

## Sústava $\text{CuSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$ (I) Látky vylučujúce sa zo sústavy v tuhom skupenstve

J. GARAJ, J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,  
Bratislava*

*Venované prof. inž. dr. Františkovi Petrů k 60. narodeninám*

V súvislosti so skúmaním vzťahu medzi zložením, mechanizmom vzniku a štruktúrou niektorých mednatých komplexov práca sa zaoberá látkami, ktoré sa vylučujú zo sústavy  $\text{CuSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$ . Opisuje sa aj príprava nových dvoch zlúčenín, predovšetkým členov radu látok so všeobecným vzorcom  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2 \cdot n\text{Cu}(\text{SCN})\text{NH}_3$ , pričom  $n = 0, 1$  a  $2$ .

V predchádzajúcich prácach sme opísali prípravu izomérov, resp. modifikácií niektorých látok typu  $\text{CuX}_2\text{A}_2$  na suchej ceste a v roztoku [1—4]. V súvislosti so sledovaním otázok izométrie mednatých komplexov sa v ďalšom zaoberáme prípravou niektorých komplexných zlúčenín mednatých z roztokov, ktoré obsahujú uhličitanové skupiny. Ide predovšetkým o pokusy substituovať ligandy  $\text{CO}_3^{2-}$  v mednatých komplexoch skupinami  $\text{SCN}^-$ . Z literatúry je totiž známe, že pri dvojmojej medi niektoré dvojdonorové ligandy tvoria jediné dosiaľ pozorované komplexy s *cis*-konfiguráciou. Napríklad sa zistilo, že v tuhej látke  $\text{CuCO}_3(\text{NH}_3)_2$  je uhličitanová skupina chelátovo viazaná na  $\text{Cu}^{\text{II}}$  [5]. Našou úlohou bolo pokúsiť sa syntetizovať nové látky z roztoku, kde sa môže predpokladať existencia komplexu  $\text{CuCO}_3(\text{NH}_3)_2$ .

Podrobné štúdium týchto otázok si zrejme vyžaduje skúmanie roztokov, ako aj tuhých látok, ktoré sa z nich vylučujú. Cieľom tejto práce je podať informácie o zložení tuhej fázy, ktorá sa vylučuje zo sústavy  $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$  (I) v závislosti od jej zloženia. Špeciálnym prípadom spomenutej sústavy I je sústava  $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—NH}_4\text{SCN—H}_2\text{O}$  (II), z ktorej sa vychádzalo pri príprave *trans*-dirodano-diamomednatého komplexu [4, 6]. Príprava a štruktúra tejto látky sa skúmali v súvislosti so sledovaním otázok platnosti Peyronovho a Jörgensenovho pravidla [4]. Práca je zároveň príspevkom k určeniu podmienok vzniku  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ .

### Experimentálna časť a diskusia

#### *Analytické metódy a chemikálie*

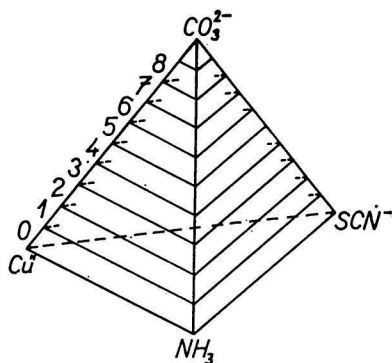
Vzorky sa rozpustili digerovaním veľkým nadbytkom vodného roztoku amoniaku. Meď sa stanovila elektrolyticky po oddelení rodanidov zo sústavy. Postup oddeľovania, ako aj stanovenie rodanidov a amoniaku sa uskutočnili rovnako ako pri analýze  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$  [4, 6]. Uhličitaný sa stanovili z rozdielu celkového množstva uhlíka

a uhlíka, ktorý zodpovedá obsahu rodanidov. Analogicky z celkového množstva síry a z množstva rodanidov sa stanovili sírany. Na kontrolu zloženia pripravených látok sa ako paralelná metóda použila elementárna analýza. Látky sa identifikovali práškovou röntgenovou metódou za použitia žiarenia  $\text{CuK}_\alpha$  na röntgenovom difraktografe GON I čs. výroby s clonami 5/1, rýchlosťou otáčania vzorky 1°/min. a citlivosťou 500/4.

Pri práci sa použili tieto chemikálie:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  čistý,  $\text{NH}_4\text{SCN}$  p. a.,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  p. a., koncentrovaný vodný roztok amoniaku p. a.,  $\text{KOH}$  p. a.,  $\text{AgNO}_3$  p. a.,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  p. a. Všetky použité chemikálie boli čs. výroby.

### a) Izolácia tuhých látok z izomolárnych roztokov sústavy I

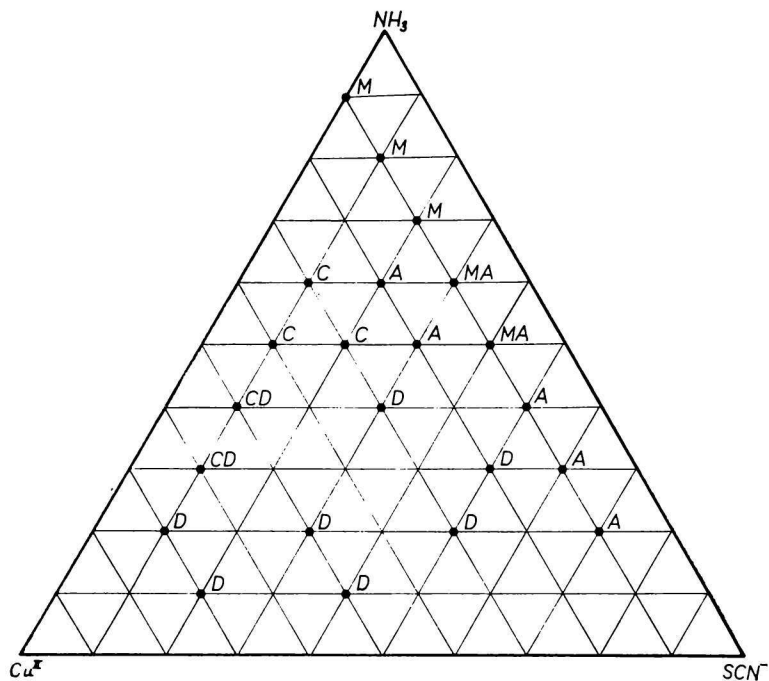
Pracovalo sa so sériou roztokov, v ktorých sumárna koncentrácia zložiek  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  a  $\text{NH}_4\text{SCN}$  bola konštantná, a to 0,05 m. Na zobrazenie štvorzložkovej sústavy  $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_4\text{SCN}$  sa použil pravidelný tetraéder s delením hrán na desať častí. Tetraéder sa rozdelil rovnobežne so základňou, ktorá zodpovedá trojzložkovej sústave  $\text{CuSO}_4\text{—NH}_3\text{—NH}_4\text{SCN}$ , na desať dielov (obr. 1). Na obrázku sú konvenčným spôsobom vyznačené roztoky, ktoré sa skúmali.



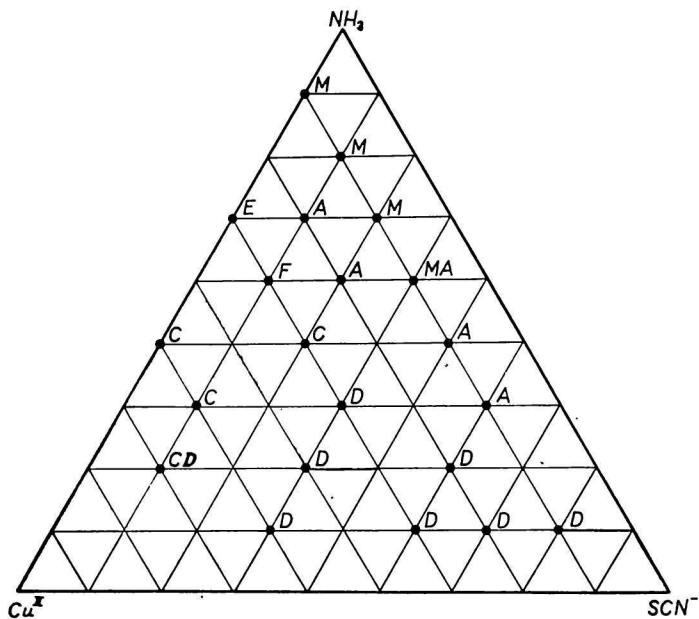
Obr. 1. Schematické znázornenie rezov tetraédra pri skúmaní štvorzložkovej sústavy  $\text{CuSO}_4\text{—}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{—NH}_3\text{—NH}_4\text{SCN}$ .

Roztoky sa uschovávali v uzavretých nádobách najmä preto, aby sa zabránilo prechaniu amoniaku. Zložky sa zmiešavali v poradí:  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Asi 24 hodín po zmiešaní roztokov sa vylúčené zrazeniny odfiltrovali, premyli sa malým množstvom vody a vysušili sa v sušiarňi pri 100 °C. V každej látke sa zisťoval obsah medi, rodanidov a amoniaku a urobila sa jej prášková röntgenová snímka. Samotné chemické analýzy nestačili na identifikovanie látok v tuhej fáze, pretože tieto často pozostávali z viacerých chemických individuí. Informácie o látkach v tuhej fáze sa získali porovnaním práškových snímok navzájom, prípadne so štandardmi a konfrontáciou týchto údajov s výsledkami o zložení jednotlivých vzoriek. Z chemických analýz a röntgenových snímok sa identifikovala prítomnosť šiestich rozdielnych látok v tuhej fáze, ako to možno vidieť aj na obr. 12.

Na obr. 2 až 10 je uvedené, z ktorých roztokov sa vylučujú látky *A—E*, pričom *A* označuje dirodano-diamomednatý komplex, *B* značí  $\beta\text{-CuSCN}$ , *C* je látka stechiometrického zloženia  $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ , *D* označuje  $\alpha\text{-CuSCN}$ , *E* je  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  a *F* zodpovedá látke  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

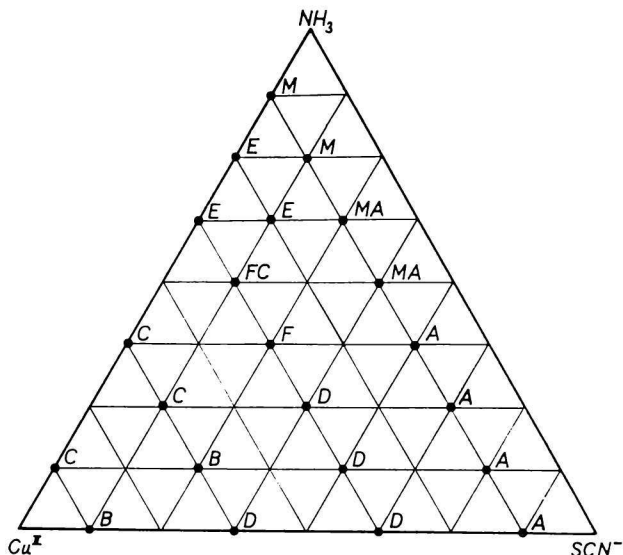


Obr. 2. Nultý rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 0$ .

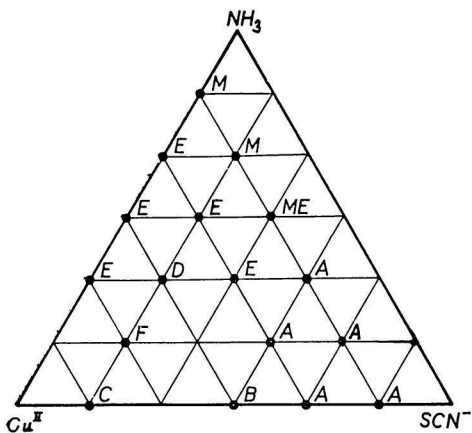


Obr. 3. Rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 1$ .

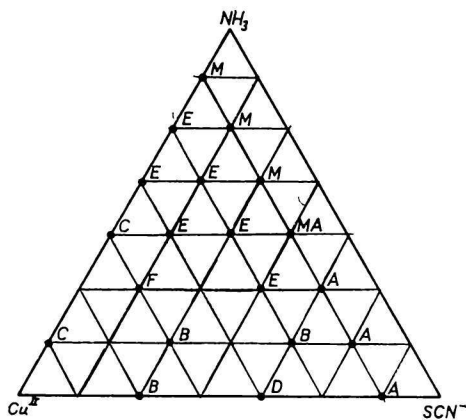
Pri označovaní sa dodržiavala zásada, že ak na základe rozboru práškových snímok dominuje jedna látka, táto sa vyznačí na grafe; ak sa na práškovej snímke dokázala zreteľná prítomnosť aj ďalších látok, pri bode na grafoch sú dve písmená, ktoré označujú dokázané látky. Písmenom *M* sa na grafoch označili homogénne roztoky, z ktorých sa v priebehu niekoľkých minút po zmiešaní nevylučujú tuhé látky. Po dlhšom čase sa v niektorých prípadoch aj z týchto roztokov vylučovali kryštály. Sú to tie body, ktoré na grafoch majú



Obr. 4. Rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 2$ .



Obr. 5. Rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 3$ .

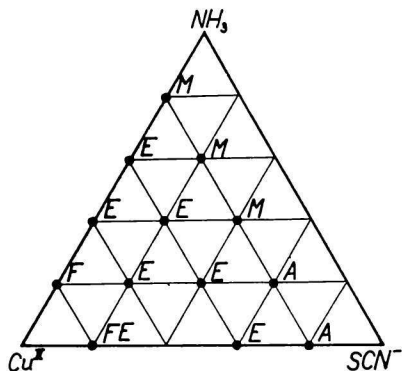


Obr. 6. Rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 4$ .

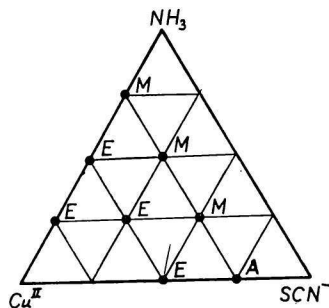
vedľa písmena  $M$  i ďalšie písmeno, označujúce zloženie tuhej kryštalickej látky. Ako vidieť na obr. 2 až 11, len sústavy s veľkým molárnym pomerom  $\text{NH}_3$   $\text{Cu}^{\text{II}}$  boli po zmiešaní trvalo homogénne.

Zo sústavy sa v oblasti o nízkej koncentrácii dvojmojnej medi a nie príliš veľkom nadbytku rodanidových iónov pozorovalo vylučovanie látky  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ . Na dôkaz tejto látky sa použilo predovšetkým porovnanie práškových snímok so štandardom. Zvýšenie obsahu amoniaku spomaľuje vznik kryštálov dirodano-diamomednatého komplexu predovšetkým v dôsledku zvýšenia jeho rozpustnosti a posunu rovnováhy k vyšším amoniakátom. Tieto sú však relatívne rozpustné a kryštalizujú len z koncentrovaných roztokov. Ako vidieť na obr. 3 až 6, vznik dirodano-diamomednatého komplexu sa pozoroval aj zo sústav, ktoré obsahujú uhličitanové skupiny. Tento komplex vznikal i v oblasti, kde sa koncentrácia pridávaného amoniaku rovnala nule. Amoniak sa v týchto oblastiach tvorí hydrolyzou amónnych solí.

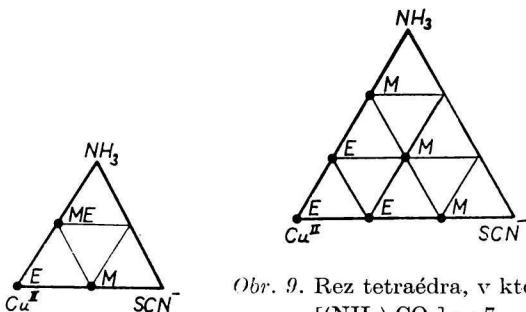
Z roztokov s relatívne veľkou koncentráciou mednatých solí a s malou koncentráciou amoniaku vznikali produkty oxidačno-redukčných procesov.



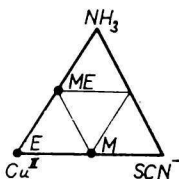
Obr. 7. Rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 5$ .



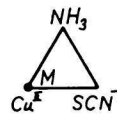
Obr. 8. Rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 6$ .



Obr. 9. Rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 7$ .



Obr. 10. Rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 8$ .



Obr. 11. Rez tetraédra, v ktorom  $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3] = 9$ .

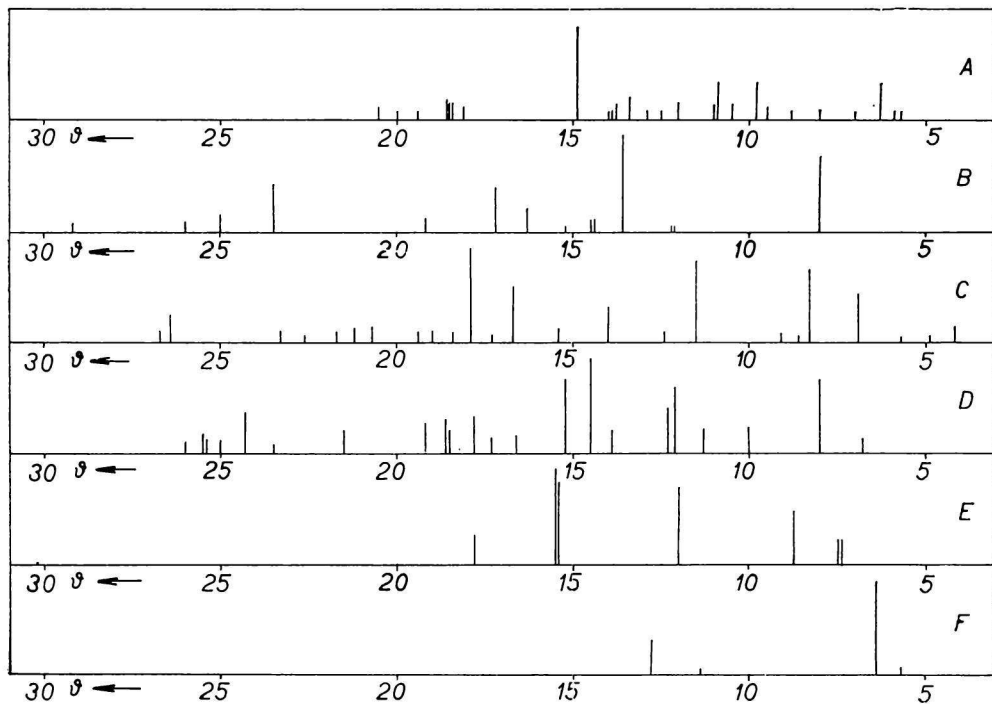
V týchto oblastiach sa pozorovalo tvorenie bežného bieleho  $\text{CuSCN}$  (ďalej konvenčne označovaného  $\alpha\text{-CuSCN}$ ), na grafoch označeného písmenom *D*. Z niektorých roztokov, ktoré obsahujú uhličitaný, vylučuje sa  $\text{CuSCN}$  s inými štruktúrnymi parametrami (*B*). Konvenčne označujeme tento rodnid meďný ako  $\beta\text{-CuSCN}$ . Z porovnania Debyeových—Scherrerových snímok  $\text{CuSCN}$  a rodnidu meďného, ktorý vzniká zo zriedených roztokov  $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  po pridaní  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  alebo  $\text{KJ}$  [7—9], vyplýva totožnosť štruktúry oboch  $\text{CuSCN}$ . Je zaujímavé, že tvorba  $\beta$ -modifikácie  $\text{CuSCN}$  sa pozorovala aj v prítomnosti uhličitanovej skupiny.

### Analýza

Pre  $\text{CuSCN}$  ( $M = 121,63$ )

vypočítané:	52,24 % Cu,	26,37 % S,	11,52 % N;
pre $\alpha$ -modifikáciu zistené:	52,30 % Cu,	26,70 % S,	11,30 % N;
pre $\beta$ -modifikáciu zistené:	53,40 % Cu,	25,04 % S,	10,88 % N.

Okrem výrazného rozdielu v práškových snímkach (obr. 12) sa  $\alpha\text{-CuSCN}$



Obr. 12. Difraktogramy látok A až F.

Podmienky: žiarenie  $\text{CuK}\alpha$ , Ni filter, citlivosť 500, časová konštanta 4, posun ramena  $1^\circ/\text{min.}$ , posun papiera  $1 \text{ cm}/1^\circ$ , clony  $1/5$ .

a  $\beta$ - $\text{CuSCN}$  modifikácie líšia i farebným odtieňom [8, 9]. Látka označená *D* je biela, kým látka *B* je hnedastá (s pieskovým odtieňom), ale niekedy aj slabo sfarbená do zelena a spravidla čiastočne znečistená. Znečistením sa môžu vysvetliť väčšie rozdiely v chemických analýzach a v sfarbení. Zvyšovaním koncentrácie  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  sa vznik obidvoch modifikácií  $\text{CuSCN}$  potláča. Pri koncentračných pomeroch, ktoré zodpovedajú rezu 5, nepozoroval sa vznik medných zlúčenín. Súvisí to s vyzrážaním málo rozpustného  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (*E*) a so zvýšením pomeru  $[\text{NH}_3] / [\text{Cu}^{II}]$ . V rovnakom smere vplýva i hydrolyza iónu  $\text{NH}_4^+$ . Pre porovnanie práškových snímok vzoriek bola k dispozícii ako štandard prášková snímka  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

V oblasti malých pomerov  $[\text{SCN}^-] / [\text{Cu}^{2+}]$  sa zo sústavy vyzrážali hydroxidosoli síranu mednatého (*C*, *F*), ktoré sa pridávaním  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  do sústavy rozpúšťajú. V oblasti, kde nebol  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , pozoroval sa vznik len jednej hydroxidosoli o zložení  $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

#### Analýza

Pre  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  ( $M = 452,28$ )

vypočítané:	56,19 % Cu,	7,09 % S,	1,34 % H;
zistené:	54,92 % Cu,	7,00 % S,	1,60 % H.

Pre  $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$  ( $M = 579,88$ )

vypočítané:	54,79 % Cu,	9,26 % S,	1,04 % H;
zistené:	53,86 % Cu,	10,05 % S,	1,48 % H.

Väčšie rozdiely medzi vypočítanými a zistenými percentuálnymi obsahmi sa môžu vysvetliť znečistením pripravených látok.

#### b) Izolácia tuhých látok z monovariantných sústav



Pri skúmaní sústavy ad *a* sa zistilo, že z mnohých roztokov sa vylučujú málo rozpustné hydroxidosoli alebo  $\text{CuSCN}$ , ktorý vznikol oxidačno-redukčnými procesmi. Obidva deje — hydrolyza i redukcia mednatých solí — sú ovplyvňované koncentráciou látok v roztoku. V ďalšej časti práce sa skúmali koncentrovanejšie roztoky než pri skúmaní sústavy ad *a*, pričom išlo o roztoky, pri ktorých príprave sa menil iba obsah  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Roztoky sa nechali v otvorených nádobách, čím sa dosiahlo zníženie koncentrácie prechvých zložiek v priebehu času a tým aj posun rovnováhy samovolne prebiehajúcich dejov v týchto sústavách.

Pri syntéze sa postupovalo takto: do 0,15 mólu  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (alebo do rovnakého množstva  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) sa pridalo asi 30 ml vody, 0,15 mólu  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , ktorý značne uľahčuje rozpúšťanie mednatých solí, a 48 ml 23,3 % vodného roztoku amoniaku. Po rozpustení tuhých zložiek sa do roztoku pridalo ca 220 ml vody (roztok *I*). Vypočítané množstvo  $\text{NH}_4\text{SCN}$  sa rozpustilo asi v 150 ml vody (roztok *2*). Roztok *2* sa potom za ustavičného miešania pridával do roztoku *I*. Uvedeným spôsobom sa pripravili sústavy o molárnych pomeroch:

1.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : \text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{SCN} = 1 \ 1 \ 4 \ 4,$
2.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : \text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{SCN} = 1 \ 2 \ 4 \ 4,$
3.  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 : (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 : \text{NH}_3 : \text{NH}_4\text{SCN} = 1 \ 4 \ 4 \ 4.$

Po asi trojtýždňovom státi roztokov v otvorených nádobách sa vyzrážali kryštály. Zo sústavy, ktorá zodpovedá molárnym pomerom 1, vykryštalizovali kryštály dvojakého druhu. Modré, kosoštvorcové doštičky o zložení  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$ , ktoré sú vo vode ľahko rozpustné a na vzduchu vetrajú. Okrem modrých doštičiek sa v tuhej fáze vylúčenej z roztoku 1 zistili aj čierne, po rozotretí zelené kryštály takisto doštičkového tvaru. Obidva druhy kryštálov vytvárali navzájom pomiešané zrastlice, takže izolácia najmä čiernych kryštálov v čistom stave bola obťažná. Aj čierne doštičky sú na vzduchu nestále a rozkladajú sa za vzniku jasnomodrého prášku, ktorý nie je totožný s produktom rozkladu modrých doštičiek. Chemickou analýzou aj viackrát opakovanými rozličnými postupmi sa vždy zistilo, že molárny pomer zložiek v čiernych doštičkách je:

$$\text{Cu} : \text{SCN}^- : \text{NH}_3 \text{ (resp. } \text{NH}_4^+) \text{ CO}_3^{2-} \text{ (resp. } \text{HCO}_3^-) = 6,02 \ 9,33 \ 11,08 \ 2,00.$$

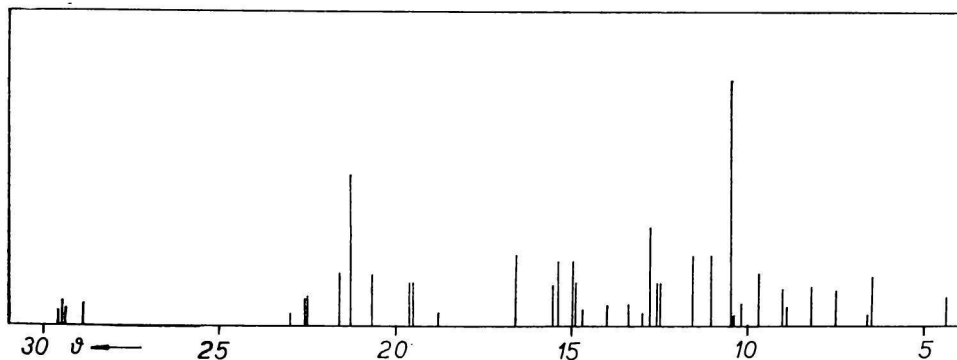
Z uvedeného pomeru nie je možné jednoznačne usúdiť, o akú zlúčeninu ide.

Z roztoku 2 vykryštalizovali rovnaké látky ako z roztoku 1.

Z roztoku 3 sa vylúčili len pekne vyvinuté (až 1 cm dlhé) ihličkovité kryštály čiernej, po rozotretí zelenej farby. Zistilo sa, že ide o mednatomednú zlúčeninu, ktorej zloženie zodpovedá stechiometrickému zloženiu  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$  ( $M = 352,54$ ).

vypočítané:	36,08 % Cu,	49,43 % SCN,	14,49 % $\text{NH}_3$ ;
zistené:	35,60 % Cu,	48,95 % SCN,	14,61 % $\text{NH}_3$ .

Z výsledkov analýz, vyjadrených vždy ako aritmetický priemer troch stanovení, vyplýva molárny pomer  $\text{Cu} \ \text{SCN} \ \text{NH}_3 = 2,00 \ 3,01 \ 3,06$ . Čierne ihličky  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$ , ktorých prášková snímka je na obr. 13, sú vo vode málo rozpustné, dlhým státiom vo vodnom roztoku sa pokrývajú zelenou vrstvičkou. V alkohole sa ani po dlhšom státi nepozorovala zmena kryštálov. Acetón sa nimi sfarbuje olivovo-zeleno. V koncentrovanom



Obr. 13. Difraktogram  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$ .

Podmienky: žiarenie  $\text{CuK}\alpha$ , Ni filter, citlivosť 500, časová konštanta 4, posun ramena  $1^\circ/\text{min.}$ , posun papiera  $1 \text{ cm}/1^\circ$ , clony  $1/5$ .



roztoku amoniaku sú tieto kryštály takisto relatívne stále, rozpúšťajú sa len čiastočne a na povrchu belejú. Iba účinkom veľkého nadbytku amoniaku sa rozotreté kryštály podarilo previesť do roztoku. Dlhým státím na vzduchu kryštály  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$  vetrajú za vzniku šedého prášku, ktorý ako sa usúdilo z práškovej röntgenovej snímky, líši sa od doteraz uvedených látok a rozkladných produktov.

Kryštály sú po stránke štruktúrnej zaujímavej koordináciou atómov medi a spôsobom viazania mednomednatých polyédrov. Dosiaľ sa totiž nevyriešila nijaká štruktúra komplexu, v ktorom by okrem jednomocnej medi bola aj dvojmocná meď. Nemenej zaujímavý je spôsob viazania skupín  $\text{SCN}^-$  na atómy medi. Štruktúra  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$  sa na našom pracovisku rieši.

Zistilo sa, že symetria kryštálov je monoklinická, priestorová grupa je  $P2_1/c$ . Mriežkové parametre kryštálov sú:

$$a = 8,42 \text{ \AA}, \quad b = 7,17 \text{ \AA}, \quad c = 19,52 \text{ \AA}; \quad \beta = 97,3^\circ.$$

Merná hmotnosť skúmaných kryštálov  $D_m = 2,04 \text{ g/cm}^3$ . Základná bunka obsahuje štyri vzorcové jednotky.

Dlhým státím (asi jeden mesiac) roztoku 3 na vzduchu vykryštalizovali z neho okrem kryštálov  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$  aj šupinkovité kryštály ocelovošedej farby. Kryštály sa vo vode nepatrne rozkladajú, v acetóne sa nerozpúšťajú, alkohol po dlhšom čase sfarbujú do zelena. Zistilo sa, že stechiometrické zloženie kryštálov je  $\text{Cu}_3(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_4$ . Kryštály sa na vzduchu pomaly rozkladajú, röntgenovým žiarením sa ich rozklad urýchľuje.

#### Analýza

Pre  $\text{Cu}_3(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_4$  ( $M = 491,10$ )

vypočítané:	38,81 % Cu,	22,82 % N,	26,07 % S,	2,46 % H;
zistené:	39,45 % Cu,	23,02 % N,	25,44 % S,	2,47 % H.

Z aritmetického priemeru troch analýz sa zistil molárny pomer  $\text{Cu} : \text{N} : \text{S} : \text{H} = 3,02 \ 4,00 \ 3,87 \ 11,93$ .

Z doteraz zisteného možno vyvodzovať, že existujú amoniakáty rodanidov medi vedľa seba, ktoré majú všeobecné zloženie  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2 \cdot n\text{Cu}(\text{SCN})(\text{NH}_3)$ . Ako z predchádzajúceho vidieť, podarilo sa pripraviť tie členy tohto radu, ktorých  $n = 0, 1$  a  $2$ .

#### СИСТЕМА $\text{CuSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{SCN}-\text{H}_2\text{O}$ (I) ВЕЩЕСТВА, ВЫДЕЛЯЮЩИЕСЯ ИЗ СИСТЕМЫ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

Я. Гарай, Я. Гажо

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,  
Братислава

Изучалась твердая фаза, выделяющаяся из системы  $\text{CuSO}_4-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{SCN}-\text{H}_2\text{O}$ . Опыты проводились как с изомолярными растворами, в которых общая концентрация компонентов была  $0,05 \text{ м}$ , так и с моновариантными системами  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2-(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{SCN}$ , с изменяющейся концентрацией углекислого аммония.

При изучении изомолярных растворов нашлись условия образования комплекса  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ . Из большинства компонентов этой системы при различных концен-

традиционных соотношениях образуются нерастворимые вещества, а именно:  $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSCN}$  и  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ .

Наблюдалось образование двух модификаций роданида одновалентной меди. Одна из них  $\alpha$ - $\text{CuSCN}$  (обычная белая модификация) выделяется из системы, не содержащей углекислый аммоний, вторая модификация  $\beta$ - $\text{CuSCN}$  (окрашенная) образуется только в случае, если раствор содержит  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

В моновариантных системах изменялось молярное отношение  $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-}$  от 1 : 1 до 1 : 4. При стоянии растворов с более низкими молярными отношениями  $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-}$  в открытых сосудах образовались кристаллы  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  и кристаллы, содержащие наряду с углекислыми солями и роданогруппы. Из растворов с молярным отношением  $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 4$  получились кристаллы  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$  и  $\text{Cu}_3(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_4$ . Состав роданоаммокомплексов меди можно выразить общей формулой  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2 \cdot n\text{Cu}(\text{SCN})(\text{NH}_3)$ . Получили вещества, которые соответствуют первым трем членам ряда с  $n = 0; 1$  и  $2$ . Структура первого соединения разрешена, структура второго решается, а комплекс  $\text{Cu}_3(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_4$  под действием рентгеновского излучения разлагается.

*Preložila T. Dillingerová*

DAS SYSTEM  $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{H}_2\text{O}$  (I)  
DIE AUS DEM SYSTEM AUSFALLENDEN FESTEN STOFFE

J. Garaj, J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava

Es wurde die aus dem System  $\text{CuSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{SCN} - \text{H}_2\text{O}$  ausfallende feste Phase untersucht. Es wurde einerseits mit isomolaren Lösungen gearbeitet in denen die Gesamtkonzentration der Komponenten 0,05 m betrug, andererseits mit monovarianten Systemen  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{SCN}$ , in denen nur die Konzentration des  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  variierte.

Das Studium isomolarer Lösungen führte zur Erläuterung der Bildungsbedingungen des Komplexes  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ . Der Großteil verschiedener Konzentrationsverhältnisse dieses Systems führte zu folgenden unlöslichen Produkten:  $2\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuSCN}$  und  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2$ .

Es wurde weiters die Bildung zweier verschiedener Modifikationen des  $\text{CuSCN}$  beobachtet. Das  $\alpha$ - $\text{CuSCN}$  (die gewöhnliche, weisse Modifikation) wird aus ammoniumkarbonatfreiem System ausgeschieden. Das  $\beta$ - $\text{CuSCN}$  (verfärbt) entsteht nur wenn die Lösung  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  enthält.

In monovarianten Systemen wurde das Molverhältnis  $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-}$  in den Grenzen 1 : 1 bis 1 : 4 geändert. Bei Aufbewahren der Lösungen mit einem niedrigeren Molverhältnis  $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-}$  in offenen Gefäßen entwickeln sich Kristalle von  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$  und Kristalle die außer Karbonaten noch Rhodano-Gruppen enthalten. Aus Lösungen mit dem Molverhältnis  $\text{Cu}^{\text{II}} : \text{CO}_3^{2-} = 1 : 4$  wurden Kristalle der Stoffe  $\text{Cu}_2(\text{SCN})_3(\text{NH}_3)_3$  und  $\text{Cu}_3(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_4$  gewonnen. Die Zusammensetzung der rhodano-ammo-Komplexe des Kupfers kann durch die allgemeine Formel  $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_2 \cdot n\text{Cu}(\text{SCN})(\text{NH}_3)$  ausgedrückt werden. Es wurden Verbindungen hergestellt, die den ersten drei Gliedern dieser

Reihe entsprechen, d. h. mit  $n$ -Werten von 0; 1 und 2. Die Struktur der ersten Verbindung wurde gelöst, an der Struktur der zweiten wird zur Zeit noch gearbeitet. Das letzte Glied der Reihe wird durch RTG-Strahlung zersetzt.

*Preložil V. Jesenák*

#### LITERATÚRA

1. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* **13**, 5 (1959).
2. Serátor M., Gažo J., *Sborník Chemickej fakulty*, 47. Slovenská vysoká škola technická, Bratislava 1960.
3. Gažo J., *Chem. zvesti* **15**, 20 (1961).
4. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 13 (1965).
5. Hanič F., *Chem. zvesti* **17**, 365 (1963).
6. Garaj J., *Chem. zvesti* **17**, 488 (1963).
7. Krüger D., Büssem W., Tschirch E., *Ber.* **69**, 1601 (1936).
8. Krüger D., Tschirch E., *Ber.* **74**, 1378 (1941).
9. Krüger D., Tschirch E., *Chem. Ztg.* **66**, 159 (1942).

Do redakcie došlo 10. 3. 1965

*Adresa autorov:*

*Inž. Ján Garaj, CSc., doc. inž. Ján Gažo, CSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.*