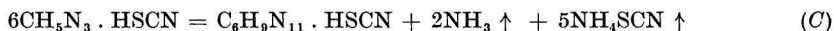


# Štúdium termolýzy tiomočoviny pomocou gravimetrickej termickej analýzy a infračervených absorpčných spektier

E. JÓNA, T. ŠRAMKO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

V súvislosti so skúmaním termických vlastností nikelnatých komplexov s tiomočovinou práca sa zaoberá semikvantitatívnym štúdiom termického rozkladu tiomočoviny pomocou gravimetrickej termickej analýzy a infračervených absorpčných spektier. Zistilo sa, že rozklad tiomočoviny do teploty 270 °C možno vyjadriť rovnicami:



Pri štúdiu čiastočného alebo úplného termického rozkladu komplexných zlúčenín, ich fázových zmien a iných termodynamických vlastností sa vo väčšine príkladov vychádza len z komplexov, ktoré obsahujú ligandy uvoľňujúce sa pri zahrievaní bez vlastného rozkladu, napríklad amoniak, pyridín a pod.

V prípade, keď ligand podlieha termickej disociácii, jeho rozkladné produkty môžu reagovať s ostatnými zložkami komplexu a objasnenie prebiehajúcich procesov v takejto sústave je značne zložitý. K takýmto ligandom patrí aj tiomočovina.

Termickým rozkladom tiomočoviny sa zaoberali viacerí autori. Najvýznamnejšie sú práce J. Volharda [1], J. E. Reynoldsa a E. Wernera [2], H. Kralla [3] a E. Franklina [4]. Podľa nich tiomočovina aj rodanid amónny sa pri zahriatí na 170 °C vzájomne vratne menia a ustáli sa rovnovážny stav s obsahom ~ 25 % tiomočoviny. J. E. Reynolds a E. Werner [2] vysvetľujú ustálenie tejto rovnováhy vznikom definovanej zlúčeniny  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 \cdot 3\text{NH}_4\text{SCN}$ . Po roztavení vzorky začína unikať amoniak a sírovodík a pri 180 °C vzniká rodanid guanidínu:



Ďalším zahrievaním vzniká melamín  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ , ktorý sa pri teplote 300 až 360 °C mení na melam  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_{11}$  a melem  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{10}$ . Ako konečný tuhý produkt uvádza sa melon  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_9$ , ktorý sa pri vyššej teplote rozkladá na dikyán, amoniak a dusík.

Hlavnou náplňou a cieľom citovaných prác bolo štúdium premeny tiomočoviny na rodanid amónny a naopak, a zisťovanie produktov rozkladu tejto rovnovážnej sústavy v závislosti od teploty.

Cielom našej práce bolo overiť použiteľnosť gravimetrickej termickej analýzy a infračervených absorpčných spektier na semikvantitatívne štúdium termického rozkladu tiomočoviny, pretože chceme študovať termické vlastnosti nikelnatých komplexov s tiomočovinou.

## Experimentálna časť

### *Použité chemikálie a analytické metódy*

Tiomočovina p. a. a rodanid amónny p. a. boli čs. výroby.

Obsah tiomočoviny bol 99,80 % a stanovil sa jodometrickou titráciou v zásaditom prostredí [5].

V rozkladných produktoch sa zisťoval obsah síry, dusíka, uhlíka a vodíka. Síra sa stanovila gravimetricky ako síran bárnatý po predchádzajúcej oxidácii zmesou kyseliny dusičnej a jodidu draselného [6]. Celkový dusík, uhlík a vodík sa stanovili obvyklými metódami elementárnej organickej analýzy.

Obsah tiomočoviny vedľa rodanidu amónneho sa stanovil jodometrickou titráciou v kyslom prostredí [2].

Prchavé rozkladné produkty sa zisťovali kvalitatívne a experimentálne sa dokázal sírovodík ako sírnik olovnatý, ión  $\text{SCN}^-$  ako tiokyanátoželezitý komplex, amoniak Nesslerovým činidlom. Sírouhlík sa prezradil intenzívnym zápachom.

### *Aparatúra*

Termický rozklad tiomočoviny sa sledoval na upravenom termogravimetrickom prístroji podľa S. Škramovského [7]. Použili sa bežné analytické váhy čs. výroby. Ako nosič kelímka slúži kremenné vlákno o priemere 0,5 mm. Kelímok je zo slinutého korundu. Ako vyhrievací priestor sa použila vertikálna silitová pec o vnútornom priemere 30 mm. Do pece je zasunutá kremenná trubica so zábrusom, umiesteným mimo vyhrievacieho priestoru. Na kremenný zábrus je nasunutý nástavec zo sialového skla, v ktorom je otvor pre kremenné vlákno a dva otvory zboku. Vyššie umiesteným bočným otvorom sa privádza studený vzduch z bomby, nižšie umiesteným sa odsáva spolu s plynými rozkladnými produktmi pomocou vodnej vývevy. Toto zariadenie zabraňuje súčasne prúdeniu horúceho vzduchu do váh. Teplota v peci sa meria termočlánkom chromel—alumel, ktorý je umiestený v tesnej blízkosti kelímka, podobne ako pri termováhach systému Chevenard. Vzrast teploty sa reguluje ručne pomocou regulačného transformátora.

Infračervené absorpčné spektrá vzoriek sa zmerali na dvojvlúčovom spektrálnom fotometri UR-10 v oblasti  $700 - 2200 \text{ cm}^{-1}$  za použitia tuhých vzoriek, pripravených technikou lisovaných tabletiiek s KBr.

### *Pracovný postup*

Na začiatku práce sa kontrolovala správna činnosť termováh pomocou termického rozkladu niektorých hydrátov. Výsledky sú uvedené v tab. 1. Zistené váhové úbytky sú v dobrom súhlase s teoretickými hodnotami. Pracovalo sa v normálnej atmosfére, rýchlosť vzrastu teploty  $5 - 7^\circ \text{C/min.}$ , návažky sa pohybovali v rozmedzí 0,07—0,15 g.

Pre analýzy tuhých produktov rozkladali sa vždy  $\sim 3 \text{ g}$  tiomočoviny v kovovom bloku

po dobu 3 hodín pri teplotách 270, 330, 380 a 460 °C. V rozkladných produktoch sa zisťoval obsah dusíka, uhlíka, vodíka a síry.

Tabuľka 1  
Termický rozklad hydrátov

| Látka                                                | Váhový úbytok (%) |         |
|------------------------------------------------------|-------------------|---------|
|                                                      | vypočítaný        | zistený |
| BaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O                | 14,73             | 14,6    |
| FeSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O                | 38,80*            | 38,0    |
| Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 10H <sub>2</sub> O | 63,00             | 63,4    |

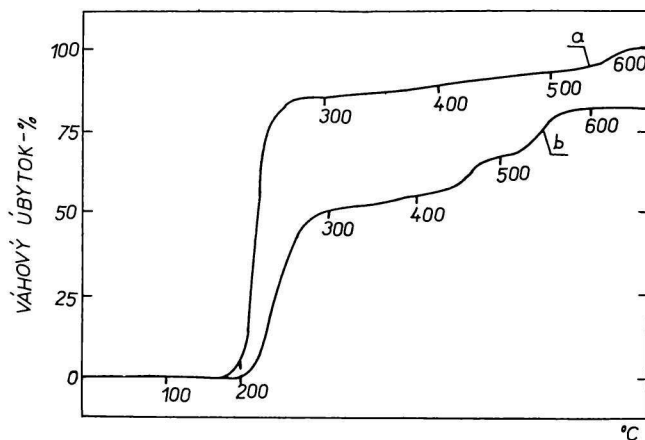
\* 6H<sub>2</sub>O.

Zmerali sa infračervené absorpčné spektrá vzoriek zahriatych na 140—400 °C. Vzorky sa odoberali z termováh, kde sa zahrievало vždy ~ 0,15 g tiomočoviny; rýchlosť vzrastu teploty ~ 6 °C/min. Po dosiahnutí požadovanej teploty sa vzorka ihneď vybrala, ochladila a rozotrela.

### Výsledky a diskusia

Na obr. 1 je uvedený termogram tiomočoviny, resp. rodanidu amónneho (a) a nikelnatého komplexu Ni(tu)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (b) v intervale teplôt 20—600 °C. Z obr. 1 vidieť, že rozklad tiomočoviny a rodanidu amónneho je totožný. Počiatočná teplota rozkladu je 170 °C a pri 590 °C sa už dosiahol úplný rozklad. Ich termogram je charakterizovaný dvoma skokmi. Prvý skok v intervale teplôt 170 až 270 °C je veľmi prudký, v ďalšom až do 590 °C prebieha rozklad pozvoľna.

Na obr. 1 ďalej vidieť, že termogram tiomočoviny, ako aj Ni(tu)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> má



Obr. 1. Termogram tiomočoviny, resp. rodanidu amónneho (krivka a) a Ni(tu)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (krivka b). Návažok 0,07 g, rýchlosť vzrastu teploty ~ 6 °C/min.

analogický priebeh, charakterizovaný výrazným zlomom pri teplote  $\sim 270^\circ\text{C}$ . Preto sme sa zamerali na štúdium rozkladu najmä pri tejto teplote.

Podľa E. Franklina [4] zloženie tuhého rozkladného produktu pri  $270^\circ\text{C}$  zodpovedá melamínu a jeho tuhým rozkladným produktom (melam, melem, melon) a podľa [8, 9] aj melamínrodanidu, resp. melamrodanidu, čo sa overilo analýzou tuhého rozkladného produktu. Výsledky sú uvedené v tab. 2.

Východiskovou reakciou termického rozkladu tiomočoviny je jej premena na rodanid amónny. Ako uvádzajú J. E. Reynolds a E. Werner [2], pri zahrievaní tiomočoviny na  $170^\circ\text{C}$  po ustálení rovnováhy vzniká zmes obsahujúca 25 % tiomočoviny. Pri návažkách 0,08—0,15 g tiomočoviny a pri rýchlosti vzrastu teploty  $6\text{--}8^\circ\text{C}/\text{min}$ . sa táto rovnováha ustáľuje prakticky okamžite, čo sme aj potvrdili analýzou vzorky zahriatej na teplotu  $170^\circ\text{C}$ . Zistili sme 23,7 % tiomočoviny.

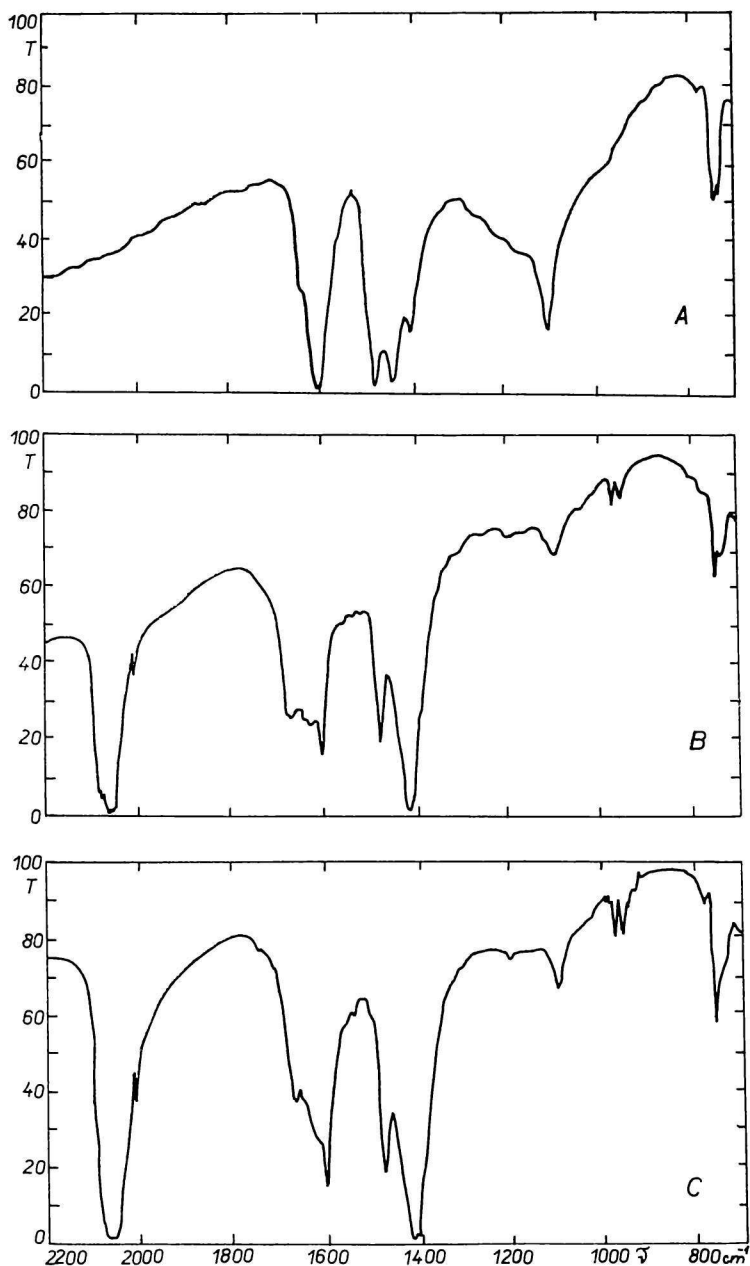
Premenu tiomočoviny na rodanid amónny sme sledovali aj pomocou infračervených absorpčných spektier. Na rozlíšenie tiomočoviny od rodanidu amónneho sú vhodné ohybové vibrácie  $\text{NH}_2$  (oblasť  $1600\text{ cm}^{-1}$ ) a valenčné vibrácie  $\text{N—C}$  (oblasť  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) pri tiomočovine a valenčné vibrácie iónu  $\text{NCS}^-$  (oblasť  $2050\text{ cm}^{-1}$ ) pri rodanide amónnom [10, 11]. Na obr. 2 sú uvedené infračervené absorpčné spektrá tiomočoviny zahriatej na  $150$ ,  $160$  a  $170^\circ\text{C}$ . Absorpčné pásy, zodpovedajúce iónu  $\text{NCS}^-$ , možno pozorovať už pri  $160^\circ\text{C}$ . To znamená, že intenzívna premena tiomočoviny na rodanid amónny nastáva v intervale teplôt  $150\text{--}160^\circ\text{C}$ . Vzhľadom na veľkú intenzitu niektorých pásov, prislúchajúcich tiomočovine, ako aj iónu  $\text{NCS}^-$ , je možné zaznamenať už malé vzájomné znečistenie.

Ďalšou fázou termického rozkladu tiomočoviny je vznik rodanidu guanidínu

Tabuľka 2

Analýza rozkladných produktov tiomočoviny

| Vzor-<br>ka | Teplota<br>( $^\circ\text{C}$ ) | Váhový<br>úbytok<br>(%) | Zloženie tuhého zvyšku (%) |                |              |              |
|-------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|--------------|--------------|
|             |                                 |                         | N                          | C              | H            | S            |
| 1           | 270                             | 84,7                    | 58,71<br>58,49             | 29,02<br>28,92 | 3,73<br>3,70 | 8,20<br>8,15 |
| 2           | 330                             | 85,9                    | 60,70<br>60,57             | 29,70<br>29,60 | 3,52<br>3,41 | 6,25<br>6,18 |
| 3           | 380                             | 87,1                    | 62,34<br>62,25             | 30,95<br>30,78 | 3,02<br>3,01 | 4,01<br>3,86 |
| 4           | 460                             | 88,3                    | 62,69<br>62,66             | 33,41<br>33,20 | 2,26<br>2,15 | 2,06<br>1,91 |



Obr. Infračervené absorpčné spektrum tiomočoviny zahriatej na 150 °C (krivka A), 160 °C (krivka B) a 170 °C (krivka C) v intervale 700–2200  $\text{cm}^{-1}$  (2 mg látky/g KBr).

(rovnicu *D*). Pretože sa však pri 170 °C ustálila v sústave rovnováha pri pomere  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 : \text{NH}_4\text{SCN} = 1 : 3$ , rovnica (*D*) má mať tvar



Z analýz uvedených v tab. 2 vyplýva:

a) Zloženie tuhého rozkladného produktu sa so zvyšujúcou teplotou blíži zloženiu konečného tuhého rozkladného produktu — melonu  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_9$  (35,8 % C; 62,7 % N; 1,5 % H).

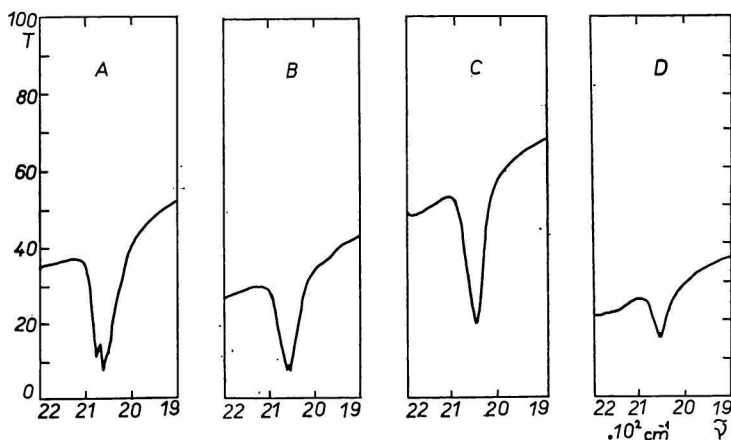
b) V tuhom rozkladnom produkte je prítomná síra a udržiava sa v ňom ešte pri teplote 460 °C. Obsah síry s rastúcou teplotou klesá.

Skutočnosť, či je síra prítomná v podobe  $\text{NCS}^-$ , overili sme si zmeraním infračervených absorpčných spektier tuhých rozkladných produktov pri teplote 250, 300, 350 a 400 °C. Výsledky na obr. 3 jednoznačne dokazujú prítomnosť iónu  $\text{NCS}^-$  ešte aj pri 400 °C.

Vychádzajúc z priemerných hodnôt analýz tuhého rozkladného produktu pri 270 °C (58,60 % N; 28,97 % C; 3,70 % H; 8,18 % S), atómový pomer jednotlivých zložiek je  $\text{N} : \text{C} : \text{H} : \text{S} = 4,184 : 2,413 : 3,716 : 0,255$ .

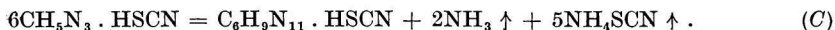
Za predpokladu, že všetka síra je prítomná vo forme  $\text{SCN}^-$ , atómový pomer v časti tuhého rozkladného produktu, ktorý pripadá len na melamín a jeho tuhé rozkladné produkty (bez HSCN), je  $\text{N} : \text{C} : \text{H} = 3,929 : 2,158 : 3,461$   
 $= 1,82 : 1 : 1,60$ .

Tieto atómové pomery sú veľmi blízke atómovým pomerom melamu  $\text{N} : \text{C} : \text{H} = 1,83 : 1 : 1,50$ .



Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrá tuhých rozkladných produktov tiomočoviny pri teplote 250 °C (krivka *A*), 300 °C (krivka *B*), 350 °C (krivka *C*) a 400 °C (krivka *D*) v intervale  $1900 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ .

Priemerné zloženie tuhého rozkladného produktu pri 270 °C zodpovedá v podstate rodanidu melamu, čo možno interpretovať rovnicami:



Tomuto zodpovedá teoretický váhový úbytok 83,9 %. Úbytok podľa termogramu je 84,7 %, čo je v dobrom súhlase s teoretickým úbytkom podľa uvedených rovníc.

Zistený obsah síry je nižší než teoretická hodnota zodpovedajúca rodanidu melamu (10,9 % S). Korekcia na vyšší zistený váhový úbytok (84,8 %) súhlasí s nižším obsahom HSCN. Ako vidieť, kyslé a zásadité zložky nie sú v celočíselnom stechiometrickom pomere.

Ako sme už uviedli, rodanid melamu nie je jediným tuhým rozkladným produktom, o čom svedčí aj slabozlté sfarbenie od melonu. Pretože sme správnosť výpočtu na rodanid melamu potvrdili podľa váhového úbytku a analýz, čo pre naše účely postačuje, kvantitatívnu analýzu jednotlivých tuhých rozkladných produktov sme sa nezaoberali.

Z termogramu tiomočoviny ďalej vyplýva, že rozklad v intervale teplôt 270—590 °C prebieha pozvoľna, čo možno interpretovať postupnou premenou zmesi tuhých produktov v súhlase s údajmi literatúry.

*Na experimentálnej práci sa zúčastnila laborantka E. Birčáková.*

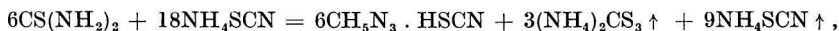
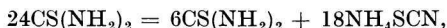
*Ďakujeme doc. inž. O. Liškovi, CSc., z Katedry analytickej chémie SVŠT v Bratislave za vykonanie elementárnych analýz a inž. E. Solčányovej z Katedry organickej chémie SVŠT v Bratislave za zhotovenie infračervených absorpčných spektier.*

## ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОЛИЗА ТИОМОЧЕВИНЫ С ПОМОЩЬЮ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ИНФРАКРАСНЫХ АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ

Э. Йона, Т. Шрамко

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

С помощью термического гравиметрического анализа изучалось термическое разложение тиомочевина. Подтвердилось, что при 170° устанавливается равновесие  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ :  $\text{NH}_4\text{SCN} \rightleftharpoons 1/3$ . Было определено, что при температуре 270° отвечает средний состав твердого остатка рoданиду мелама. Разложение тиомочевина можно объяснить этими уравнениями:



С помощью инфракрасных абсорбционных спектров изучалось превращение тиомочевин в роданистый аммоний и обнаруживалось присутствие ионов  $\text{SCN}^-$  в твердых продуктах разложения при различных температурах.

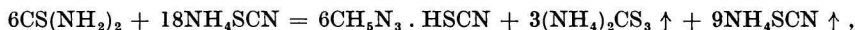
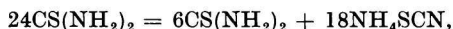
*Preložil M. Fedoroňko*

# STUDIUM DER THERMOLYSE DES THIOHARNSTOFFS DURCH GRAVIMETRISCHE THERMISCHE ANALYSE UND INFRAROTSPEKTROSKOPIE

E. Jóna, T. Šramko

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Die thermische Zersetzung des Thioharnstoffs wurde mittels der gravimetrischen thermischen Analyse untersucht. Eine Gleichgewichtseinstellung bei 170 °C im Verhältnis  $\text{CS}(\text{NH}_2)_2 : \text{NH}_4\text{SCN} \doteq 1 : 3$  konnte bestätigt werden. Weiterhin wurde festgestellt, daß bei 270 °C die Durchschnittszusammensetzung des festen Rückstandes dem Melamrhodanid entspricht. Die Zersetzung des Thioharnstoffs läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:



Mit Hilfe von Infrarotabsorptionsspektren wurde die Umwandlung von Thioharnstoff in Ammoniumrhodanid untersucht, und die Anwesenheit des  $\text{SCN}^-$ -Ions in den festen Produkten der Zersetzung bei verschiedenen Temperaturen verfolgt.

*Preložil M. Liška*

## LITERATÚRA

1. Volhard J., *Ber.* **7**, 92 (1874).
2. Reynolds J. E., Werner E., *J. Chem. Soc.* **83**, 1 (1903).
3. Krall H., *J. Chem. Soc.* **103**, 1378 (1913).
4. Franklin E., *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 486 (1922).
5. Škravinský S., *Čas. čes. lékařnictva* **21**, 1 (1941).
6. Prístavka D., *Chem. zvesti* **12**, 11 (1958).
7. Škravinský S., Dobner A. E., *J. Iron Steel Instr.* **2** (1936).
8. Laurent A., Gerhardt C., *Ann. chim. phys.* [3] **19**, 96 (1847).
9. Klason P., *J. prakt. Chem.* [2] **33**, 285 (1886).
10. Yamaguchi A., Penland R. B., Mizushima S., Lane T. J., Curran C., Quagliano J. V., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 527 (1958).
11. Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 80. J. Wiley, Inc., New York—London 1963.

Do redakcie došlo 29. 12. 1965  
V revidovanej podobe 2. 5. 1966

*Adresa autorov:*

*Inž. Eugen Jóna, inž. Tibor Šramko, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*