

PŮVODNÉ OZNÁMENIA

Štruktúra dirodano-diamomeďnatého komplexu

J. GARAJ

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava**

*Institut für Strukturforchung, Deutsche Akademie der Wissenschaften,
Berlin*

V súvislosti so sledovaním vzťahu medzi oxydačno-redukčnými vlastnosťami meďnatých komplexov a vzájomným vplyvom ich ligandov [1] vznikla úloha preskúmať štruktúru dirodano-diamomeďnatého komplexu $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ (I). Táto látka je v uvedenej súvislosti pozoruhodná preto, že hoci na atóme Cu^{2+} sú viazané skupiny SCN^- , je relatívne stabilná (nepodlieha oxydačno-redukčným zmenám ako napríklad $\text{Cu}(\text{SCN})_2$).

Experimentálna časť

Príprava kryštálov

Pri príprave (I) sa vychádzalo zo starších údajov [2]. Príprava uvedenej látky sa však čiastočne modifikovala. S ohľadom na získanie čo najčistejšieho produktu bez dlhého premývania, ktoré spôsobuje rozkladanie kryštálov, vychádzalo sa z kyslíčnika meďnatého čistoty p. a., na ktorý sa asi 24 hodín nechal pôsobiť koncentrovaný vodný roztok amoniaku čistoty p. a. Nerozpustený CuO sa odfiltroval. Do amoniakálneho roztoku meďnatej soli sa pridal kryštalický rodanid amónny čistoty p. a. Dlhším státím (asi tri týždne) sa zo vzniknutého roztoku vylúčili modré dobre vyvinuté kryštály ihličkovitého tvaru. Jednotlivé zložky sa v nich stanovili takto:

Meď: Známe množstvo kryštálov sa rozpustilo v nadbytku amoniaku. Pridal sa KOH a skúmaný roztok sa odparoval do úplného vypudenia amoniaku. Vylúčená zrazenina kyslíčnika meďnatého sa odfiltrovala a premyla sa. Po rozpustení CuO v koncentrovanej HNO_3 sa meď stanovila elektroanalyticky.

Rodanidy sa stanovili vo filtráte po CuO a po predbežnom okyslení roztoku potencio-metricky 0,1 N- AgNO_3 .

Amoniak sa stanovil destilačnou metódou.

Pripravené kryštály majú zloženie zodpovedajúce pomeru $[\text{Cu}] : [\text{SCN}^-] : [\text{NH}_3] = 1,0 : 2,1 : 2,0$.

Röntgenoštruktúrne údaje

Kryštály (I) o veľkosti 0,2 mm sa snímkovali pomocou CuK_α žiarenia. Získali sa

* Trvalé pracovisko.

Weissenbergove snímky vrstevníc $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$, $h4l$, $hk0$, rotačné a precesné snímky dvoch projekcií.

Kryštály majú rombickú symetriu. Pre systematické vyhasínanie sa zistili tieto podmienky:

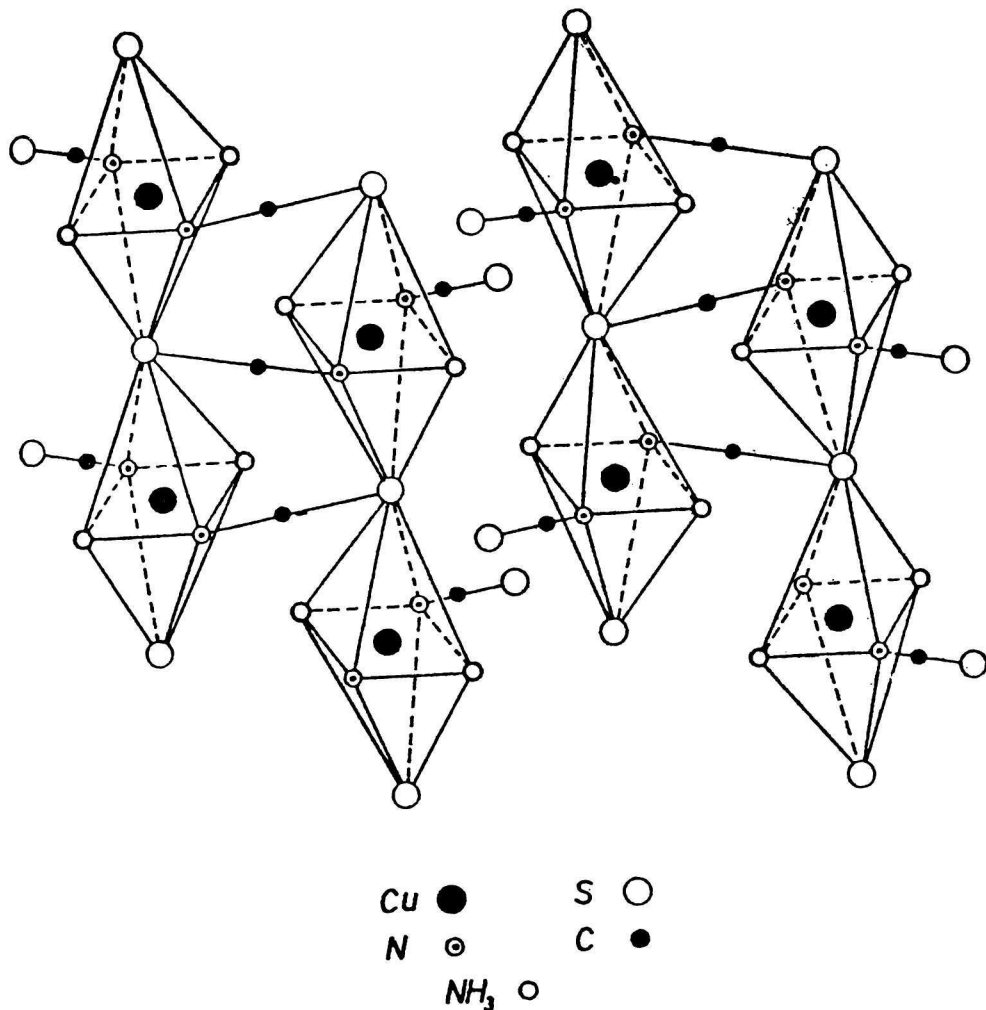
reflexy $hk0$ prítomné pre $h = 2n$,

reflexy $0kl$ prítomné pre $k + l = 2n$.

Ostatné reflexy boli bez obmedzenia.

Z vyhasínania prichádzajú do úvahy dve priestorové grupy $Pnma$ a $Pn2_1a$ [3]. Zo štatistického štúdia intenzít [4] nebolo možné rozhodnúť, o ktorej priestorovej grupu pôjde. Mriežkové konštanty sa určili z precesných snímok:

$$a = 13,93 \text{ \AA}; \quad b = 6,01 \text{ \AA}; \quad c = 8,86 \text{ \AA}.$$



Obr. 1. Schematické znázornenie štruktúry $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$.
(V schéme sa prísne nedodržiavala priestorová orientácia bipyramíd.)

Základný pomer parametrov $a : b : c = 2,318 : 1,000 : 1,474$. Zmeraná špecifická váha kryštálov je $\rho(\text{exp}) = 1,911 \text{ g/cm}^3$, vypočítaná $\rho(\text{rtg}) = 1,912 \text{ g/cm}^3$. Základná bunka obsahuje štyri vzorcové jednotky.

Určenie štruktúry

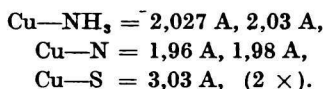
Pri riešení štruktúry sa vychádzalo z Pattersonových projekcií $P(u0w)$, $P(uv0)$. Správnosť polohy medi ako ťažkého atómu sa Fourierovou syntézou potvrdila, avšak ďalšie atómy, najmä lineárnu skupinu SCN bolo ťažko identifikovať. Krokom vpred bolo zostrojenie minimalizačných funkcií.

Štruktúra v projekciách sa upresnila štvornásobnou diferenčnou syntézou. Pre konečné vypresnenie sa vzali intenzity celej reflexnej gule. Faktory hodnovernosti majú hodnotu okolo 17 %.

Opis štruktúry

Zistilo sa (obr. 1), že meď je plošne koordinovaná štyrmi atómami dusíka — dvoma z rodánových skupín, dvoma z amoniaku. Poloha skupín NH_3 je *trans*. Deformovanú štvorcovú konfiguráciu medi dopĺňajú dva atómy síry zo skupiny SCN za vzniku pretiahnutej deformovanej oktaedrickej konfigurácie. Bipyrámidy sú v smere najdlhšej osi pospájané do nekonečných lineárnych útvarov. Všetky atómy zaujímajú špeciálnu polohu s y súradnicami $1/4 b$, resp. $3/4 b$, čo je v súhlase s priestorovou grupou $Pnma$.

Najdôležitejšie mediatómové vzdialenosti sú tieto:



Predbežné výsledky o štruktúre kryštálov (I) možno zhrnúť do týchto bodov:

1. Štruktúra pozostáva z nekonečných lineárnych útvarov.
2. Koordinačné číslo medi v uvedenej štruktúre je $4 + 2$.
3. Ligandy okolo dvojmočnej medi zaujímajú *trans*-polohu.
4. Koordinačná sýtnosť rodánových skupín v štruktúre nie je rovnaká. Všetky rodánové skupiny koordinujú meď cez atómy dusíka a polovica celkového počtu cez atómy síry.
5. V štruktúre látky (I) časť atómov síry z rodánových skupín vystupuje ako koordinačne dvojsýtna.

Na riešení štruktúry sa ešte pracuje. Konečné závery sa budú publikovať neskoršie.

Kryštály sa sčasti snímkovali na Ústave anorganickej chémie SAV v Bratislave. Prevažná časť výpočtov sa robila na počítačoch strojoch, a to spočiatku na reléovom počítačom stroji M 1 na Ústave fyziky tuhých látok ČSAV v Prahe, neskôr na počítačom stroji ZRA 1 na Ústave pre výskum štruktúry DAW v Berlíne, za čo vedeniam týchto inštitúcií dakujem.

Rovnako ďakujem inž. dr. F. Hanicovi a dr. E. Höhnemu za konzultácie pri riešení štruktúry.

Súhrn

Krvštály $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ patria do rombickej sústavy (priestorová grupa $Pnma$). Mriežkové konštanty sú:

$$a = 13,93 \text{ \AA}; \quad b = 6,01 \text{ \AA}; \quad c = 8,86 \text{ \AA}.$$

Základná bunka obsahuje štyri vzorcové jednotky. Meď je v kryštáloch koordinovaná v rovine dvoma molekulami amoniaku a dvoma atómami dusíka z rodánových skupín vo vzájomnej *trans*-polohe. Mierne deformovanú štvorcovú konfiguráciu medi dopĺňajú atómy síry na pretiahnutú oktaedrickú konfiguráciu. Štruktúra pozostáva z nekonečných lineárnych útvarov.

Polovica rodánových skupín koordinuje meď cez dusík a síru, pričom síra je v uvedených kryštáloch koordinačne dvojsýtna.

СТРУКТУРА ДИРОДАНО-ДИАМОМЕДНОГО КОМПЛЕКСА

Я. Гарай

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Институт по исследованию структур Германской академии наук,
Берлин

Кристаллы $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ относятся к ромбической сингонии. Пространственная группа $Pnma$. Постоянные решетки:

$$a = 13,93 \text{ \AA}; \quad b = 6,01 \text{ \AA}; \quad c = 8,86 \text{ \AA}.$$

Элементарная ячейка содержит 4 структурные единицы. Атом меди координирован в плоскости двумя молекулами аммиака и двумя атомами азота из родано-групп в *trans*-положении. Частично искажённую квадратную координацию меди дополняют атомы серы на вытянутую октаэдрическую конфигурацию. Координационные октаэдры образуют бесконечные линейные цепочки.

Половина родано-групп связана с атомами меди посредством атомов азота и серы, причём сера с точки зрения координации двухвалентна.

STRUKTUR DES DIRHODANO-DIAMMINKUPFER(II)-KOMPLEXES

J. Garaj

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Institut für Strukturforchung, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin

Die Kristalle von $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ sind rhombisch, die Raumgruppe *Prma*. Die Gitterkonstanten betragen:

$$a = 13,93 \text{ \AA}; \quad b = 6,01 \text{ \AA}; \quad c = 8,86 \text{ \AA}.$$

Die Elementarzelle besteht aus vier Formeleinheiten. In den Kristallen dieser Substanz ist Kupfer mit zwei Ammoniak-Molekeln und zwei Stickstoff-Atomen aus den Rhodano-Gruppen, die zueinander *trans*-Stellung einnehmen, planar koordiniert. Die leicht deformierte Quadrat-Koordination von Kupfer wird durch die Schwefelatome zu einer gedehnten oktaedrischen Konfiguration ergänzt. Die Struktur besteht aus endlosen linearen Gebilden.

Die Hälfte der Rhodano-Gruppen koordiniert Kupfer mit Stickstoff und Schwefel, wobei Schwefel in diesen Kristallen koordinativ zweiwertig ist.

LITERATÚRA

1. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
2. Litterscheid F. M., *Arch. Pharm.* **239**, 336 (1901).
3. *International Tables for X-ray Crystallography*, Vol. 1. Kynoch Press, Birmingham 1952.
4. Lipson H., Cochran W., *The Determination of Crystal Structures*, 53. Bell., London 1953.

Do redakcie došlo 18. 3. 1963
V revidovanej podobe 6. 4. 1963

Adresa autora:

Inž. Ján Garaj, Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.