

Vplyv tlaku a teploty na izomerizáciu $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$

J. GARAJ, J. GAŽO

*Katedra anorganickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Študoval sa vplyv tlaku a teploty na izomerizáciu α a β foriem $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$. Zistilo sa, že vplyvom tlaku dochádza k prechodu α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ na β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a zvýšenie teploty urýchľuje izomerizáciu v opačnom smere.

V priebehu posledných rokov sa publikovali práce, ktoré opisujú existenciu rozličných modifikácií mednatých zlúčenín, ich vzájomnú relatívnu stabilitu, premeny, prípadne ich štruktúru [1—12]. Niektoré práce sa pokúšajú tieto látky a ich vzájomnú premenu teoreticky interpretovať, vychádzajúc zo súčasných predstáv o štruktúre komplexov prechodných kovov [13—16]. Doteraz sa pozorovalo, že proces „izomerizácie“ v niektorých prípadoch teplota urýchľuje [6—8].

V tejto práci podávame informáciu o vplyve teploty a tlaku na vzájomnú premenu α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ [1], ktoré sú jediným prípadom, keď poznáme štruktúru [2, 3] obidvoch modifikácií komplexu typu CuX_2A_2 (X je halogén a A je jednofunkčný ligand, ktorý sa viaže na centrálny kov cez atóm dusíka).

Priamym podnetom pre toto naše skúmanie bolo zistenie, že postupná premena jednotlivých modifikácií sa pozorovala aj pri iných komplexoch spomínaného typu a že na túto premenu vplyvajú tlak a teplota.

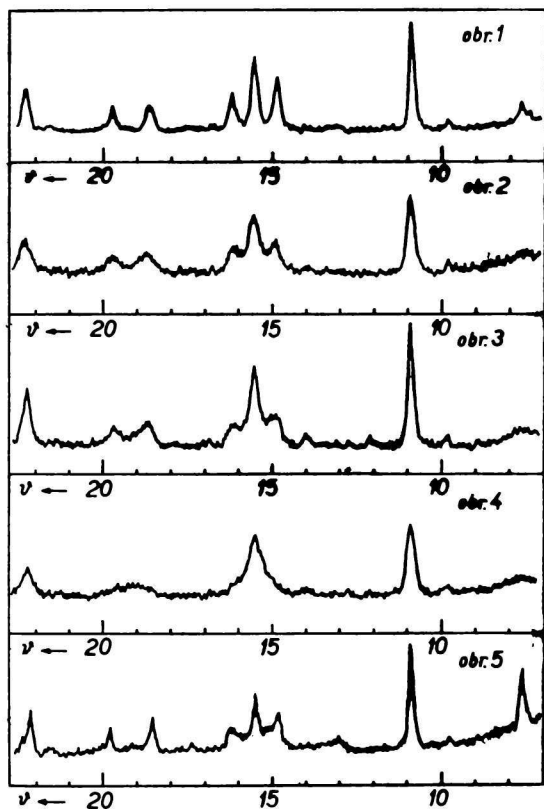
Experimentálna časť

Vplyv tlaku a teploty na izomerizáciu tuhých práškovitých látok sa sledoval röntgenograficky. Vzorok sa snímkovali na práškovom difraktografe GON III za rovnakých podmienok: napätie 36 kV, 18 mA, časová konštanta 4, citlivosť 500, rýchlosť ramena $1^\circ/\text{min}$. a papiera 1 cm/min. Snímkovalo sa za použitia medenej lampy a niklového filtra (žiarenie $\text{CuK}\alpha$).

Práškovité látky α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ a tzv. β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, pripraveného termickým rozkladom $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_6$ (ktorý je však čiastočne tiež prechodným preparátom; pozri [1, 5] a ďalej), lisovali sa asi 3 minúty pri tlakoch v intervale 120—180 at. Vylisované doštičky sa pred röntgenografickým skúmaním opäť rozotrelí na prášok. Príklad pre difrakčné práškové snímky zhotovené takýmto spôsobom sa uvádza na obr. 2 a 4, kde je len tá časť difrakčného záznamu, v ktorej sú najvýraznejšie rozdiely medzi jednotlivými modifikáciami dibromo—diamomednatého komplexu [1, 5]. Difrakčné záznamy obidvoch vzoriek pred pôsobením tlaku sú na obr. 1 a 3 a po pôsobení tlaku na obr. 2 a 4. (Čistá β -modifikácia $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ sa získa len z roztoku kryštalizáciou z prostredia NH_4Br . V takom prípade však tuhá látka obsahuje určité množstvo NH_4Br , s ktorým je izomorfná. Pri príprave na suchej ceste sa získa čistá látka $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, avšak ide o tzv. prechodný preparát [5].) Pri

experimentoch sa použili prechodné preparáty, pripravené na suchej ceste podľa Jørgensenovej schémy [1, 5].

Prechodný preparát (obr. 3), na ktorý sa pôsobilo tlakom po zlisovaní a nasnímkovaní (obr. 4), zatavil sa do sklenej ampulky a nechal sa v sušiarňi 30 hodín pri teplote 84°C . Difrakčná prášková snímka takto tepelne spracovanej látky je na obr. 5.



Obr. 1. Difrakčný záznam $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$.

Obr. 2. Difrakčný záznam $\alpha\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ po trojminútovom pôsobení tlaku 130 at.

Obr. 3. Difrakčný záznam tzv. prechodného preparátu $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$.

Obr. 4. Difrakčný záznam prechodného preparátu po trojminútovom pôsobení tlaku 130 at.

Obr. 5. Výsledný difrakčný záznam tlakom spracovanej látky (záznam na obr. 4), na ktorú sa pôsobilo 30 hodín pri teplote 84°C .

Výsledky a diskusia

Už v priebehu samotnej prípravy α a β modifikácie $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ sa pozorovala existencia tzv. prechodných preparátov, ktoré nie sú mechanickou zmesou α a β modifikácií [1, 5]. Zároveň sa pozoroval samovolný prechod $\beta\text{-CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ na α modifikáciu toho istého zloženia [5].

Zistilo sa (obr. 1 až 4), že pôsobením tlaku sa prejavuje opačný proces než státím týchto látok pri izbovej teplote. Pri lisovaní tzv. prechodného preparátu sa pozoroval prechod smerom k β modifikácii (obr. 3 a 4). Avšak ani pri opakovaných pokusoch sa zatiaľ nepodarilo dosiahnuť úplný prechod čistej

α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ na čistú β modifikáciu (v rámci citlivosti použitej identifikačnej metódy). Ako vidieť aj na obr. 1 a 2, išlo vždy len o čiastočnú polymorfnú premenu, ktorej výsledkom je tzv. prechodný preparát. Rozšírenie charakteristických maxím (obr. 2 a 4) sa pozorovalo aj pri samovoľnej premene β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, pripraveného termickým rozkladom $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_6$, na α modifikáciu dlhým státím pri izbovej teplote.

Pôsobením teploty na α modifikáciu $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ sa nepozorovala nijaká zmena. Účinkom zvýšenej teploty na pripravený (prechodný) β preparát $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ (obr. 4 a 5) sa nemení smer premeny modifikácií, pozorovaný pri izbovej teplote (z β na α). Značne sa však tento prechod urýchľuje. Kým prechod kubickej β modifikácie na monoklinickú α modifikáciu $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ pri izbovej teplote trvá asi jeden rok [5], zvýšením teploty na 84 °C sa táto doba skrátila približne na 30 hodín.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗОМЕРИЗАЦИЮ $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$

Я. Гарай, Я. Гаžo

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Изучалось влияние давления и температуры на изомеризацию α и β модификации $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$. Нашли, что под действием давления происходит переход α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ в β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$, а повышение температуры ускоряет изомеризацию в обратном направлении.

Preložila T. Dillingerová

EINWIRKUNG DES DRUCKES UND DER TEMPERATUR AUF DIE ISOMERISIERUNG VON $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$

J. Garaj, J. Gažo

Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Es wurde der Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Isomerisierung der α - und β -Modifikation von $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ untersucht. Es konnte festgestellt werden, daß unter Druckeinfluß die Umwandlung von α - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ in β - $\text{CuBr}_2(\text{NH}_3)_2$ erfolgt, und daß durch Temperaturerhöhung die Isomerisierung in entgegengesetzter Richtung in höherem Maße beschleunigt wird.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Gažo J., Serátorová K., Serátor M., *Chem. zvesti* **13**, 5 (1959).
2. Hanic F., Čakajdová I. A., *Acta Cryst.* **11**, 610 (1958).
3. Hanic F., *Acta Cryst.* **12**, 739 (1959).
4. Czoldos L., *Magyar Fiz. Folyóirat* **10**, 189 (1962).
5. Serátor M., Gažo J., *Sborník Chemickéj fakulty SVŠT*, 47. Bratislava 1960.
6. Kogan N., Simpson V. B., Wallwork S. C., *J. Chem. Soc.* **1964**, 4119.
7. Garaj J., Gažo J., *Chem. zvesti* **19**, 13 (1965).
8. Ablov A. V., Djakon V. J., Ivanova N. N., Čapurina L. F., *Ž. neorg. chim.* **10**, 628 (1965).
9. Tomita K., Nitta I., *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 1122 (1963).
10. McKinnon A. J., Waters T. N., Hall D., *J. Chem. Soc.* **1964**, 3290.
11. Hall D., McKinnon A. J., Waters T. N., *J. Chem. Soc.* **1965**, 425.
12. Krätsmár-Šmogrovič J., Súkromné oznámenie.
13. Ďjatkina M. J., Poraj-Košic M. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **125**, 1030 (1959).
14. Bersuker I. B., *Ž. fiz. chim.* **45**, 471 (1961).
15. Bersuker I. B., Ablov A. V., *Chimická svjaz v kompleksnyh sojedinenijach*, 161. Izdatelstvo „Štiinca“, Kišinev 1962.
16. Gažo J., *Chem. zvesti* **20**, 212 (1966).

Do redakcie došlo 20. 1. 1966

Adresa autorov:

Inž. Ján Garaj, CSc., prof. inž. Ján Gažo, DrSc., Katedra anorganickej chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.