Štúdium modifikácií dirodano-diamomeďnatého komplexu (II) Sledovanie vlastností modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ metódou termickej analýzy

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

Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Venované prof. RNDr. Miloslavovi Dillingerovi k 65. narodeninám

Práca je pokračovaním štúdia vlastností modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$. Význam problematiky uvedenej v našich predchádzajúcich prácach dal podnet nájsť ďalšie experimentálne podklady na odlíšenie jednotlivých modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$. Termogramy preparátov dirodano-diamomeďnatého komplexu možno podľa priebehu DTA krivky rozdeliť na tri skupiny, z ktorých jedna tvorí prechod medzi ostávajúcimi dvoma skupinami. Zistilo sa, že na charakter práškového röntgenového záznamu a termogramu sledovaných vzoriek má výrazný vplyv predbežná úprava vzorky.

Pri štúdiu príčin existencie modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ a povahy rozdielov medzi nimi sme doteraz používali ako identifikačnú metódu len kvalitatívnu práškovú röntgenovú analýzu [1, 2]. Pretože energetické rozdiely modifikácií sú závažné, rozhodli sme sa sledovať modifikácie dirodano-diamomeďnatého komplexu metódou termickej analýzy. Možnosť takéhoto odlíšenia je determinovaná veľkosťou energetických rozdielov, resp. citlivosťou prístrojov, ktorými sa skúmajú. V práci [3] sa napríklad uvádza, že *cis*-izomér a *trans*-izomér $CoCl_2(NH_3)_2$ majú vrcholy endotermických výchyliek na krivkách DTA pri odlišných teplotách; α modifikácia a β modifikácia $CuBr_2(NH_3)_2$ sa líšia teplotami rozkladu, ako aj polohou vrcholov endotermických výchyliek na krivkách DTA [4].

Na štúdium energetických rozdielov a zmien je veľmi výhodné použiť „derivatografickú metódu" [5], pri ktorej sa z jednej vzorky súčasne zaznamenáva priebeh vážkovej termickej analýzy (VTA alebo TGA), derivačnej vážkovej termickej analýzy (DTG), diferenčnej termickej analýzy (DTA) a teploty v závislosti od času. Túto metódu používajú na skúmanie vlastností komplexných zlúčenín aj iní autori, napríklad [6, 7].

Termickým rozkladom amomeďnatých komplexných zlúčenín sa okrem už citovaných prác zaoberajú i niektoré ďalšie publikácie [8—10]. V práci [8] sa sleduje i termický rozklad rozličných amoniakátov rodanidu meďnatého, nezaznamenáva sa však existencia rozdielnych modifikácií jednotlivých zlúčenín.

V predchádzajúcej práci [2] sme sledovali podmienky vzniku modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ z vodných roztokov. Príslušnosť k modifikáciám sme určovali podľa nami zavedenej konvencie z práškových röntgenových snímok. V tejto práci sa okrem skúmania termických vlastností spomínaných modifikácií sleduje aj vplyv tlaku a intenzívneho roztierania na vzájomné premeny modifikácií dirodano-diamomeďnatého komplexu. Zistilo sa totiž, že α modifikácia i prechodné preparáty $CuBr_2(NH_3)_2$ [12, 13] sa účinkom tlaku menia a podľa práškových röntgenových záznamov sa blížia β modifikácii [11].

Experimentálna časť

Chemikálie

Použil sa $CuSO_4 . 5H_2O$, 25 % vodný roztok amoniaku, NH_4SCN, NaCl, všetky čistoty p. a., čs. výroby.

Analytické metódy

Analytický obsah Cu, NH_3 a SCN^- v preparátoch jednotlivých modifikácií sa stanovoval postupom opísaným v práci [1]. V produktoch termického rozkladu $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ sa obsah medi a síry určil po rozpustení v koncentrovanej kyseline chlorovodíkovej. Amoniak sa stanovil ako v nerozloženej vzorke.

Prístroje

Termické vlastnosti modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ sa sledovali na Derivatografe, prístroji maďarskej výroby, typ OD-102. Opis prístroja a jeho funkcie je v práci [14]. Použili sa platinové tégliky, dodávané k prístroju, s vrchným priemerom 14 mm a Pt—Pt, Rh termočlánky. Návažok vzorky bol 150 mg, porovnávacou látkou bol žíhaný Al_2O_3. Citlivosť galvanometrov: DTA 1/10, DTG 1/10. Všetky merania sa uskutočnili za tých istých podmienok, v atmosfére vzduchu. Prístroj sa testoval na niektorých látkach, kde je priebeh kriviek DTA známy, napríklad $CuSO_4$ $5H_2O$, $CuSO_4 . 2en$ (en = = etyléndiamín), $BaCl_2 . 2H_2O$, pričom nami získané údaje sa zhodujú s krivkami DTA uverejnenými v prácach [6, 10].

Štruktúrna charakteristika sa určovala z difrakčných snímok získaných na goniometri GON 2 čs. výroby, s CuK_α žiarením, pri posune ramena 1°/min., časovej konštante 4, napätí 36 kV, intenzite 12 mA. Použil sa niklový filter. Metóda vyhodnocovania práškových röntgenových snímok pomocou tzv. „porovnávacieho faktora" je uvedená v práci [2].

Vzorky sa lisovali na trhacom stroji (výrobca Louis Schopper, Lipsko).

Výsledky a diskusia

Preparáty $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ sa pripravili z vodných roztokov postupmi opísanými v práci [2]. Získali sa vzorky, ktorých porovnávacie faktory sa menili v rozsahu 0,2—1,3. Na termické meranie, ako aj na práškovú röntgenovú analýzu sa vzorky upravovali bežným spôsobom, roztieraním v achátovej miske. Zistilo sa, že intenzívne a opakované roztieranie výrazne vplýva na kvalitatívny charakter termogramu danej vzorky. Vplyv roztierania sa najprv kvalitatívne hodnotil pomocou práškových röntgenových snímok. Skúmaniu sa podrobilo niekoľko vzoriek s rozličnými porovnávacími faktormi. Vzorky sa po difraktografickom nasnímkovaní znovu roztierali a práškový röntgenový záznam sa opakoval. Výsledky meraní uvádzame v tab. 1.

Difraktografické snímky dirodano-diamomeďnatého komplexu podrobeného intenzívnemu roztieraniu sa vyznačujú výraznými zmenami v intenzitách reflexií, ktoré určujú hodnotu porovnávacieho faktora a teda konvenčne zvolenú príslušnosť k modifikácii. Zmeny prebiehajú v zmysle poklesu intenzity reflexie $2\vartheta = 21°30'$ a vzrastu intenzity reflexie $2\vartheta = 29°30'$. Aby sme zistili, či zmeny v intenzitách

difrakcií nie sú vyvolané len zmenou zrnitosti v procese úpravy vzorky na difraktografické snímkovanie, použili sme ako štandard chlorid sodný o rôznej veľkosti zrna. Difraktografické snímky chloridu sodného takéto zmeny v závislosti od veľkosti zrna nevykazujú. Pretože sme pri prvotnej úprave vzorky jemným roztieraním podľa difrakčných záznamov získali vzorky, ktoré patria k obidvom modifikáciám, považujeme vplyv prvotnej úpravy vzorky za zanedbateľný.

Vplyv tlaku sme sledovali najprv pomocou práškových röntgenových snímok. Jednotlivé vzorky sa lisovali 30 minút tlakom 500 at. Namerané hodnoty porovnávacích faktorov sú v tab. 2. Zhodné výsledky sme dosiahli, aj keď sme vzorky lisovali tlakom 250 at.

Z výsledkov meraní vyplýva, že charakter zmien vyvolaných pôsobením tlaku a intenzívnym roztieraním, hodnotený konvenčne zvolenými porovnávacími faktormi, nie je totožný. Vplyvom opakovaného intenzívneho roztierania sa hodnota porovnávacieho faktora posúva do oblasti prisúdenej α modifikácii, zatiaľ čo pôsobením tlaku sa porovnávacie faktory menia v zmysle prechodu na hodnoty blízke 1, teda na prechodné preparáty [12, 15].

O termických vlastnostiach preparátov získaných práve opísanými postupmi,

Tabuľka 1

Zmeny porovnávacích faktorov účinkom opakovaného roztierania

Spracovanie vzorky	Porovnávací faktor vzorky					
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
pôvodná (raz roztieraná)	0,79	0,50	0,73	0,91	1,19	1,47
dvakrát roztieraná	1,70	1,26	1,41	1,10	1,25	1,57
trikrát roztieraná	2,52	1,80	—	1,42	1,82	—

Tabuľka 2

Zmeny porovnávacích faktorov účinkom tlaku 500 at

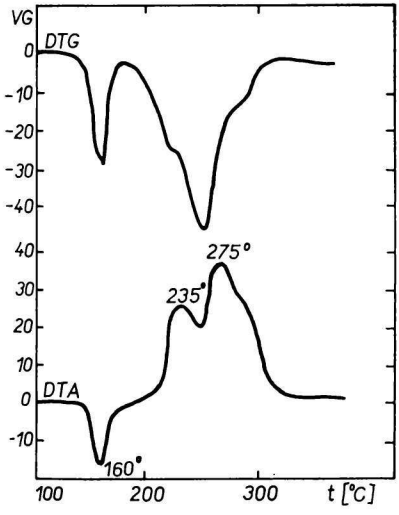
Vzorka	Porovnávací faktor		
	po krátkom lisovaní	lisovanie 1 × 30 min.	2 × 30 min.
1	0,29	0,96	0,98
2	0,40	1,00	1,01
3	0,70	1,05	1,20
4	0,83	1,11	1,05
5	1,07	1,08	1,10
6	1,66	0,98	1,02

ako aj o preparátoch získaných priamo z roztoku diskutujeme v nasledujúcich odsekoch.

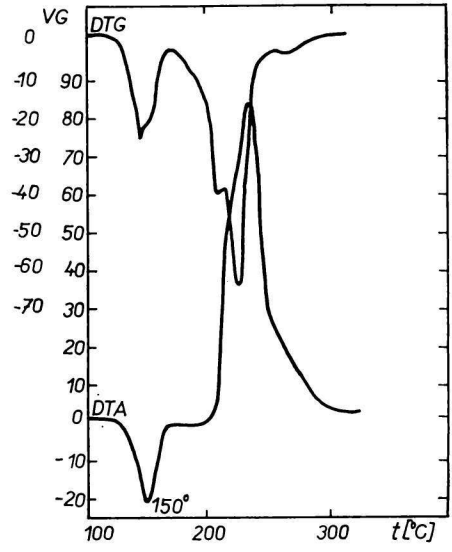
A. Hodnotenie kriviek DTA

Termogramy vzoriek získaných kryštalizáciou z vodných roztokov možno podľa priebehu kriviek DTA rozdeliť na tri skupiny, z ktorých jedna tvorí prechod medzi ostatnými dvoma skupinami. Pre všetky krivky DTA takto pripravených vzoriek je charakteristická výchylka s vrcholom pri teplote 150—160 °C a široká exotermická výchylka v rozmedzí 200—300 °C. Pre prvú časť záznamov (skupina *I*) je charakteristické rozštiepenie tohto pása na dve maximá (obr. 1). Exotermické maximum druhej skupiny (*II*) termogramov je užšie, veľmi intenzívne a jednoduché (obr. 2). Medzi týmito dvoma typmi termogramov tvoria prechod záznamy (*III*), na ktorých sa prejavuje čiastočné splývanie dvoch maxím exotermickej výchylky, charakteristických pre skupinu *I* (obr. 3). Celkom osobitne stoja termogramy vzoriek získaných intenzívnym roztieraním a pôsobením tlaku na preparáty získané kryštalizáciou z vodných roztokov (skupina *IV*). Na krivkách DTA vzoriek patriacich do tejto skupiny sa objavuje nový veľmi intenzívny endotermický vrchol s maximom pri 100—110 °C (obr. 4). Medzi krivkami DTA vzoriek pripravených účinkom tlaku a intenzívnym roztieraním na rozdiel od smeru zmien porovnávacích faktorov nie je kvalitatívny rozdiel.

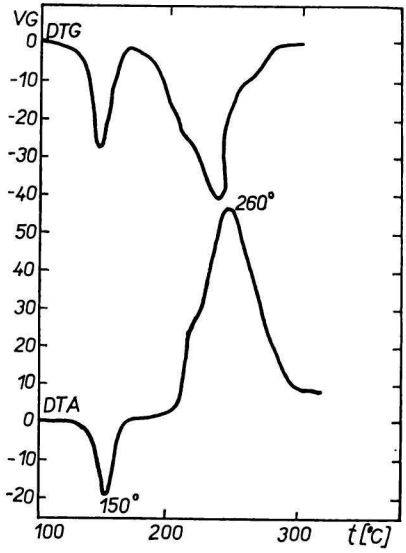
Odlišnosti v priebehu kriviek DTA v oblasti 200—300 °C súvisia pravdepodobne s tým, že vzorky, ktoré sa začínajú rozkladať pri teplote okolo 120 °C, pri teplote blízkej 170 °C sa za pokračujúceho rozkladu topia, pričom môžu medzi zložkami nastať rozličné presuny; pri tejto teplote je napríklad možnosť prešmyku NH_4SCN



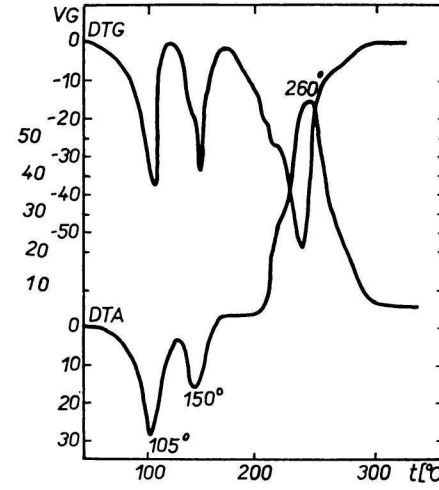
Obr. 1. Krivky DTA a DTG v prvej skupine termogramov.
VG = výchylka galvanometra.



Obr. 2. Krivky DTA a DTG v druhej skupine termogramov.
VG = výchylka galvanometra.



Obr. 3. Krivky DTA a DTG v tretej skupine termogramov.
VG = výchylka galvanometra.



Obr. 4. Krivky DTA a DTG v štvrtej skupine termogramov.
VG = výchylka galvanometra.

na tiomočovinu [16]. Či sa pôvodné usporiadanie, resp. vzájomná poloha jednotlivých stavebných skupín, t. j. príslušnosť k modifikácii prejavuje v tomto štádiu termického rozkladu, ťažko rozhodnúť práve pre roztavenie vzorky.

B. Hodnotenie kriviek TGA a DTG

Sledovanie opísaných vzoriek metódou TGA a DTG poskytlo nasledujúce výsledky. Priebeh kriviek TGA pre prvé tri typy vzoriek, hodnotený úbytkom na váhe, je v podstate rovnaký. Krivky DTG (obr. 1 až 3) však naznačujú, že v spôsobe a rýchlosti rozkladu jednotlivých typov vzoriek sú rozdiely.

V prvých troch skupinách termogramov zodpovedá váhový úbytok do 170 °C asi polovičnému množstvu amoniaku, prítomnému v dirodano-diamomeďnatom komplexe, avšak spravidla je o niečo nižší (v plynných splodinách tohto stupňa rozkladu sa amoniak kvalitatívne dokázal Nesslerovým činidlom). Pri ďalšom zvyšovaní teploty je už rozklad spojený s odštiepovaním aniónovej skupiny (v unikajúcich plynoch sa po pohltení v roztoku $FeCl_3$ dokázala prítomnosť SCN^-). Tieto výsledky sa získali pri rýchlosti vzrastu teploty 6 °C/min. Rovnaké výsledky sa získali aj pri vzraste teploty 1,5 °C/min., ktorý dáva predpoklad rovnovážneho rozkladu. To, že hodnoty váhových úbytkov v jednotlivých skokoch najmä pri vyšších teplotách nezodpovedajú vytvoreniu nijakých bežne známych anorganických zlúčenín, treba pravdepodobne pripísať už spomínanej možnosti prešmyku na tiomočovinu.

Termický rozklad vzoriek podrobených účinku tlaku alebo in enzívnemu roztieraniu sa od predchádzajúcich líši nielen krivkou DTA, ale aj celkovým charakterom rozkladu. Podľa krivky TGA sa uvoľňovanie amoniaku začína už pri teplote 50 °C,

rozklad prebieha cez $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ (do teploty 120 °C), $Cu(SCN)_2$ (do teploty 170 °C) a CuSCN (do teploty 300 °C). Krivka TGA vzorky pripravenej účinkom tlaku naznačuje iný typ rozkladu, keď do teploty 120 °C je váhový úbytok 17 %, približne zodpovedajúci celému analytickému obsahu amoniaku v $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$. Tieto deštrukčné procesy nie sú overené kvantitatívnou analýzou ich produktov, na takýto priebeh sa usudzuje len z priebehu kriviek vážkovej termickej analýzy.

Predpokladáme, že účinkom spomínaných vplyvov dochádza k týmto dvom možným typom štrukturálnych zmien:

1. Z prác I. B. Bersukera vyplýva, že komplexné zlúčeniny meďnaté s homogénnou koordinačnou sférou a s koordinačným číslom 6 môžu mať štruktúru buď pretiahnutej, buď sploštenej tetragonálnej bipyramídy [17], ktoré sa navzájom líšia obsahom energie [18]. Zatiaľ čo v uvedených prácach sa uvažuje len o existencii dvoch krajných stavov, v práci [19] sa na základe niektorých experimentálnych výsledkov hovorí aj o existencii určitých prechodných stavov medzi nimi. Ak prijmeme predpoklad, že rozdiely medzi modifikáciami $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ (i keď si uvedomujeme, že koordinačná sféra tu nie je homogénna) spočívajú v rôznej deformácii koordinačnej bipyramídy, môžeme predpokladať, že tlak a intenzívne roztieranie spôsobujú vzájomné premeny takto sa líšiacich koordinačných bipyramíd, ktoré môžu dosiahnuť rôzny stupeň.

2. Z vyriešenej štruktúry jednej z modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ [20] vyplýva, že je vrstevnatá, pričom Cu(II) je koordinovaná štyrmi atómami dusíka (dva zo skupiny NH_3 a dva zo skupiny SCN^-) a dvoma atómami síry. Pôsobením tlaku a intenzívnym roztieraním prichádzajú do úvahy zmeny, vyvolané posunom vrstiev voči sebe v smere vertikálnom, ako aj horizontálnom.

K posledným úvahám treba ešte poznamenať, že nie všetky vzorky sa účinkom tlaku a intenzívneho roztierania v opisovanom zmysle menia. Je zaujímavé, že takýmto zmenám nepodliehajú vzorky veľmi jemne kryštalické, až práškové, ale len vzorky pozostávajúce z relatívne veľkých kryštálov.

C. Porovnanie výsledkov termickej analýzy s klasifikáciou modifikácií pomocou výsledkov práškovej röntgenovej analýzy

Na hodnotenie práškových röntgenových snímok modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ sa zvolil tzv. „porovnávací faktor" V prvých troch skupinách termogramov (*I—III*) je rozptyl porovnávacích faktorov veľký a ani jednej z troch diskutovaných skupín sa nedá jednoznačne prisúdiť hodnota, konvenčne zodpovedajúca niektorej z modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$. Zaujímavé sú hodnoty porovnávacích faktorov *IV* skupiny, ktoré v prípade vzoriek získaných pôsobením tlaku na kryštály $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ sú blízke 1, v prípade vzoriek upravovaných intenzívnym roztieraním sú vyššie než 1,6.

Medzi hodnotami porovnávacích faktorov a priebehom termického rozkladu modifikácií $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ niet zjavnej jednoduchej závislosti. Skutočnosť, že obidve metódy skúmajú inú fyzikálnochemickú vlastnosť danej látky, pričom podstatu rozdielov medzi obidvoma modifikáciami a charakter prechodných preparátov doteraz nepoznáme, môže viesť k tomu, že výsledky získané použitými metódami sa pri takomto kvalitatívnom hodnotení nezhodujú.

ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИКАЦИЙ ДИРОДАНО-ДИАММОКОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ (II) ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИКАЦИЙ $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ ТЕРМИЧЕСКИМ АНАЛИЗОМ

Е. Лангфельдерова, М. Кабешова, Я. Гарай, Я. Гажо

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института, Братислава

В работе изучаются термические свойства модификаций диродано-диаммокомплекса двухвалентной меди, а также влияние давления и интенсивного растирания на термические и диффракционные свойства таким образом обработанных веществ.

Термограммы модификаций $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$, приготовленных кристаллизацией, из водных растворов, имеют различный ход кривых ДТА в области 200—300° и их можно разделить на три группы. В то время, как весовой термический анализ дает для этих трех групп одинаковые результаты, из кривых ДТГ видно, что механизм разложения различен. Такое разделение не согласуется с уже нами введенным определением принадлежности к определенной модификации на основе рентгенограмм. Четвертую группу образуют термограммы образцов, подвергнутых давлению и интенсивному растиранию. Кривые ДТА таким образом приготовленных образцов отличаются от предыдущих по количеству эндотермических отклонений. Первые три группы имеют только одно такое отклонение с температурой максимума 150—160°, в четвертой группе к этому значению приближается еще одно отклонение с температурой максимума 100—110° Образцы четвертой группы имеют более низкую температуру разложения. Кривые ТГА образцов, подвергнутых действию давления и интенсивному растиранию, являются различными. Такая обработка образцов влияет на значение сравнительных факторов. В то время, как при растирании их значения сдвигаются в область α-модификации, при действии давления их значения приближаются к 1. Предполагаем, что такое механическое воздействие вызывает в образцах точно неизвестные нам структурные изменения, которые ведут к понижению их термической устойчивости.

Перевела Т. Диллингерова

STUDY OF MODIFICATIONS OF DITHIOCYANATEDIAMMINECOPPER(II) COMPLEX (II) INVESTIGATION OF PROPERTIES OF MODIFICATIONS OF $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ BY THERMIC ANALYSIS

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

Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University, Bratislava

In the present work the thermic properties of the modifications of the dithiocyanatediamminecopper(II) complex are studied; further it is investigated how far high pressure and fine grinding change the thermic properties of the samples.

It has been found that the thermograms of the modifications of $Cu(SCN)_2(NH_3)_2$ — which have been prepared by crystallization from water solution — differ in the range

between 200—300 °C; these modifications can be divided into three groups. Whereas the thermogravimetric analysis yields identical results for these three groups, the character of the DTG curves indicates that the decomposition mechanism is not the same in all three groups. This division, however, does not agree with our classification of these groups performed on the basis of the diffraction data. The fourth group of thermograms are those made with samples submitted to high pressures and fine grinding. The DTA curves of these samples differ from the above mentioned curves in the number of endothermic peaks: whereas on the DTA curves of the afore mentioned three groups of modifications there is one endothermic peak at 150—160 °C, in the fourth group a further peak at 100—110 °C is observed. The decomposition temperature of these samples (the fourth group) is considerably lowered. Thermogravimetric curves of samples submitted to high pressures and fine grinding are not identical. This method of preparation of the samples also influences the values of the comparison factors. Through fine grinding these values are shifted in the range of α-modifications, under the influence of high pressure they get near 1. We assume that these mechanic actions bring about structural changes of not exactly known character and these cause the lowering of thermic stability.

Translated by V Šašková

LITERATÚRA

1. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* ***19***, 13 (1965).
2. Kabešová M., Langfelderová H., Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* ***21***, 887 (1967).
3. Wendlandt W. W., Smith J. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.* ***25***, 985 (1963).
4. Gažo J., Serátorová K., *Výskumná zpráva SVŠT*. Bratislava 1957.
5. Paulik F., Paulik J., Erdey L., *Chem. Technik* ***14***, 533 (1962).
6. Pfeiferné F. T., *Magyar Kém. Folyóirat* ***68***, 156 (1962).
7. Erdey L., Liptay G., *Periodica Polytechnika* ***7***, 223 (1963).
8. Ephraim F., *Ber.* ***52***, 940 (1919).
9. Smith J. P., Wendlandt W. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.* ***26***, 1157 (1964).
10. Wendlandt W. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.* ***25***, 833 (1963).
11. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* ***13***, 5 (1959).
12. Serátor M., Gažo J., *Sborník Chemickej fakulty SVŠT*, 47. Bratislava 1960.
13. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* ***20***, 458 (1966).
14. Paulik F., Paulik J., Erdey L., *Z. anal. Chem.* ***160***, 241 (1958).
15. Langfelderová H., Kabešová M., Garaj J., Gažo J., *Z. Chem.* ***6***, 32 (1966).
16. Jóna E., Šramko T., *Chem. zvesti* ***20***, 569 (1966).
17. Bersuker I. B., *Dokl. Akad. nauk SSSR* ***141***, 87 (1961).
18. Bersuker I. B., Ablov A. V., *Chimičeskaja svjaz v kompleksnych sojedinenijach*, 161. Izdateľstvo Štiinca Akademii nauk MSSR, Kišinev 1962.
19. Gažo J., *Chem. zvesti* ***20***, 212 (1966).
20. Garaj J., *Ž. strukt. chim.* ***7***, 727 (1966).

Do redakcie došlo 12. 6. 1967

Adresa autorov:

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