

P Ő V O D N Ě O Z N Ā M E N I A**Nikelnaté komplexy s tiomočovinou (II)
Termický rozklad zlúčenín typu $\text{NiX}_2(\text{tu})_n$**

E. JÓNA, T. ŠRAMKO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Termogravimetricky a diferenčnou termickou analýzou sa sleduje tepelný rozklad tioureanikelnatých komplexov. Zistilo sa, že priebeh tepelného rozkladu tiomočoviny viazanej v komplexoch Ni(II) je rozdielny než tiomočoviny viazanej v komplexoch Mo(III) alebo voľnej tiomočoviny.

V. I. Spicyn a spolupracovníci [1] sledovali termogravimetricky (GTA) tepelný rozklad tiomočovínových komplexov Mo(III) a Mo(V): $[\text{MoCl}_3(\text{tu})_3]$ a $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{tu})_8]\text{X}_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Zistili, že pri rozklade $[\text{MoCl}_3(\text{tu})_3]$ do 350°C uniká všetok dusík a dva atómy chlóru. Vo zvyšku zostáva voľný uhlík, čo poukazuje na úplnú deštrukciu tiomočoviny už v prvej fáze termického rozkladu.

Práce zaoberajúce sa GTA nikelnatých komplexov s tiomočovinou nie sú známe. A. V. Babajevová a spolupracovníci [2] uvádzajú krivky diferenčnej termickej analýzy (DTA) viacerých amotioureanikelnatých komplexov, tiomočoviny a $\text{NiBr}_2(\text{tu})_6$ v začiatkovej fáze rozkladu. Zistili, že amotioureanikelnaté komplexy uvoľňujú všetok amoniak pri $125\text{--}130^\circ\text{C}$. Ďalej uvádzajú, že všetky tepelné efekty pri vyšších teplotách sú výsledkom zmien vo výlučne tiomočovínových komplexoch a sú spojené s rozkladom tiomočoviny a so vznikom sírnika nikelnatého.

Cieľom našej práce je podať informácie o termickom rozklade niektorých nikelnatých komplexných zlúčenín s tiomočovinou.

Experimentálna časť*Chemikálie a analytické metódy*

Použitie komplexné zlúčeniny sa pripravili podľa [3, 4]. Analytické metódy stanovenia niklu, tiomočoviny, prípadne halogénu uvádzame v práci [3]. Údaje o zložení týchto látok sú v tab. 1.

V rozkladných produktoch sa zisťoval obsah niklu, síry, halogénu, dusíka, uhlíka a vodíka. Nikel sa stanovil chelátometricky $0,02\text{ M}$ roztokom chelatonu 3 na murexid po predchádzajúcej oxidácii vzorky zmesou kyseliny dusičnej a jodidu draselného. Síra sa stanovila gravimetricky ako síran bárnatý po predchádzajúcej oxidácii zmesou kyseliny

dusičnej a jodidu draselného [5]. Halogenidy sa stanovili argentometricky s potencio-metrickou indikáciou po predchádzajúcom alkalickom oxidačnom tavení zlúčeniny so zmesou KNO_3 — Na_2CO_3 (1 : 2) [6]. Celkový dusík, uhlík a vodík sa stanovili obvyklými metódami elementárnej organickej analýzy.

Tabuľka 1
Zloženie východiskových preparátov

Látka	Zloženie %					
	Ni		tu		Br, Cl	
	vypočí-tané	zistené	vypočí-tané	zistené	vypočí-tané	zistené
$\text{NiCl}_2(\text{tu})_4$	13,53	13,54	70,15	70,87	16,33	—
$\text{NiBr}_2(\text{tu})_6$	8,69	8,58	67,84	67,59	23,67	22,44
$\text{NiBr}_2(\text{tu})_5$	9,80	9,87	63,52	62,43	26,68	26,25
$\text{NiBr}_2(\text{tu})_4$	11,22	11,22	58,24	57,42	30,54	—
$\text{NiBr}_2(\text{tu})_{3,5}$	12,10	11,84	54,97	54,78	32,93	33,20
$\text{NiI}_2(\text{tu})_6$	7,63	7,53	59,38	58,02	32,99	—
$\text{NiBr}(\text{NO}_3)\text{tu}_6$	8,93	8,87	69,48	68,90	12,16	11,71
$\text{NiBr}(\text{NO}_3)\text{tu}_4$	11,62	11,68	60,28	59,55	15,82	15,66
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_6$	9,18	9,20	71,42	71,40	—	—
$\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{tu}_6$	8,22	8,00	63,94	64,58	—	—

Aparatúra

GTA komplexných zlúčenín sa študovala na prístroji opísanom v práci [7]. Termogra-vimetria sa ešte doplnila sledovaním DTA (po zakúpení prístroja) na derivatografe typu OD 102. Navažovalo sa asi 100 mg látky. Pracovalo sa v statickej vzdušnej atmosfére pri rýchlosti zahrievania ca 7 °C/min.

Na analýzu tuhých produktov rozkladali sa asi 3 g komplexných zlúčenín v kovovom bloku pri určených teplotách.

Infráčervené absorpčné spektrá tuhých vzoriek, pripravených lisovaním s KBr, zmerali sa na dvojlúčovom spektrálnom fotometri UR-10 v oblasti 1900—2200 cm^{-1} .

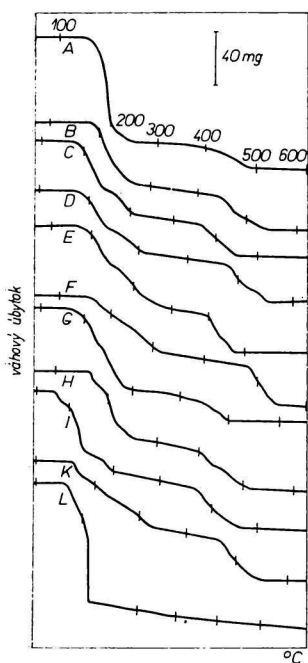
Výsledky a diskusia

Termogravimetrická analýza

Termogravimetrické krivky nikelnatých komplexných zlúčenín všeobec-ného vzorca $\text{NiX}_2(\text{tu})_n$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$; $n = 6, 5, 4, 3,5$) a tiomoč-o-viny sú uvedené na obr. 1.

Pri všetkých skúmaných vzorkách pohybujú sa začiatkové teploty rozkladu v intervale 160—180 °C.

Na obr. 1 vidieť, že termogramy nikelnatých komplexov obsahujúcich ako anióny halogenidy sú analogické. Charakter termogramov $H - L$ (obr. 1)



Obr. 1. Termogramy: A. $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$; B. $\text{NiCl}_2(\text{tu})_4$; C. $\text{NiBr}_2(\text{tu})_6$; D. $\text{NiBr}_2(\text{tu})_5$; E. $\text{NiBr}_2(\text{tu})_4$; F. $\text{NiBr}_2(\text{tu})_{3,5}$; G. $\text{NiI}_2(\text{tu})_6$; H. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{tu})_6$; I. $\text{NiBr}(\text{NO}_3)(\text{tu})_6$; K. $\text{NiBr}(\text{NO}_3)(\text{tu})_4$; L. $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2(\text{tu})_6$.

Návažok ~ 100 mg, rýchlosť vzrastu teploty $5-7^\circ\text{C}/\text{min}$.

je odlišný od predchádzajúcich. Termogramy komplexov obsahujúcich dusičnanovú skupinu charakterizuje malý prudký skok na začiatku rozkladu. Pre chloristanový anión typickým je explozívny charakter rozkladu pri ca 225°C .

Podľa charakteru termogramu možno teda skúmané látky rozdeliť do troch skupín:

- komplexy obsahujúce halogenidový anión,
- komplexy obsahujúce dusičnanovú skupinu,
- komplexy obsahujúce chloristanovú skupinu.

Bližšie sa študoval termický rozklad len komplexov skupiny *a*, pretože tieto nie sú ovplyvňované oxidačno-redukčnými procesmi v prvej fáze termolýzy, ako je to pri látkach obsahujúcich dusičnanovú, resp. chloristanovú skupinu. Na obr. 1 vidieť, že termogramy tiomočovínových komplexov obsahujúcich ako anión halogén, ako aj termogram tiomočoviny sú charakterizované výrazným zlomom pri teplote ca 300°C , a preto sme sa zamerali na štúdium termolýzy $\text{NiCl}_2(\text{tu})_4$ a $\text{NiBr}_2(\text{tu})_6$ v tejto oblasti teplôt. Výsledky analýz tuhých rozkladných produktov uvádzame v tab. 2.

Z údajov analýzy vyplýva:

a) Nezávisle od obsahu tiomočoviny, ako aj druhu halogénu je pomer $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{S} : \text{Cl}$, resp. Br prakticky rovnaký, zatiaľ čo pomer $\text{N} : \text{C} : \text{H}$ je rôzny, čo poukazuje na rozdiely v termolýze týchto látok.

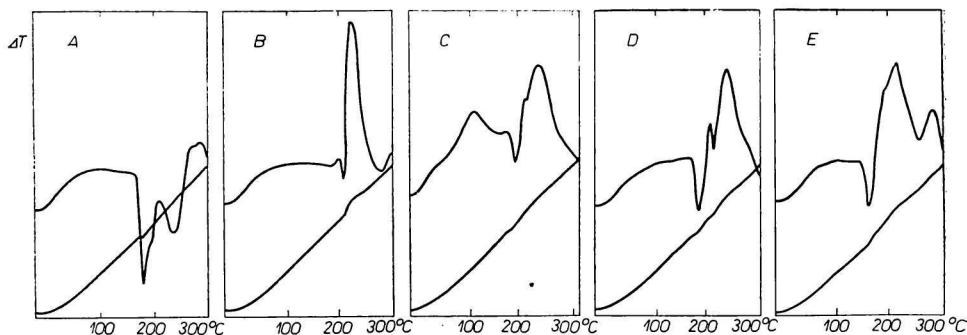
b) Prvý charakteristický skok na termograme je spojený s únikom ca jedného atómu Cl , resp. Br za vzniku NiS na rozdiel od tiomočovínových komplexov $\text{Mo}(\text{III})$, kde v prvej fáze uniká všetok dusík a dochádza už k úplnému rozkladu tiomočoviny [1].

Pomer $\text{Ni}^{\text{II}} : \text{S}$ je však vyšší, než zodpovedá NiS . Tento vyšší obsah síry,

Tabuľka 2
Zloženie tuhých rozkladných produktov

Látka	Vzorka	Tepelný rozklad (°C)	Váhový úbytok (%)	Zistený obsah % Atómový pomer					
				Ni	S	Cl, Br	N	C	H
NiCl ₂ (tu) ₄	1	290	48,1	26,37 1	19,45 1,35	16,92 1,06	23,60 3,75	10,49 1,94	2,06 4,55
NiCl ₂ (tu) ₄	2	290	48,5	26,53 1	19,47 1,34	16,58 1,03	24,41 3,85	10,75 1,98	2,03 4,42
NiBr ₂ (tu) ₆	3	290	56,3	20,11 1	14,46 1,32	26,24 0,96	23,88 4,98	12,47 3,00	1,63 4,75
NiBr ₂ (tu) ₆	4	320	59,1	21,18 1	15,86 1,37	23,63 0,82	24,88 4,93	12,60 2,91	1,55 4,26

ako aj termogram tiomočoviny (v oblasti 300 °C má výrazný zlom obdobne ako v prípade tioureanikelnatých komplexov skupiny *a*) viedli k domnienke, že časť tiomočoviny viazanej v komplexe sa môže rozkladať ako voľná. Ako uvádzame v práci [7], pri zahrievaní tiomočoviny na ca 300 °C zodpovedá zloženie tuhého rozkladného produktu rodanidu melamu. Na dôkaz rodanidovej skupiny sa využil absorpčný pás valenčnej vibrácie CN. V infračervených absorpčných spektrách rozkladných produktov nikelnatých tiomočovínových komplexov sa však tento pás nezistil. Valenčné vibrácie CN sa pozorujú len v začiatkovej fáze rozkladu; pri teplote 230 °C sa už nepozorovali. To poukazuje na skutočnosť, že termolýza tiomočoviny voľnej a viazanej v komplexoch je odlišná aspoň v detailoch.



Obr. 2. Krivky DTA: A. (NH₂)₂CS; B. NiCl₂(tu)₄; C. NiBr₂(tu)₄; D. NiBr₂(tu)₆; E. NiI₂(tu)₆.

Návažok 100 mg, citlivosť DTA galvanometra 1/5, rýchlosť vzrastu teploty 6 °C/min.

Дифференциальная термическая аналýза

Počiatočná fáza termolýzy (do 300 °C) sa sledovala na krivkách DTA niektorých komplexov skupiny *a*, ktoré sú s krivkou DTA tiomočoviny uvedené na obr. 2.

Prvý endotermický skok pri tiomočovine súvisí s roztopením vzorky *a* s premenou tiomočoviny na rodanid amónny. Druhý endotermický skok súvisí s reakciami v intervale najintenzívnejšieho váhového úbytku.

V prípade NiCl_2tu_4 sa začiatočná fáza rozkladu líši od tiomočoviny, ako aj od ostatných komplexov tým, že roztopeniu vzorky predchádza čiastočný rozklad za vzniku sírnika nikelnatého.

Na krivke DTA NiBr_2tu_4 pozorujeme výrazný exotermický skok v oblasti teplôt 70–170 °C, keď ešte nedochádza k váhovým zmenám, čo zrejme súvisí so zmenami štruktúry tejto látky. Ďalšia fáza rozkladu je analogická rozkladu NiBr_2tu_6 , s výnimkou malého exotermického skoku pri 180 °C, ktorý pripomína začiatok rozkladu NiCl_2tu_4 .

КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ С ТИОМОЧЕВИНОЙ (II)
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $\text{NiX}_2(\text{tu})_n$

Э. Йона, Т. Шрамко

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Термогравиметрическим и дифференциально-термическим анализом изучались термические свойства комплексных соединений двухвалентного никеля с тиомочевинной: NiCl_2tu_4 , NiBr_2tu_6 , NiBr_2tu_5 , NiBr_2tu_4 , $\text{NiBr}_2\text{tu}_{3,5}$, NiI_2tu_6 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_6$, $\text{NiBr}(\text{NO}_3)\text{tu}_6$, $\text{NiBr}(\text{NO}_3)\text{tu}_4$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{tu}_6$.

Начальные температуры разложения находятся в интервале от 160° до 180°. На основе характера термограммы можно их разделить на комплексы, содержащие галлоидный анион, содержащие нитрат ион и содержащие перхлорат ион.

Более подробно изучались комплексы NiCl_2tu_4 и NiBr_2tu_6 . Для их термограмм является характерным выразительное уменьшение веса при, приблизительно, 300°, которое вызвано удалением, приблизительно, 1 атома хлора или брома, образованием NiS и частичным разложением тиомочевины.

Методом ДТА изучалась начальная фаза разложения тиомочевины, NiCl_2tu_4 , NiBr_2tu_4 , NiBr_2tu_6 и NiI_2tu_6 . Нашли, что начальная фаза термического разложения NiBr_2tu_6 и NiI_2tu_6 является одинаковой, в то время, как для NiCl_2tu_4 и NiBr_2tu_4 отличается, как от этих, так и между собой.

Preložila T. Dillingerová

NICKEL(II) COMPLEXES WITH THIOUREA (II)
THE THERMAL DECOMPOSITION OF COMPOUNDS
OF $\text{NiX}_2(\text{tu})_n$ TYPE

E. Jóna, T. Šramko

Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

The thermal characters of the following complex compounds of nickel(II) with thiourea were studied by the means of thermogravimetric method and by differential thermal analysis: NiCl_2tu_4 , NiBr_2tu_6 , NiBr_2tu_5 , NiBr_2tu_4 , $\text{NiBr}_2\text{tu}_{3.5}$, NiI_2tu_6 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\text{tu}_6$, $\text{NiBr}(\text{NO}_3)\text{tu}_6$, $\text{NiBr}(\text{NO}_3)\text{tu}_4$, $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2\text{tu}_6$.

The initial decomposition temperatures are within the range of 160–180 °C. By the kind of their thermograms the complexes may be divided into those, containing a halogenide, a nitrate and a perchlorate anion, respectively.

The complexes NiCl_2tu_4 and NiBr_2tu_6 have been studied in detail. Their thermograms show a characteristic loss of weight at about 300 °C, due to the release of about 1 atom Cl, and Br, respectively, to the rise of NiS and to the partial decomposition of thiourea.

The initial phases of the thermal decomposition of thiourea, NiCl_2tu_4 , NiBr_2tu_4 , NiBr_2tu_6 and NiI_2tu_6 were studied by the DTA method. The initial phase of the thermal decomposition of NiBr_2tu_6 was found to be analogous to that of NiI_2tu_6 , while it was different for NiCl_2tu_4 and NiBr_2tu_4 even from one another.

Preložila T. Guttmannová

LITERATÚRA

1. Spicyn V. I., Koli I. D., Vencja T., *Ž. neorg. chim.* **9**, 99 (1964).
2. Babajeva A. V., Ikramov Ch. U., Afanasjeva G. G., *Ž. neorg. chim.* **8**, 2065 (1963).
3. Šramko T., *Chem. zvesti* **15**, 271 (1961).
4. Babajeva A. V., Jan Vej-da, *Ž. neorg. chim.* **5**, 2735 (1960).
5. Prístavka D., *Chem. zvesti* **12**, 682 (1958).
6. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., *Vybrané metody anorganické analyzy*, 734. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1958.
7. Jóna E., Šramko T., *Chem. zvesti* **20**, 569 (1966).

Do redakcie došlo 13. 12. 1966

Adresa autorov:

Ing. Eugen Jóna, Ing. Tibor Šramko, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.