

## Kyanátokomplexy měďnaté v acetonu

M. QUASTLEROVÁ, Z. VALTR

*Katedra anorganické chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

*Věnováno prof. RNDr. PhMr. Stanislavu Škramovskému, DrSc.,  
k 65. narozeninám*

Práce pojednává o tvorbě, složení a relativní stálosti kyanátoměďnatých komplexů v acetonu, studovaných spektrofotometrickými měřeními.

Sdělení podává prvé informace o vzniku, složení a relativní stálosti měďnatých komplexů, obsahujících kyanatanové skupiny jako ligandy, studovaných v acetonových roztocích. O existenci kyanatanových komplexů tohoto typu je dosud velmi málo údajů v literatuře.

Studium kyanatanových komplexů navázalo na náš výzkum oxidace kyaniidů ozonem [1—3], kdy se tvoří kyanatany jako prvý produkt ozonace; proces je katalyticky značně urychlován přítomností některých kovů, například právě mědi. Uvažovali jsme také o možnosti využít tvorby barevných komplexů kyanatanových s některými kovy k analytickým účelům (ke kolorimetrickému stanovení malých množství). Zájem o studium těchto otázek byl dále povzbuzen údaji o existenci měďnatých komplexů s dusičnanem [4, 5], chloristany [6] a chlorečnanem [7, 8].

### Experimentální část

#### *Chemikálie a přístroje*

##### Výchozí látky

*Chlorid měďnatý* byl připraven tepelnou dehydratací  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  p. a. v atmosféře HCl.

*Dusičnan měďnatý*  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  p. a.

*Chloristan měďnatý*  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  byl připraven ze zásaditého uhličitanu měďnatého  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  a  $\text{HClO}_4$ ; použil se produkt třikrát překrystalovaný.

*Aceton* p. a. byl čištěn předestilováním s  $\text{KMnO}_4$ , poté sušen  $\text{CaCl}_2$  a rektifikován.

*Kyanatan lithný* byl připravován dosti pracnou a zdlouhavou přeměnou  $\text{NaOCN}$  reakcí s  $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na kyanatan barnatý, z kterého byl připraven podle E. Söderbäck a [9] srážením  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  roztok  $\text{LiOCN}$ . Po odfiltrování  $\text{BaSO}_4$  jsme roztok  $\text{LiOCN}$  zahustili vakuovým odpařováním; koncentrovaný roztok byl převeden do krystalizačních misek a dosušen ve vakuovém exsikátoru nad  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Exsikátor byl mírně zahříván infralampou tak, aby teplota nepřestoupila  $35^\circ\text{C}$ .

Vysušený preparát byl analysován; při analýze  $\text{LiOCN}$  bylo Li stanoveno jako  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , dusík a uhlík elementární analysou.

## Analýsa připraveného LiOCN

teoretický obsah:	14,17 % Li,	28,61 % N,	24,53 % C;
nalezeno analysou:	14,26 % Li,	28,05 % N,	23,79 % C.

Připravený preparát byl 98,04 %-ní (podle obsahu N); je patrně ještě znečištěn  $\text{LiHCO}_3$  a  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  z přípravy. Rozpustnost LiOCN v acetonu je malá (činí asi 0,015 g/l) a rozpouštění pomalé.

Při kontrole podle infračerveného spektra (provedeno KBr-technikou na registračním spektrálním fotometru UR-10 fy Zeiss, VEB Jena) byly nalezeny výrazné absorpční pásy s největší absorpcí při 628, 2240–2280  $\text{cm}^{-1}$ , dále při 2170, 1330, 1230, 1398 a 1645 až 1660  $\text{cm}^{-1}$ , vedle některých dalších s nižší absorpcí (obr. 1). Podle těchto údajů lze soudit, že kyanatanová skupina v kyanatanu lithném má enolovou stavbu  $-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ , obdobně jako v NaOCN [10] a v KOCN [11–13]. Poloha maxim je blízká údajům v literatuře (tab. 1).

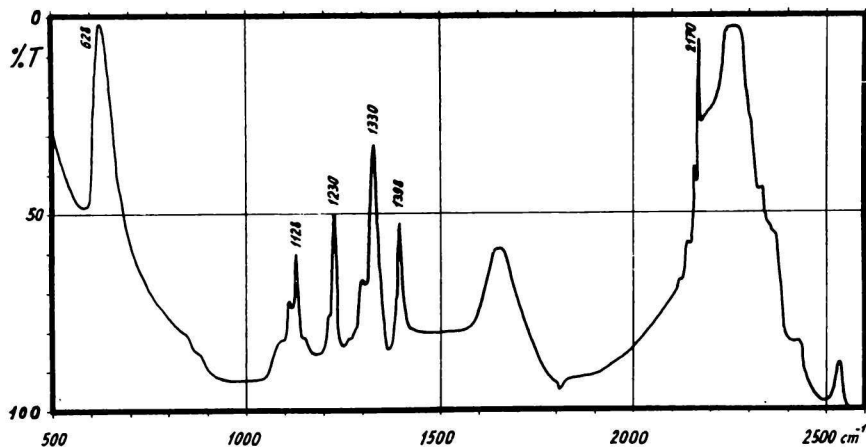
LiOCN se počíná pozvolna rozkládat již nad 35 °C a při 200 °C nastává prudký exotermický skok, jak bylo patrné z průběhu křivky, získané při DTA.

Měď v používaných sloučeninách byla stanovována 8-hydroxychinolinem.

Tabulka 1

Maxima absorpce v infračerveném spektru kyanatanů ( $\text{cm}^{-1}$ )

NaOCN	623	1215	1304	2230
KOCN	637 628	1207	1300	2165
LiOCN připravený	628	1230	1330	2240–2280

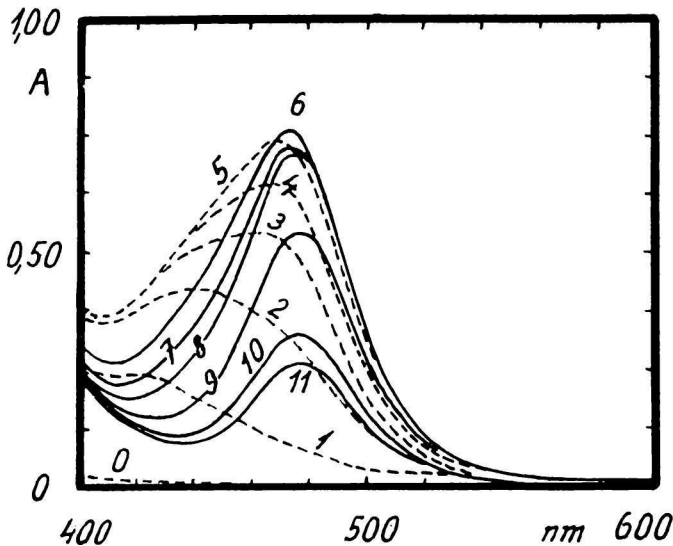


Obr. 1. Infračervené spektrum LiOCN.

Absorpční spektra roztoků byla měřena spektrálním fotometrem SF-10 sovětské výroby. Vzhledem k malé rozpustnosti kyanatanu lithného v acetonu se při spektrálněfotometrickém studiu soustav pracovalo s poměrně značně zředěnými roztoky (ca  $10^{-5}$  až  $10^{-4}$  M).

Byly proměřeny isomolární série roztoků  $\text{CuCl}_2\text{—LiOCN—aceton}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O—LiOCN—aceton}$  a monovariantní soustavy  $\text{CuCl}_2\text{—LiOCN—aceton}$ ,  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O—LiOCN—aceton}$  a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O—LiOCN—aceton}$ . Všechny roztoky byly měřeny ihned po přípravě, aby bylo zabráněno změnám vlastností roztoků stárnutím.

Z obr. 2 je zřetelně vidět, že LiOCN výrazně působí na změnu světelné absorpce roztoků chloridu měďnatého v acetonu, zejména v oblasti absorpčního pásu o maximu při 475 nm. Charakter absorpční křivky se přidáváním LiOCN podstatně nemění, ale výrazně se zvyšuje intenzita absorpce světla. Samotný LiOCN v této oblasti světlo neabsorbuje.



Obr. 2. Změna světelné absorpce podle poměrů roztoků  $\text{CuCl}_2\text{—LiOCN—CH}_3\text{CO CH}_3$  ( $\text{CuCl}_2$  i LiOCN  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M).

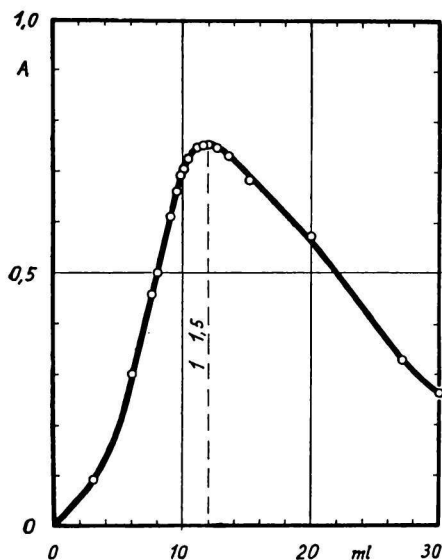
Prvý údaj vždy pro  $\text{CuCl}_2$ , druhý pro LiOCN.

Koncentrace odpovídající křivce 0. jen LiOCN  $2,5 \cdot 10^{-4}$ ; 1.  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,25 \cdot 10^{-4}$ ; 2.  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$ ; 3.  $6,25 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,88 \cdot 10^{-4}$ ; 4.  $7,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-4}$ ; 5.  $8,2 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,68 \cdot 10^{-4}$ ; 6.  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-4}$ ; 7.  $1,08 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,42 \cdot 10^{-4}$ ; 8.  $1,25 \cdot 10^{-4}$ ,  $1,25 \cdot 10^{-4}$ ; 9.  $1,66 \cdot 10^{-4}$ ,  $8,3 \cdot 10^{-5}$ ; 10.  $2,25 \cdot 10^{-4}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ; 11. jen  $\text{CuCl}_2$   $2,5 \cdot 10^{-4}$ .

Měřeno v 5 cm kyvetě.

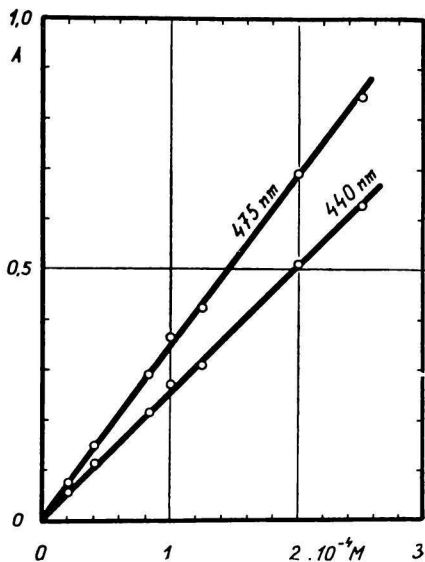
Grafické vyjádření závislosti absorpce od složení isomolárních sérií ukazuje, že vzniká komplex při poměru 1 : 1,5 (obr. 3). Metodou monovariantních změn bylo zjištěno, že při nadbytku  $\text{OCN}^-$  nastává posun maxima při 475 nm do oblasti o kratších vlnových délkách (obr. 4), pokud množství  $\text{OCN}^-$  převyšuje značněji poměr  $[\text{Cu}^{2+}]$   $[\text{OCN}^-] = 1$  1,5.

Při porovnávání obdobných absorpčních křivek soustavy  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O—aceton}$  a  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O—LiOCN—aceton}$  o stejné koncentraci jsme nezjistili žádný vliv LiOCN na světelnou absorpci acetonového roztoku  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  ve viditelné oblasti spektra.



Obr. 3. Závislost absorbance na složení isomolárních roztoků  $\text{CuCl}_2\text{-LiOCN-CH}_3\text{.CO.CH}_3$ .

Koncentrace příslušných roztoků jsou shodné s údaji, uvedenými na obr. 2. Měřeno při 475 nm v 5 cm kyvetě.



Obr. 5. Platnost Beerova zákona v soustavě  $\text{CuCl}_2\text{-LiOCN-CH}_3\text{.CO.CH}_3$ .

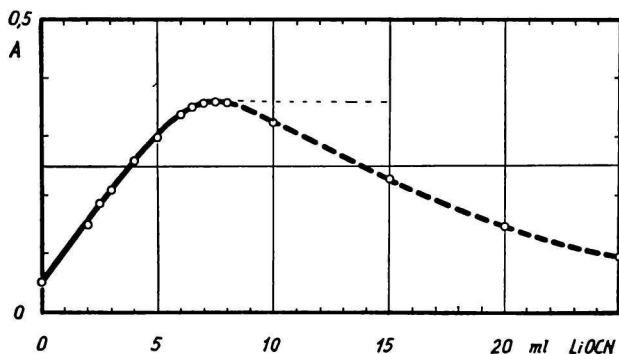
Měřeno v 5 cm kyvetě.

Obr. 4. Závislost absorbance roztoků

$\text{CuCl}_2\text{-LiOCN-CH}_3\text{.CO.CH}_3$  na koncentraci kyanatanu lithného.

Koncentrace  $\text{CuCl}_2 =$   
 $= \text{const} = 4,17 \cdot 10^{-6} \text{ M.}$

Měřeno při 475 nm v 5 cm kyvetě. Koncentrace přidávaného LiOCN (v ml) je  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$



Obdobně při porovnávání absorpčních křivek  $\text{Cu(ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O-LiOCN-aceton}$  o stejné koncentraci jsme nezjistili žádný vliv LiOCN na světelnou absorpci acetonového roztoku  $\text{Cu(ClO}_4)_2$  ve viditelné oblasti.

Pro ověření platnosti Beerova zákona pro roztoky  $\text{CuCl}_2\text{-LiOCN}$  v poměru 1 1,5 v acetonu jsme změřili absorpční spektra těchto systémů v koncentračním rozmezí  $2 \cdot 10^{-4}$  až  $2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  roztoků. Charakter absorpční křivky se při změnách koncentrace prakticky nemění; z průběhu křivek je patrné, že závislost absorbance roztoků na koncentraci je lineární (obr. 5).

## Diskuse

Na křivce, vyjadřující závislost absorbance na složení isomolárních roztoků  $\text{CuCl}_2\text{—LiOCN—aceton}$ , vzniká výrazné maximum při poměru  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{OCN}^-] = 1 : 1,5$ . Protože kyanatanová skupina má možnost vázat se na mѣď jak přes dusík tak i přes kyslík, je možno předpokládat, že zjištěný molární poměr  $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{OCN}^-]$  je způsoben můstkovou funkcí kyanatanové skupiny mezi dvěma centrálními atomy Cu. Jde — jak se zdá — o komplexy podobného charakteru, jaké byly pozorovány při vstupu dusičnanové [4, 5], chloristanové [6] a chlorečnanové [7, 8] skupiny do vnitřní sféry mѣdnatých komplexů v acetonových roztocích.

Z tvaru křivek (obr. 2) možno soudit, že vznikající komplexy jsou dosti stálé útvary. Tvar křivek závislosti absorbance na složení roztoků  $\text{CuCl}_2\text{—LiOCN—aceton}$  u monovariantních soustav (pro  $[\text{CuCl}_2] = \text{const}$ ) jednoznačně ukazuje, že poměr Cu : OCN ve vznikajících komplexech je 1 : 1,5. Výrazné stoupání křivky poukazuje na poměrnou stálost komplexu.

Při nadbytku  $\text{OCN}^-$  nastává však jistý posun maxima absorpce při 475 nm do oblasti kratších vlnových délek, jak ukazuje obr. 2.

Protože výsledky měření série isomolárních roztoků soustavy  $\text{CuCl}_2\text{—LiOCN—aceton}$  nasvědčují tomu, že kyanatanová skupina vstupuje do vnitřní sféry mѣdnatého komplexu, provedli jsme pro vysvětlení těchto pozorování přezkoumání dalších dvou analogických soustav.

V první soustavě byla zkoumána dusičnanová skupina, která se v acetonových roztocích chová jako ligand, tvořící poměrně stálé komplexy [4, 5]. U druhé soustavy byla to skupina chloristanová, která se v acetonu chová jako ligand méně typický [6].

Měřením absorpčních spekter soustav  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O—LiOCN—aceton}$  a  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O—LiOCN—aceton}$  jsme zjistili, že přidání kyanatanu lithného do roztoků dusičnanu mѣdnatého a chloristanu mѣdnatého nepůsobí změnu světelné absorpce, což dokazuje menší schopnost kyanatanové skupiny vstupovat do vnitřní sféry mѣdnatých komplexů.

## ЦИАНАТОМЕДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В АЦЕТОНЕ

М. Квастлерова, Э. Вальтер

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

При спектрофотометрическом изучении ацетоновых растворов  $\text{CuCl}_2$  с  $\text{LiOCN}$  было обнаружено образование довольно стабильных цианатовых комплексов двухвалентной меди уже в очень разбавленных растворах (конц. от  $10^{-5}$  до  $10^{-4}$  м). Добавка  $\text{LiOCN}$  вызывает значительное повышение поглощения света ацетоновых растворов  $\text{CuCl}_2$

(с максимумом при 475 н.м), что проявляется углублением их желтых окрасок; характер абсорбционных кривых добавкой LiOCN в основном не изменяется. Один Li в этой области свет не поглощает.

Графическим анализом зависимости абсорбации от состава изомолярных пар CuCl<sub>2</sub>—LiOCN—ацетон было обнаружено, что четкий максимум у этих комплексов отвечает соотношению [Cu<sup>2+</sup>] : [OCN<sup>-</sup>] = 1 : 1,5; можно предполагать, что это соотношение обусловлено внедрением цианатных групп в внутреннюю сферу медного плекса, причем группы OCN служат мостиком между двумя центральными атомами.

При изучении подобных систем Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O—LiOCN—ацетон и Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O—LiOCN—ацетон не настает добавкой LiOCN изменение в поглощении с из чего можно судить (при сравнении с NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> в видимой области) на такую способность цианатных групп внедряться в внутреннюю сферу медных комплексов.

*Preložil M. Fedon*

## KUPFER(II)-CYANATOKOMPLEXE IN ACETON

M. Quastlerová, Z. Valtr

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschul Bratislava

Bei spektrophotometrischer Untersuchung der Acetonlösungen von CuCl<sub>2</sub> und Li wurde schon in sehr verdünnten Lösungen (ca 10<sup>-5</sup> bis 10<sup>-4</sup> M) die Bildung von re beständigen Kupfer(II)-cyanatokomplexen beobachtet. Durch Zusatz von LiOCN eine bedeutende Erhöhung der Lichtabsorption der Acetonlösungen von CuCl<sub>2</sub> hervorgerufen (mit einem Maximum bei 475 nm); dies macht sich durch eine Vertiefung gelben Farbe der Lösungen bemerkbar. Der Charakter der Absorptionskurven wird durch den Zusatz von LiOCN im wesentlichen nicht verändert. LiOCN allein absorbiert in diesem Spektralbereich nicht.

Durch graphische Analyse der Abhängigkeit der Extinktion von der Zusammensetzung isomolarer Lösungen CuCl<sub>2</sub>—LiOCN—Aceton konnte festgestellt werden, daß ein ausgeprägtes Maximum in diesem System dem Verhältnis [Cu<sup>2+</sup>] : [OCN<sup>-</sup>] = 1 : 1,5 entspricht. Dieses Verhältnis läßt sich auf eine Brückenfunktion der OCN-Gruppe (beim Eintritt dieser Gruppe in die innere Sphäre des Kupfer(II)-komplexes) zwischen zwei Zentralatomen Cu zurückführen.

Bei analogen Systemen Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O—LiOCN—Aceton und Cu(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O—LiOCN—Aceton wurde durch Zugabe von LiOCN keine Änderung der Lichtabsorption hervorgerufen, woraus auf eine geringere Fähigkeit der OCN-Gruppe — im Vergleich mit NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> und ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> — zum Eintritt in die innere Sphäre der Kupferkomplexe geschlossen wird.

*Preložil M. J*

## LITERATURA

1. Valtr Z., Šramko T., Votava I., Hájek M., *Sborník prác Chemickej fakulty STU* 1960.
2. Valtr Z., Kohout J., Gašparín C., *Sborník prác Chemickej fakulty STU*, 17. Bratislava 1962.
3. Valtr Z., *Chem. zvesti* 17, 735 (1963).

- Gažo J., *Chem. zvesti* **16**, 439 (1962).
- Gažo J., *Chem. zvesti* **17**, 717 (1963).
- Gažo J., *Theory and Structure of Complex Compounds*, 479. Pergamon Press, Oxford; Wydawnictwo naukowo-techniczne, Warszawa 1964.
- Macášková L., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 673 (1965).
- Günther-Schulze A., *Z. Elektrochem.* **28**, 89 (1922); *Gmelins Handbuch, Kupfer*, Teil 1, 334.
- Röderbäck E., *Acta Chem. Scand.* **2**, 1622 (1957).
- Zeck W., *Z. anorg. allg. Chem.* **333**, 115 (1964).
- Miller F. A., Wilkins C. H., *Anal. Chem.* **24**, 1253 (1946).
- Flaki A., Decius J., *J. Chem. Phys.* **31**, 772 (1959).
- Waddington T. C., *J. Chem. Soc.* **1959**, 2499.

Do redakcie došlo 30. 6. 1966

Adresa autorů:

Prof. ped. M. Quastlerová, doc.  
kémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.

RTDr. Zdeněk Valtr, Katedra anorganickéj