

Štúdium modifikácií dirodano-diamomednatého komplexu (I) Vplyv koncentračných pomerov a teploty na vznik modifikácií $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$

M. KABEŠOVÁ, H. LANGFELDEROVÁ, J. GARAJ, J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

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

Pripravila sa α modifikácia a β modifikácia $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ z vodného roztoku v kryštalickej forme. Práca sa zaoberá skúmaním vplyvu rozdielneho pomeru $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{II}]$ a teploty na vznik jednotlivých modifikácií $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ z vodných roztokov. Na identifikáciu látok sa použili difraktogramy.

Autori práce [1] zistili, že $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ existuje vo dvoch modifikáciách, ktoré označili ako α - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Prvú modifikáciu α - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ pripravili z vodných roztokov vo forme vyvinutých kryštálikov, druhú modifikáciu β - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ získali termickým rozkladom amo-dirodanomednatého komplexu, ktorý mal molárny pomer $\text{NH}_3 : \text{Cu}^{II}$ vyšší než 2 : 1. Na základe vyriešených štruktúr α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ [2, 3] a vyriešenej štruktúry α - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ [4], ako aj malých rozdielov v difraktogramoch α - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$, ktoré nie sú obzvlášť výrazné ani pri α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, predpokladáme, že rozdiely v modifikáciách $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ budú takisto súvisieť s rozdielnym typom deformácie oktaedrického usporiadania ligandov okolo centrálneho atómu. Zistili sme, že z roztokov možno v závislosti od podmienok pripraviť α - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ i β - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ v kryštalickej podobe. Vychádzajúc z poznatkov získaných v prácach [1, 5, 6] a z významu otázok špecifickej povahy izomérie mednatých komplexov [7—9], rozhodli sme sa preštudovať podmienky vzniku rozdielných kryštalických modifikácií $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ z vodných roztokov. Táto práca sa zaoberá vplyvom pomeru $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{II}]$ a teploty, pri ktorej prebieha kryštalizácia, na vznik α - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ zo sústavy $\text{CuSO}_4 - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{H}_2\text{O}$. Závislosť od teploty sa študovala v súvislosti s predstavou, že teplota vplyva v roztoku na pomer útvarov s rôzne deformovaným oktaedrickým usporiadaním ligandov okolo centrálneho atómu.

Experimentálna časť

Chemikálie a analytické metódy

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NH_3 — 25 % vodný roztok, NH_4SCN , všetky čistoty p. a., čs. výroby. Amoniak sa po uvoľnení hydroxidom draselným a po absorpcii v roztoku kyseliny srovej stanovil titračne. Meď sa stanovila gravimetricky ako bis(oxináto)mednatý

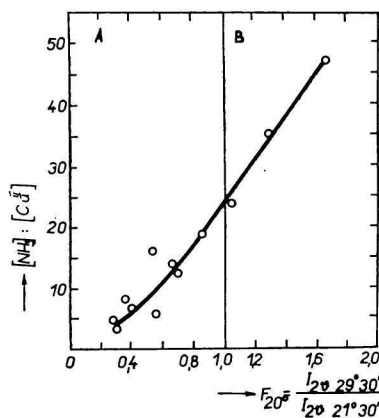
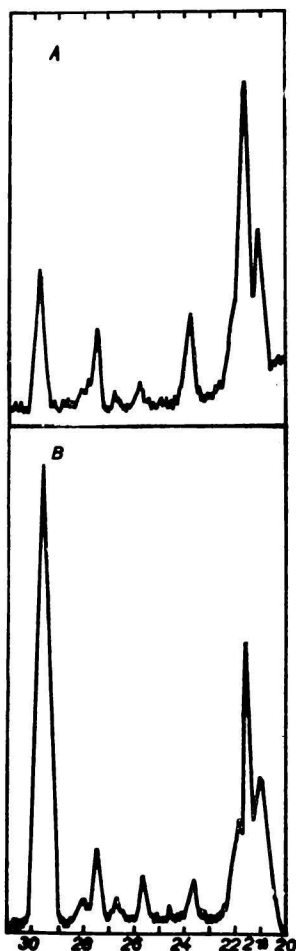
chelát [10] po oddelení Cu^{II} od NH_3 a SCN^- postupom opísaným v práci [1]. Rodanidy sa stanovili ako BaSO_4 po oxidácii SCN^- brómovou vodou.

Prístroje a metódy vyhodnocovania záznamov

Práškové röntgenové snímky sa získali na goniometri 41 Y 312 čs. výroby s $\text{CuK}\alpha$ žiarením, pri posune ramena $1^\circ/\text{min.}$, časovej konštante 4, napätí 36 KV, intenzite 12 mA. Použil sa niklový filter.

Keďže nepoznáme štruktúru $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ a zistil sa prechod z jednej modifikácie $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ na druhú a pretože nemáme zistené ani jednoznačné kritérium čistoty jednotlivých modifikácií v pripravených vzorkách, zvolili sme si v difraktogramoch dve reflexie (2θ $29^\circ 30'$ a 2θ $21^\circ 30'$), ktoré vykazovali najväčšie rozdiely intenzít. Príslušnosť vzorky k modifikácii sme určovali pomocou tzv. porovnávacieho faktora F'

Obr. 1. Práškové röntgenové difraktogramy $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$.
A. β modifikácia ($F' 0,45$); B. α modifikácia ($F' 1,66$).



Obr. 2. Grafické znázornenie vzniku modifikácií $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ ako funkčná závislosť pomerov $[\text{NH}_3]:[\text{Cu}^{\text{II}}]$ vo východiskovom roztoku od porovnávacích faktorov pri 20°C .

A. oblasť β modifikácie; B. oblasť α modifikácie.

(obr. 1), ktorého hodnota sa číselne rovná pomeru absolútnej výšky reflexie 2θ $29^{\circ}30'$ k absolútnej výške reflexie 2θ $21^{\circ}30'$. Pretože sa absolútne výšky reflexií v jednotlivých záznamoch líšili, vyhodnocoval sa porovnávaci faktor z každého záznamu samostatne.

A. *Príprava modifikácií $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ substitúciou amoniaku rodanidovou skupinou v roztokoch s rozdielnym pomerom $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$*

Pracovali sme s 13 rôznymi pomermi $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$ pri laboratórnej teplote.

Postup syntézy

Pri preparácii sme vychádzali z postupu práce [1]. Vo všetkých prípadoch sme navázili rovnaké množstvo $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (6,25 g) a po rozpustení vo vode na nasýtený roztok sme pridávali amoniak v príslušných molárnych pomeroch. (Použitie pomery sú zrejmé z obr. 2.) Po doplnení na objem 100 ml sme do roztokov pridali po 25 ml 2 M roztoku rodanidu amónneho (pomer $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{SCN}^-] = 1 : 2$). Zo sústav s nízkym molárnym pomerom amoniaku sa $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ zrážal, z ostatných sústav vykryštalizoval postupne vo forme modrých ihličiek.

Výsledky kvantitatívnej analýzy

Analýza

Pre $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ ($M = 213,75$)

vypočítané:	29,73 % Cu,	15,89 % NH_3 ,	54,21 % SCN^- ;
zistené:	29,82 % Cu,	15,70 % NH_3 ,	53,70 % SCN^- .

Uvedené hodnoty sú priemernou hodnotou analýz vzoriek pripravených z roztokov o rôznom molárnom pomere. Odchýlka jednotlivých stanovení od vypočítanej hodnoty dosahovala v priemere $\pm 0,25\%$.

Modifikácie sme identifikovali difraktograficky.

B. *Príprava modifikácií $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ substitúciou amoniaku rodanidovou skupinou v roztokoch s rôznym pomerom $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$ a pri rôznej teplote*

Vplyv teploty sme preverovali paralelne v skupine 13 sústav, ktorých vlastná príprava bola zhodná s postupom uvedeným v bode A. Jednotlivé roztoky sa pred pridaním roztoku rodanidu amónneho vytemperovali na sledovanú teplotu a počas kryštalizácie sa pri tejto teplote aj prechovávali. Sledovala sa závislosť pri laboratórnej teplote (pozri bod A) a pri 30 a 40°C . Keďže pri nižších teplotách kryštalizujú aj látky s vyšším obsahom amoniaku a pri vyšších teplotách prebiehajú bližšie neštudované oxidačno-redukčné procesy, sústavy pri týchto teplotách sme nesledovali.

Výsledky kvantitatívnej analýzy

Analýza

Pre $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ ($M = 213,75$)

zistené	(30°C):	29,50 % Cu,	15,43 % NH_3 ,	53,59 % SCN^- ;
	(40°C):	29,75 % Cu,	15,76 % NH_3 ,	53,42 % SCN^- .

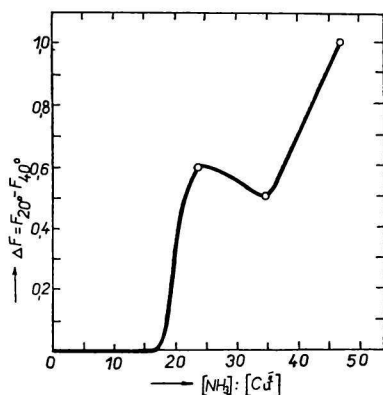
Tabuľka 1

Hodnoty F a ΔF vzoriek získaných z roztokov o rôznych molárnych pomeroch Namerané hodnoty ΔF v intervale $\pm 0,18$ sme považovali za rozptyl súvisiaci s meracou chybou prístroja

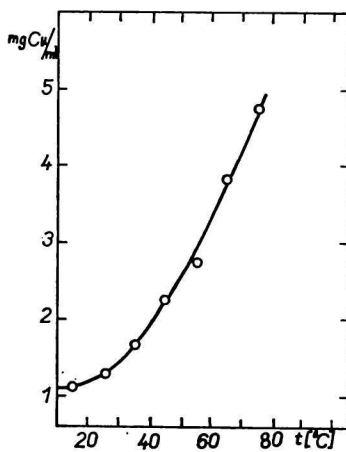
Pomer [NH ₃] : [Cu ^{II}] v preparačnom roztoku	$F_{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$	$F_{40\text{ }^{\circ}\text{C}}$	$\Delta F = F_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} - F_{40\text{ }^{\circ}\text{C}}$	\emptyset
3,5 : 1	0,35	0,25	+0,10	-0,02
5 : 1	0,29	0,20	-0,09	
6 : 1	0,53	0,60	-0,07	
7 : 1	0,40	0,27	+0,13	
8,5 : 1	0,33	0,51	-0,18	
9,5 : 1	0,75	0,85	-0,10	
12 : 1	0,70	0,55	+0,15	
14 : 1	0,67	0,79	-0,12	
16,5 : 1	0,52	0,70	-0,18	
19 : 1	0,83	0,65	+0,18	
24 : 1	1,07	0,47		
35 : 1	1,30	0,80	+0,60	
47 : 1	1,66	0,65	+0,50	
			+1,01	

Uvedené hodnoty sú priemernou hodnotou analýz vzoriek pripravených z roztokov o rôznom molárnom pomere. Odchýlka jednotlivých stanovení od vypočítanej hodnoty dosahovala v priemere $\pm 0,25\%$.

Modifikácie sa identifikovali difraktograficky.



Obr. 3. Grafické znázornenie závislosti hodnoty ΔF od pomeru [NH₃] : [Cu^{II}] v preparačných roztokoch.



Obr. 4. Krivka rozpustnosti $\beta\text{-Cu(SCN)}_2(\text{NH}_3)_2$.

Tab. I udáva číselnú klasifikáciu vzoriek pomocou porovnávacích faktorov. Keďže priebeh závislosti pre teplotu 30 a 40 °C sa zhoduje, v tab. I sa namerané hodnoty porovnávacích faktorov pre teplotu 20 a 40 °C porovnávajú ako $F_{20\text{ }^{\circ}\text{C}}$ a $F_{40\text{ }^{\circ}\text{C}}$. Hodnota $\Delta F = F_{20\text{ }^{\circ}\text{C}} - F_{40\text{ }^{\circ}\text{C}}$ udáva nameraný rozdiel porovnávacích faktorov vzoriek získaných pri rozdielnej teplote a konštantnom molárnom pomere preparačného roztoku. Obr. 3 vyjadruje grafické znázornenie veľkosti hodnoty ΔF v závislosti od rôzneho molárneho pomeru $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$.

C. Stanovenie krivky rozpustnosti $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$

Pri stanovení rozpustnosti $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ sme vychádzali z roztoku, v ktorom bol pomer $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{NH}_3] : [\text{SCN}^-] = 1 : 4 : 5$ a koncentrácia $\text{Cu}^{\text{II}} = 0,05$ M. Z takéhoto roztoku vykryštalizoval $\beta\text{-Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$. Na temperovanie sme vždy odobrali časť obidvoch fáz, nachádzajúcich sa v sústave. Rozpustnosť sme sledovali stanovením koncentrácie medi v roztokoch v intervale teplôt 15 — 75 °C (obr. 4). Temperovali sme v uzavretých nádobách za intenzívneho miešania po dobu 20 minút. Dlhšie temperovanie viedlo pri vyšších teplotách ku vzniku rozkladných produktov. Tuhá fáza sa analyzovala po oddelení. Ako dokazujú difraktogramy, tuhá fáza sa nezmenila.

Diskusia

Z experimentálnych výsledkov vyplýva, že z roztokov sústavy $\text{CuSO}_4 - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{H}_2\text{O}$ o rôznom pomere $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$ za laboratórnej teploty a barometrického tlaku kryštalizujú látky rovnakého zloženia, ale rozdielnych difrakčných a termických vlastností. Dva extrémne prípady označili autori práce [1] z analógie diamo-dibromomednatých komplexov [2, 3, 5] ako α modifikáciu a β modifikáciu.

Ako sme zistili, vylučovanie modifikácií z roztoku závisí od teploty a od pomeru $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$. Zvýšená teplota vedie jednoznačne k vzniku β modifikácie. Pri teplote 20 °C vykryštalizuje z roztoku pri nízkych pomeroch $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{\text{II}}]$ (napríklad 7 : 1) β modifikácia a z roztoku s vysokým pomerom (napríklad 25 : 1) α modifikácia.

Keďže opísanými postupmi nevznikajú len dve látky, ale podobne ako medzi $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ existujú aj medzi modifikáciami $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ viaceré medzistavy, označované ako prechodné preparáty [11], zaviedli sme konvenčnú klasifikáciu vzoriek pomocou porovnávacieho faktora F .

Podstata rozdielnych difrakčných vlastností, identifikovaných na röntgenových difraktogramoch výraznými rozdielmi intenzít pri rovnakých uhloch, môže byť dôsledkom zmien vnútornej koordinačnej sféry centrálného atómu alebo súvisí s inými faktormi, napríklad s rôznou orientáciou základných jednotiek kryštálovej mriežky.

Ak na základe analógie s diamo-dibromomednatými komplexmi prijmeme

názor, že opisované prípady dirodano-diamomednatých komplexov možno považovať za modifikácie a ak na základe vyriešenej štruktúry α - $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ [4] by β modifikácia mala byť prípadom stlačeného oktaédra, nami získané výsledky korešpondujú so závermi I. B. Bersukera [9] o zvýšenom podiele takýchto útvarov v roztoku pri vyšších teplotách, i keď tieto závery sú vyslovené pre komplexné zlúčeniny s homogénnou koordinačnou sférou.

Dôkaz existencie dvoch kryštalických modifikácií $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ očakávame z výsledkov riešenia ich štruktúry monokryštálovou metódou, čo bude predmetom ďalšej práce.

ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИКАЦИИ ДИРОДАНОДИАММИНКОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ (I)

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИЙ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ МОДИФИКАЦИЙ $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$

М. Кабешова, Е. Лангфелдерова, Я. Гарай, Я. Гаžo

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Были определены условия образования β - и α -модификации $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ из водных растворов в зависимости от различного соотношения $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{II}]$ и температуры. Из экспериментальных результатов вытекает, что при комнатной температуре и малых соотношениях $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{II}]$ (например 7 : 1) кристаллизуется β -модификация, при высоких соотношениях $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{II}]$ (например 25 : 1) получается α -модификация. При повышенной температуре (30° , 40°) образуется и при высоких соотношениях только β -модификация. Идентификация проводилась с помощью порошковых рентгенодиффрактограмм.

В работе обсуждается связь полученных результатов с теоретическими выводами И. Б. Берсукера о существовании различным образом деформированных октаэдрических образований в растворе в зависимости от температуры.

Preložila T. Dillingierová

STUDY OF MODIFICATIONS OF THIOCYANATODIAMMINOCOPPER(II) COMPLEX (I)

INFLUENCE OF THE CONCENTRATION AND OF THE TEMPERATURE ON THE FORMATION OF THE MODIFICATIONS OF $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$

M. Kabešová, H. Langfelderová, J. Garaj, J. Gažo

Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

The influence of different ratios of $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{II}]$ and of temperature on the formation of β - and α -modifications of $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ from water solutions was investigated. Experiments showed that at room temperature and at low ratios of $[\text{NH}_3] : [\text{Cu}^{II}]$

(e. g. 7 : 1), the β -modification crystallizes, whereas at high ratios of $[\text{NH}_3]:[\text{Cu}^{\text{II}}]$ (e. g. 25 : 1), the α -modification originates. At higher temperatures, (30 °C, 40 °C), even when the $[\text{NH}_3]:[\text{Cu}^{\text{II}}]$ ratio is higher, only β -modification is formed. X-ray powder diagrams were used for identification of the substances formed.

In the present paper, the above experimental data are discussed with regard to the theoretical assumptions of I. B. Bersuker of the occurrence of differently shaped octahedra in the solution in dependence on the temperature.

Preložila V. Šašková

LITERATÚRA

1. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 13 (1965).
2. Hanic F., Čakajdová I., *Acta Cryst.* **11**, 610 (1958).
3. Hanic F., *Acta Cryst.* **12**, 739 (1959).
4. Garaj J., *Chem. zvesti* **17**, 488 (1963).
5. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* **13**, 5 (1959).
6. Serátor M., Gažo J., *Sborník Chemickej fakulty SVŠT*, Bratislava 1960.
7. Gažo J., *Chem. zvesti* **20**, 212 (1966).
8. Bersuker I. B., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **141**, 87 (1961).
9. Bersuker I. B., Ablov A. V., *Chimičeskaja svjaz v kompleksnych sojedinenijach*, 161. Izdatelstvo ŠTIINCA Akademii nauk MSSR, Kišinev 1962.
10. Jílek A., Koťa J., *Vážková analyza a elektroanalyza II*, 128. Vědecko-technické vydavatelství, Praha 1954.
11. Langfelderová H., Kabešová M., Garaj J., Gažo J., *Z. Chem.* **6**, 32 (1966).

Do redakcie došlo 20. 12. 1966

V revidovanej podobe 13. 5. 1967

Adresa autorov:

Ing. Mária Kabešová, Ing. Helena Langfelderová, doc. Ing. Ján Garaj, CSc., prof. Ing. Ján Gažo, DrSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.