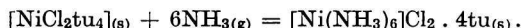


Heterogénne reakcie tuhých nikelnatých komplexov (I) Reakcia dichloro-tetratioureanikelnatého komplexu s plynným amoniakom

E. JÓNA, T. ŠRAMKO, J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Pomocou difúzných reflexných spektier, infračervených absorpčných spektier, difrakčných práškových záznamov, VTA a DTA sa sleduje reakcia tuhého dichloro-tetratioureanikelnatého komplexu s plynným amoniakom. Zistilo sa, že zloženie pripravenej zlúčeniny možno vyjadriť vzorcom $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{tu}$ a reakciu stechiometrickou rovnicou:



Z heterogénnych reakcií koordinačných zlúčenín sa v tejto práci zaoberáme reakciami tuhých fáz s plynnými fázami (za vzniku novej tuhej látky, ktorá je koordinačnou zlúčeninou), kde rozoznávame dva prípady:

1. Východisková tuhá látka je „jednoduchá soľ“ (napríklad bezvodý chlorid nikelnatý) a reakciou s plynnou látkou (napríklad s amoniakom) vzniká koordinačná zlúčenina.

2. Východisková tuhá látka je koordinačná zlúčenina. Dochádza tu k priamemu prerušeniu väzby kov—donorový atóm eliminovaného liganda a ku vzniku novej väzby kov—donorový atóm.

Väčšina našich poznatkov o reakciách spomínaného typu sa vzťahuje k prvému prípadu. V publikovaných prácach sú uvedené údaje o príprave nových zlúčenín, napríklad [1, 2], o niektorých otázkach termodynamických [3, 4], kinetických [5] a pod.

O reakciách tuhých koordinačných zlúčenín s plynnými látkami schopnými viazať sa na centrálny atóm existuje len málo údajov. V ojedinelých prácach vystupujú tieto reakcie prevažne len ako jedna z možností prípravy niektorých zlúčenín, napríklad [6—8], aj keď mnohé tuhé komplexy, predovšetkým s heterogénnou koordinačnou sférou a ich heterogénne reakcie predstavujú z teoretického hľadiska zaujímavý objekt pre štúdium mechanizmu substitučných reakcií koordinačných zlúčenín.

Týmito otázkami sa chceme zaoberať aj v našich prácach pri štúdiu heterogénnych reakcií tuhých nikelnatých komplexov. Dichloro-tetratioureanikelnatý komplex sa v tejto práci zvolil ako východisková látka preto, že ide o zlúčeninu so známou štruktúrou [9, 10], s rozdielnymi ligandmi vo vnútornej koordinačnej sfére a tiomočovina aj po prípadnej substitúcii zostáva súčasťou tuhej fázy (nejde o prchavý ligand). Cieľom tejto práce bolo zistiť predovšetkým zloženie a vlastnosti pripravenej zlúčeniny a stechiometriu reakcie, ako aj prispieť k poznávaniu väzbových vlastností živelných ligandov, prípadne získať informácie, ktoré by mohli slúžiť ako východiskový materiál na riešenie otázok mechanizmu heterogénnych reakcií nikelnatých komplexov.

Experimentálna časť

Chemikálie a analytické metódy

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a tiomočovina boli čs. výroby. Obsah tiomočoviny bol 99,8 % a stanovil sa jodometrickou titráciou v zásaditom prostredí [11]. Tou istou metódou sa stanovila tiomočovina v NiCl_2tu_4 . Nikel sa stanovil komplexometricky na murexid a amoniak rozpustením vzorky priamo v 0,1 N- H_2SO_4 a spätnou titráciou roztokom alkalicých hydroxidov. Bežne používaná destilačná metóda stanovenia amoniaku sa nemohla použiť, lebo tiomočovina sa za uvedených podmienok hydrolyticky rozkladá.

Príprava zlúčenín

NiCl_2tu_4 sa pripravil zliatím horúcich etanolových roztokov chloridu nikelnatého (7,13 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ v 25 ml etanolu) a tiomočoviny (9,13 g $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ v 125 ml etanolu). Vylúčená jemná kryštalická zrazenina sa odfiltrovala, premyla etanolom a sušila sa v sušiarňi pri 80 °C. Týmto postupom sa získal preparát o zrnitosti 0,09—0,1 mm.

Analýza

Pre NiCl_2tu_4 ($M = 434,12$)

vypočítané:	13,53 % Ni,	70,15 % tu;
zistené:	13,56 % Ni,	70,01 % tu.

Heterogénna reakcia tuhého NiCl_2tu_4 s plynným NH_3

I. Na tenkú vrstvu NiCl_2tu_4 sa pôsobilo plynným NH_3 na derivatografe do konštantnej váhy. Amoniak sa privádzal z bomby cez prietokomer s usporiadaním obdobným ako v práci [12].

II. Tuhý komplex sa v tenkej vrstve uložil do exsikatora nad 25 % vodný roztok amoniaku vedľa nádoby s tuhým KOH. Prírastok na váhe sa kontroloval vážením.

V obidvoch prípadoch prebiehala syntéza pri izbovej teplote a za atmosferického tlaku, čím sa dosiahlo prakticky rovnaké zloženie.

Analýza

Pre $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ ($M = 536,3$)

vypočítané:	10,94 % Ni,	19,05 % NH_3 ;
zistené:	11,03 % Ni,	19,20 % NH_3 .

Pomer zložiek v zlúčenine Ni : NH_3

vypočítaný:	1 : 6;
zistený:	1 : 6,02.

Prístroje

Syntéza a termický rozklad sa sledovali na derivatografe typu OD 102 maďarskej výroby. Pracovalo sa s návažkom 100 mg a rozklad sa robil pri lineárnom vzraste teploty ca 1,5 °C/min.

Ditúzne reflexné spektrá práškových vzoriek vo viditeľnej oblasti sa merali na registrač-

nom spektrálnom fotometri SF-10 sovietskej výroby. Skúmané tuhé vzorky sa riedili práškovým uhličitanom horečnatým.

Infračervené absorpčné spektrá tuhých vzoriek v nujole sa zmerali na dvojlúčovom spektrálnom fotometri UR-10 v oblasti 400—1700 cm^{-1} .

Difrakčné práškové záznamy skúmaných vzoriek sa zmerali na práškovom difraktografe čs. výroby GON III s automatickou registráciou difraktovaného žiarenia. Použilo sa $\text{CuK}\alpha$ žiarenie.

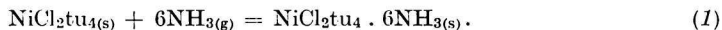
Podmienky snímkovania: napätie 36 kV, prúd 12 mA, časová konštanta prístroja 4, citlivosť 500; rýchlosť posunu ramena a papiera bola 1°/min.

Výsledky a diskusia

Práca myšlienkovovo nadväzuje na prácu G. A. Lazerka a N. I. Sudarikovovej [13] o reakciách tuhých ureanikelnatých komplexov s plynným amoniakom. V závislosti od teploty pripravili uvedení autori viaceré amo-ureanikelnaté zlúčeniny, z ktorých za normálnych podmienok je najstálejšia $\text{NiSO}_4 \cdot 2\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot 6\text{NH}_3$. Nezaoberali sa však otázkou väzbových pomerov, či je koordinovaný amoniak, močovina alebo obidve zložky vo vzniknutom komplexe.

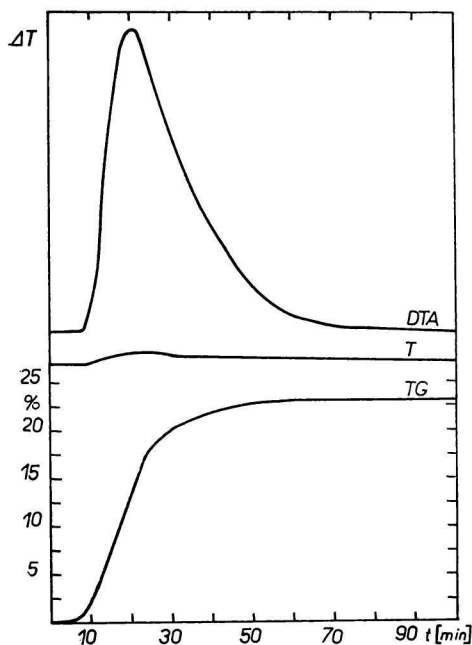
Reakcie tioureanikelnatých komplexov s amoniakom sa zatiaľ študovali len v roztoku. A. V. Babajevová a spolupracovníci [14] pripravili z metanolového roztoku viaceré zlúčeniny typu $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n\text{tu}_{6-n}]\text{X}_2 \cdot n\text{tu}$, kde $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3$ a $n = 3, 4$. V týchto zlúčeninách predpokladajú, že časť tiomočoviny a všetok amoniak je viazaný na centrálny atóm a časť tiomočoviny je v sekundárnej sfére komplexu.

Ako možno zistiť z našich údajov, tuhý dichloro-tetratioureanikelnatý komplex reaguje s plynným amoniakom za vzniku zlúčeniny, ktorá obsahuje Ni(II) a amoniak v molárnom pomere 1 : 6. Pripravila sa nová zlúčenina, ktorá sa líši zložením od komplexov pripravených z rovnakých východiskových zložiek reakciou v metanolovom roztoku [14]. Ide o exotermickú reakciu, pri ktorej rýchlosť je najväčšia v počiatočnej fáze reakcie (obr. 1). Krivky VTA a DTA sú plynulé, čo poukazuje na jednoduší proces tvorby $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, prebiehajúci podľa stechiometrickej rovnice:

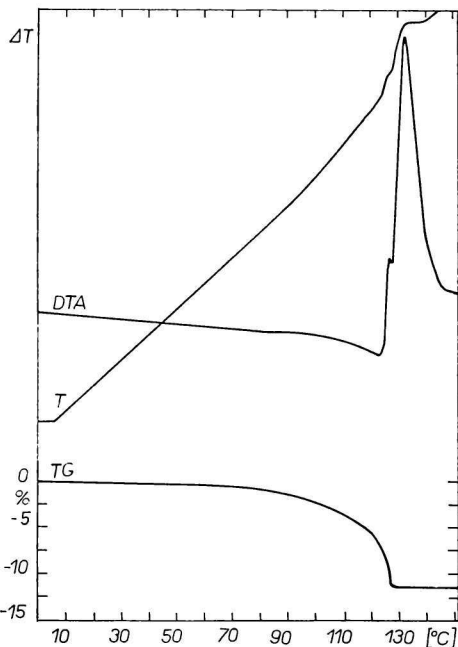


Pripravená látka je intenzívne modrofialovo sfarbená, vo vode je rozpustná (hydrolyzuje), v etanole, acetóne a éteri sa nerozpúšťa. Vyznačuje sa malou termickou stabilitou. Už pri uložení voľne na vzduchu stráca pozvoľna amoniak. Svedčí to o vratnosti reakcie (1), čo sme chceli potvrdiť aj štúdiom termického rozkladu. Derivatografický záznam je na obr. 2. Ako vyplýva z termogravimetrickej krivky, pred uvoľnením všetkého amoniaku dochádza k rozkladu viazanej tiomočoviny a k vzniku NiS, čomu zodpovedá intenzívny exotermický skok na krivke DTA [15]. Rozklad tiomočoviny v $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ sa začína ca pri 130 °C, zatiaľ čo začiatky rozkladu voľnej tiomočoviny, ako aj tiomočoviny v tioureanikelnatých komplexoch sa pohybujú v intervale 160—180 °C [15, 16]. Tiomočovina je teda termicky menej stála v $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ a reakcia (1) pri lineárnom vzraste teploty nie je vratná.

Podľa sfarbenia i molárneho pomeru $\text{Ni} : \text{NH}_3 = 1 : 6$ možno očakávať, že amoniak je koordinovaný k centrálnemu atómu. Aby sme poznali spôsob koordinácie, bližšie sme študovali optické vlastnosti pripravenej látky v tuhom stave.

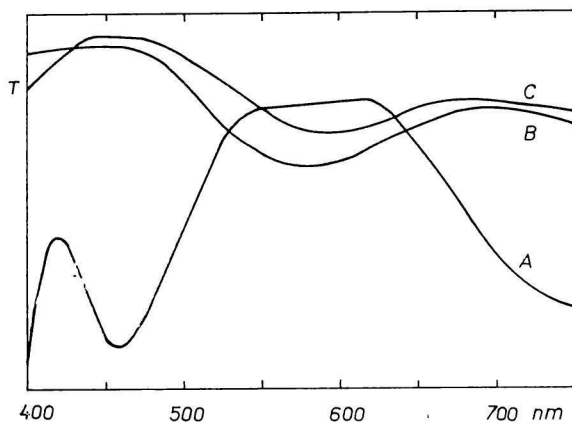


Obr. 1. DTA, T a TG krivka prípravy $\text{NiCl}_2 \cdot \text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ za normálnych podmienok. Návažok 100 mg, citlivosť DTA galvanometra 1/3.



Obr. DTA, T a TG krivka termického rozkladu $\text{NiCl}_2 \cdot \text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ pri lineárnom vzraсте teploty $1,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Návažok 100 mg, citlivosť DTA galvanometra 1/3.

Difúzne reflexné spektrá $\text{NiCl}_2 \cdot \text{tu}_4$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ a $\text{NiCl}_2 \cdot \text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ sú uvedené na obr. 3. Difúzne reflexné spektrum $\text{NiCl}_2 \cdot \text{tu}_4$ sa výrazne líši od difúzneho reflexného spektra $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ aj $\text{NiCl}_2 \cdot \text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$. Analogické reflexné spektrum $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$



Obr. 3. Difúzne reflexné spektrá $\text{NiCl}_2 \cdot \text{tu}_4$ (A), $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (B) a $\text{NiCl}_2 \cdot \text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ (C). Porovnávacia látka MgCO_3 , pomer miešania 1 : 10.

a $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ svedčí o ich analogickej stavbe, t. j. v oboch ide o oktaedrický komplex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. V prípade $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ sa pozoruje malý posun maxim absorpcie k vyšším vlnovým dĺžkam (ca 15 nm).

Hodnoty maxim absorpčných pásov infračervených spektier $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ a na porovnanie aj tiomočoviny, NiCl_2tu_4 , $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{tu}_2$, $\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_6$ a plynného NH_3 sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1
Infračervené absorpčné spektrá

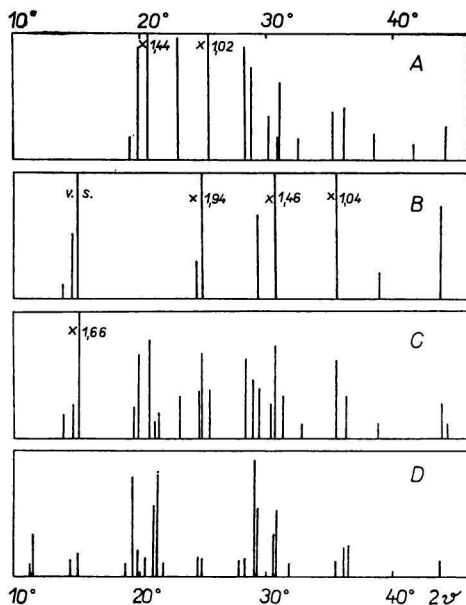
Látka	Hodnoty maxim v cm^{-1}						Literatúra
NH_3	1628	—	950	—	—	—	[8]
$\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_6$	1610	—	1180	—	—	677	namerané
$\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$	1608	1470	1237	1094	734	633	namerané
tu	1620	1476	—	1090	733	—	[10]
NiCl_2tu_4	1630	1500	—	1100	718	—	[10]
$\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{tu}_2$	1630	1518	—	1115	702	—	[10]

Z údajov v literatúre [17—19] je známe, že ak komplex obsahuje molekuly koordinovaného amoniaku, v jeho spektre sú pásy zodpovedajúce asymetrickým deformačným vibráciám (oblasť 1650—1560 cm^{-1}), symetrickým deformačným vibráciám (oblasť 1350—1150 cm^{-1}) a „rocking“ vibráciám (oblasť 900—600 cm^{-1}). Ako vyplýva z tab. 1, spektrum $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ obsahuje pásy v uvedených oblastiach. Či ide o voľnú tiomočovinu alebo koordinovanú v komplexoch prechodných kovov, možno zistiť podľa A. Yamaguchiho a spolupracovníkov [20] na základe pásu pri ca. 1100 cm^{-1} . Silná absorpcia tiomočoviny pri 1090 cm^{-1} mimoriadne zoslabne alebo zmizne, ak sa tiomočovina viaže na centrálny atóm. Podľa R. W. Olliffa [21] ide len o zníženie intenzity tohto pásu, nie však do tej miery, ako uvádzajú predchádzajúci autori. Koordinácia tiomočoviny k Ni(II) zapríčiňuje podľa R. W. Olliffa len posuny niektorých absorpčných pásov, predovšetkým pri ~ 1500 , ~ 1100 a ~ 700 cm^{-1} . Napríklad pás v oblasti 1476 cm^{-1} pri voľnej tiomočovine, zodpovedajúci N—C—N „stretching“ vibrácii, dosahuje v prípade NiCl_2tu_4 hodnotu 1500 cm^{-1} (tiomočovina koordinovaná k Ni(II) jednofunkčne) a v prípade $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{tu}_2$ až 1518 cm^{-1} (tiomočovina koordinovaná k Ni(II) dvojfunkčne v úlohe mostíka). Pás v oblasti 1090 cm^{-1} pri voľnej tiomočovine dosahuje v prípade NiCl_2tu_4 hodnotu 1100 cm^{-1} a v prípade $\text{Ni}(\text{NCS})_2\text{tu}_2$ 1115 cm^{-1} , čo možno vysvetliť značnou zmenou povahy väzieb C—N i C=S. Narastanie koordinácie tiomočoviny vedie k zvýšeniu C—N „stretching“ frekvencie na úkor C=S „stretching“ frekvencie. V oblasti 700 cm^{-1} platí opak (733 cm^{-1} , 718 cm^{-1} a 702 cm^{-1}). Zlúčenina $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ obsahuje pásy pri 1470, 1094 a 734 cm^{-1} , čo poukazuje na to, že tiomočovina nie je koordinovaná.

Výsledky štúdia infračervených absorpčných spektier jednoznačne vedú k záveru, že pri reakcii tuhého NiCl_2tu_4 s plynným amoniakom sa všetka tiomočovina aj Cl^- substituujú molekulami amoniaku, takže všetok amoniak je koordinovaný k Ni(II) v komplexe $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Tieto výsledky sú v súhlase s výsledkami difúzných reflexných spektier.

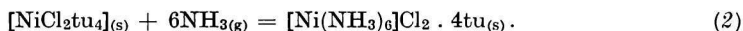
Keďže tiomočovina nie je koordinovaná k Ni(II), bolo nevyhnutné potvrdiť, že je súčasťou pripravenej zlúčeniny. Urobili sa preto práškové difrakčné záznamy

$\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, tiomočoviny a zmesi $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ a tiomočoviny v molárnom pomere 1 : 4 (obr. 4). Pre $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ sú obzvlášť charakteristické pásy pri $21^\circ 6'$ a $21^\circ 18'$, ktoré sa pozorujú aj v zmesi $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ a tiomočoviny. Prítomnosť týchto pásov vysvetľujeme tým, že prášková zmes sa pripravila spoločným roztieraním oboch zložiek a ich čiastočnou reakciou. Pri roztieraní obidvoch zložiek osobitne a pri dodatočnej homogenizácii presypávaním sa tieto pásy nepozorujú. Uvedené difraktogramy potvrdzujú, že tiomočovina je súčasťou zlúčeniny.



Obr. 4. Difraktografický záznam $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (A), $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ (B), zmes $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ a $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ v molárnom pomere 4 : 1 (C) a $\text{NiCl}_2\text{tu}_4 \cdot 6\text{NH}_3$ (D).

Zloženie pripraveného komplexu možno teda vyjadriť vzorcom $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{tu}$ a reakciu stechiometrickou rovnicou:



Štúdium mechanizmu sledovanej heterogénnej reakcie si vyžaduje podrobnejší kinetický rozbor, čo bude predmetom našej ďalšej práce.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ РЕАКЦИИ ТВЕРДЫХ КОМПЛЕКСОВ ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ (I)

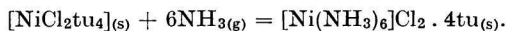
РЕАКЦИЯ ДИХЛОРО-ТЕТРАТИОУРЕАКОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ С ГАЗООБРАЗНЫМ АММИАКОМ

Э. Йона, Т. Шрамко, Я. Гажо

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Изучалась реакция твердого дихлоро-тетратиоуреакомплекса двухвалентного никеля с газообразным аммиаком при комнатной температуре и атмосферном давлении. Кривые ДТА и ВТА указывают на одностепенный экзотермический процесс образования нового

соединения с наибольшей скоростью в начальной фазе реакции. Из диффузионных рефлексных и инфракрасных спектров поглощения вытекает, что весь связанный аммиак находится в комплексе $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. Порошковые дифрактограммы подтвердили, что и тиомочевина остается составной частью полученного соединения, состав которого можно потом выразить формулой $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{tu}$. Реакция протекает по стехиометрическому уравнению



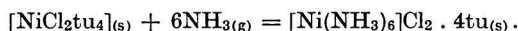
Перевела Т. Диллингера

HETEROGENEOUS REACTIONS OF SOLID NICKEL(II) COMPLEXES (I) REACTION OF DICHLORO-TETRATHIOUREA NICKEL(II) COMPLEX WITH GASEOUS AMMONIA

E. Jóna, T. Šramko, J. Gažo

Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

Reaction of the solid dichloro-tetrathiourea nickel(II) complex with gaseous ammonia at room temperature and atmospheric pressure was investigated. The GTA and DTA curves indicate that the formation of the new compound is a one-stage exothermic process with greatest velocity in the initial phase of the reaction. The diffusion reflexion and infrared absorption spectra show that all bound ammonia is present in the complex $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$. The diffraction powder diagrams confirm that the thiourea is a part of the prepared compound whose composition may be given by the formula $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{tu}$. The reaction course may be expressed by the stoichiometric formula



Translated by V. Šašková

LITERATÚRA

1. Ephraim F., Rozenberg E., *Ber.* **51**, 644 (1918).
2. Peters W., *Ber.* **41**, 3175 (1908).
3. Ephraim F., *Ber.* **46**, 3103 (1913).
4. Biltz W., Grim H. G., *Z. anorg. allgem. Chem.* **145**, 63 (1925).
5. Pavlučenko M. M., Lazerko G. A., *Ž. fiz. chim.* **28**, 109 (1954).
6. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* **13**, 3 (1959).
7. Garaž J., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 13 (1965).
8. Krätšmár-Šmogrovič J., Jokl V., Melník M., *Chem. zvesti* **21**, 676 (1967).
9. Cavalca L., Nardeli M., Braibanti A., *Gaz. chim. ital.* **86**, 942 (1956).
10. Lopež C. A., Truter M. R., *J. Chem. Soc.* **1963**, 1309.
11. Škramovský S., *Čas. čs. lékár.* **21**, 1 (1941).
12. Šiške V., Proks I., *Chem. zvesti* **12**, 201 (1958).
13. Lazerko G. A., Sudarikova N. I., *Ž. neorg. chim.* **53**, 1388 (1966).
14. Babajeva A. V., Ikramov C. U., Afanasieva G. G., *Ž. neorg. chim.* **8**, 2065 (1963).
15. Jóna E., Šramko T., *Chem. zvesti* **21**, 517 (1967).

16. Jóna E., Šramko T., *Chem. zvesti* **20**, 569 (1966).
17. Svatos G. F., Sweeny D. M., Mizushima S., Curran C., Quagliano J. V., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 3313 (1957).
18. Bertin E. P., Nakagawa I., Mizushima S., Lane T. J., Quagliano J. V., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 525 (1958).
19. Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 200. J. Wiley, Inc., New York—London 1963.
20. Yamaguchi A., Penland R. B., Mizushima S., Lane T. J., Curran C., Quagliano J. V., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 527 (1958).
21. Olliff R. W., *J. Chem. Soc.* **1965**, 2036.

Do redakcie došlo 12. 2. 1968:

Adresa autorov:

Ing. Eugen Jóna, doc. Ing. Tibor Šramko, CSc., prof. Ing. Ján Gažo, DrSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.