atóm. Skúmaním tuhých kryštalických komplexov Cu^{II} s rodanoskupinami ako ligandmi sa zistilo, že aj v tuhom skupenstve sú chemické väzby $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—N}$ pevnejšie než väzby $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—S}$ [3—8].

Ak sa do sústavy (III) pridá uhličitan amónny, charakter absorpčnej krivky sa zmení (obr. 2, krivka d). Maximum absorpcie sa posúva k väčším vlnovým dĺžkam, a to tým viac, čím väčší je pomer $[\text{CO}_3^{2-}]$ $[\text{NH}_3]$ pri konštantnej koncentrácii dvojmocnej medi. Z obr. 4, na ktorom je závislosť absorpcie od pomeru $[\text{CO}_3^{2-}]$ $[\text{NH}_3]$ pri konštantnej koncentrácii dvojmocnej medi a pri nulovej koncentrácii rodanidových iónov, je zrejmé, že uhličitanová

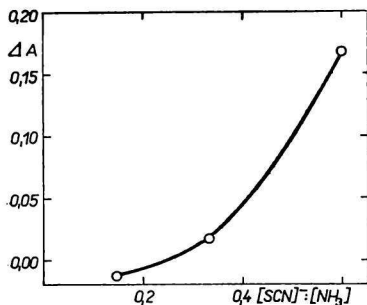


Obr. 3. Závislosť absorpcie sústavy $\text{CuSO}_4\text{—NH}_4\text{SCN—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ od molárneho pomeru $[\text{SCN}^-] : [\text{NH}_3]$. Meralo sa pri vlnovej dĺžke 606 nm, používali sa 0,05 M roztoky. V celkovom objeme 10 ml bolo 1 ml roztoku CuSO_4 .



Obr. 4. Závislosť absorpcie sústavy $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—(NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—H}_2\text{O}$ od pomeru $[\text{CO}_3^{2-}]$ $[\text{NH}_3]$. Meralo sa pri vlnovej dĺžke 640 nm, používali sa 0,05 M roztoky. V celkovom objeme 10 ml bolo 1 ml roztoku CuSO_4 a 1 ml roztoku NH_4SCN .

skupina postupne nahrádza amoniak vo vnútornej sfére komplexu s tendenciou vzniku rovnovážneho stavu, ktorý je blízky molárnemu pomeru $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 1$. Pritom však absorpcia v oblasti 602 nm, ktorá takisto prislúcha roztoku $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$, je stále veľká. Táto skutočnosť, ako aj to, že pomer v komplexe $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{CO}_3^{2-}] \approx 1 : 1$ a roztok obsahuje NH_3 , ktorý zrejme koordinačne dosycaje med', pričom z roztoku sa nevyučuje hydroxidouhličitan mednatý, dokazuje, že vznikajú mednaté komplexy, v ktorých ako ligandy vystupujú karbonátoskupiny a molekuly amoniaku. Uvedené výsledky dovoľujú vysloviť názor, že v roztoku ide o obdobné viazanie uhličitanovej skupiny ako v tuhej fáze, ktorá z roztoku za určitých podmienok kryštalizuje. Karbonáto-diamomednatý komplex sa podarilo napríklad pripraviť zo sústavy $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.



Obr. 5. Závislosť absorbancie sústavy $\text{CuSO}_4-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3-\text{NH}_4\text{SCN}-\text{H}_2\text{O}$ od pomeru $[\text{SCN}^-] : [\text{NH}_3]$. Meralo sa pri vlnovej dĺžke 606 nm, používali sa 0,05 M roztoky. V celkovom objeme 10 ml bolo 3 ml roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 1 ml roztoku CuSO_4 a 1 ml roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Pridávaním rodanidov do sústavy $\text{CuSO}_4-\text{NH}_3-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3-\text{H}_2\text{O}$ (IV) sa poloha maxima absorpcie nemení (obr. 2, krivky d, e). Mierne sa však mení absorbanca roztoku (obr. 5). Absorbanca v oblasti 640 nm je charakteristická aj pre roztoky s komplexmi dvojmocenej medi koordinovanej atómami kyslíka. Rodanidové skupiny zrejme posúvajú rovnováhu v smere vzniku komplexu s nižším počtom molekúl amoniaku viazaných na Cu^{II} . Z analogického charakteru absorpčných kriviek sústav (I) a (IV) (obr. 2, krivky d, e) vyplýva, že rodanoskupiny sa viažu na centrálny atóm pomocou dusíka. V roztoku teda existuje komplex s heterogénnou vnútornou sférou, v ktorom sú ligandy SCN^- a CO_3^{2-} súčasne viazané na centrálny atóm. Ak sa predpokladá, že karbonátoskupina obsadzuje dve miesta v *cis*-polohe, mal by vzniknúť *cis*-izomér s rodanoskupinami viazanými cez atómy dusíka. Z roztoku však kryštalizuje *trans*-izomér [4, 9]. Možno potom usúdiť, že vyzrážanie *trans*-izoméru nie je otázkou reakčného mechanizmu substitúcie, ale rozpustnosti alebo väčšej termodynamickej stálosti *trans*-konfigurácie v tuhej fáze komplexu.

Prekvapujúca je tendencia vstupu karbonátoskupiny do vnútornej sféry mednatého komplexu. Z uvedených názorov vyplýva, že tendencia karbonátoskupiny stať sa v mednatom komplexe ligandom je väčšia, než sa dosiaľ

predpokladalo. Už malé množstvo $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pridané do silne amoniakálneho roztoku Cu^{II} viditeľne zmení sfarbenie roztoku (obr. 2).

Uzavreté roztoky zo sústavy (I) sa po jednomesačnom státi znovu spektrofotometricky zmerali. Zistilo sa, že absorbančia väčšiny roztokov sa nezmenila. Len v roztokoch o relatívne veľkých koncentráciách $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sa pozorovalo malé zníženie absorbancie v celej oblasti absorpčnej krivky.

СИСТЕМА $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$ (II)
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ

Я. Гарай, Я. Гаžo

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

При сравнении кривых поглощения света систем $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—NH}_3\text{—SCN}^-\text{—H}_2\text{O}$ установили, что роданогруппы входят во внутреннюю сферу комплекса двухвалентной меди и связаны с ней также, как и в случае твердых роданоаммо-комплексов двухвалентной меди, посредством атомов азота. Установили, что тенденция карбонато-группы войти во внутреннюю сферу комплекса относительно велика. Уже небольшое количество карбонатов и в сильно аммиачном растворе двухвалентной меди существенно изменяет ход кривой поглощения света в видимой части спектра, который сохраняется и после прибавления значительных количеств роданидов в систему. Нашли, что в системе $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—NH}_3\text{—CO}_3^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ образуется аммокомплекс, в котором молярное отношение $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-} \approx 1 : 1$. Такое же отношение меди и карбонато-групп в твердом комплексе $\text{CuCO}_3(\text{NH}_3)_2$.

Предполагаем, что образование *trans*- $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ из этого раствора не является результатом механизма реакции, а более вероятно, результатом меньшей растворимости транскомплекса.

Preložila T. Dillingerová

DAS SYSTEM $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$ (II)
PHYSIKOCHEMISCHE UNTERSUCHUNG DER LÖSUNGEN

J. Garaj, J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Aus dem Vergleich von Absorptionskurven der Systeme $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—NH}_3\text{—H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—NH}_3\text{—SCN}^-\text{—H}_2\text{O}$ folgt, daß Rhodanogruppen in die innere Sphäre des Kupfer(II)-Komplexes eintreten und sich über Stickstoffatome an das 2-wertige Kupfer binden, u. zw. in analoger Weise wie in den festen Rhodanoamokupfer(II)-Komplexen. Es konnte eine relativ große Neigung der Karbonatogruppe zur Einlagerung in den Kupfer(II)-Komplex festgestellt werden. Beträchtliche Änderungen der Absorptionskurve im sichtbaren Gebiet werden schon durch eine geringe Menge von Karbonaten hervorgerufen; die veränderte Form der Absorptionskurve bleibt auch nach größerem Zusatz von Rhoda-

niden in das System erhalten. Es wurde festgestellt, daß im System $\text{Cu}^{\text{II}}\text{—NH}_3\text{—CO}_3^{2-}\text{—H}_2\text{O}$ ein Amokomplex mit dem Molverhältnis $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-} \approx 1 : 1$ entsteht. Dasselbe Verhältnis von Kupfer zu Karbonatgruppen besteht im festen Komplex $\text{CuCO}_3(\text{NH}_3)_2$.

Es wird angenommen, daß die Ausscheidung des *trans*- $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ aus diesen Lösungen nicht als Folgerung des Reaktionsmechanismus aufzufassen ist, sondern daß dies vielmehr mit der geringeren Löslichkeit dieser Verbindung im Zusammenhang steht.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Hanic F., *Chem. zvesti* **17**, 365 (1963).
2. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 593 (1965).
3. Poraj-Košic M. A., *Ž. strukt. chim.* **4**, 548 (1963).
4. Garaj J., *Chem. zvesti* **17**, 488 (1963).
5. Korzynski A., *Roczniki Chem.* **35**, 1173 (1963).
6. Poraj-Košic M. A., *Theory and Structure of Complex Compounds*, 142. Pergamon Press, Oxford—London—New York—Paris 1964.
7. Poraj-Košic M. A., Ancyškina A. C., *Krystallografija* **3**, 386 (1958).
8. Poraj-Košic M. A., Tiščenko G. N., *Krystallografija* **4**, 240 (1959).
9. Garaj J., *Ž. strukt. chim.* (v tlači).

Do redakcie došlo 1. 7. 1965

Adresa autorov:

Inž. Ján Garaj, CSc., doc. inž. Ján Gažo, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.