

Über das thermische Verhalten von Silberisocyanat

Von

W. Gottardi

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. Oktober 1970)

AgNCO (I) geht bei 120° C in eine Hochtemperaturmodifikation über, oberhalb 335° C findet Zersetzung statt. Als gasförmige Zersetzungsprodukte wurden CO, N₂, CO₂, (CN)₂ und NCNCO gefunden. Die TGA-Kurve weist wesentliche Unterschiede zu der in der Literatur angegebenen auf. Die Vakuumthermolyse von I wird als einfache Darstellungsmethode von NCNCO vorgeschlagen.

The Thermic Behaviour of Silver Isocyanate

AgNCO (I) forms at 120° C a high temperature modification and decomposes above 335° C. The gaseous products of decomposition were CO, N₂, CO₂, (CN)₂ and NCNCO. The TGA-curve does not coincide with the already published one. The vacuum thermolysis of I is proposed as a convenient mode of preparation of NCNCO.

Im Hinblick auf die sehr einfache Darstellungsmöglichkeit von Dicyan, (CN)₂, durch Vakuumthermolyse von AgCN war es von Interesse, ob durch thermische Zersetzung von AgNCO (I), unter Abspaltung und Dimerisierung des NCO-Radikals, die noch nicht beschriebenen Pseudohalogene $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$, $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ bzw. $\text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{C}\equiv\text{N}$ erhalten werden können.

Über das thermische Verhalten von I wurde bisher erst einmal, und zwar von Duval¹, im Rahmen seiner umfassenden thermogravimetrischen Untersuchungen berichtet. Er publizierte eine TGA-Kurve, die er als der von AgCN sehr ähnlich charakterisierte und aus deren Verlauf eine thermische Beständigkeit bis 138° C zu entnehmen ist. Die oberhalb 240° C zunehmende und bei 465° C endende Gewichtsabnahme schreibt er der Entwicklung von (CN)₂ zu.

¹ C. Duval, *Analyt. Chim. Acta* **5**, 506 (1951).

Da bereits informative Versuche ein Abweichen von den Angaben *Duvals* zeigten, wurde das thermische Verhalten von I unter Verwendung der *TGA*- und *DTA*-Technik neu untersucht sowie auch die bei der Thermolyse entstehenden gasförmigen Reaktionsprodukte identifiziert.

Thermogravimetrische Analyse

Wie aus Abb. 1 ersichtlich ist, zeigt das Thermogramm von I je nach der Ofenatmosphäre einen verschiedenen Verlauf. In inerter Atmosphäre

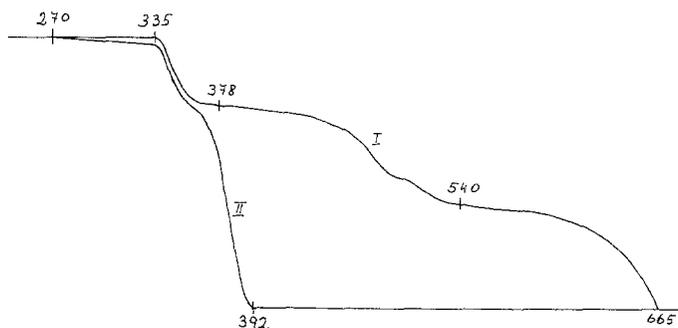


Abb. 1. Thermogravimetrische Zersetzungskurven von AgNCO (300 mg, 2,5° C/Min.). I = in Stickstoff, II = in trockener Luft

erweist sich I bis 335° C als thermisch stabil. Die darauf einsetzende Gewichtsabnahme erfolgt in zwei zum Teil ineinander übergehenden Stufen. Bei 665° C schließlich liegt metallisches Silber vor.

In trockener Luft beginnt die Gewichtsabnahme bereits bei 270° C einzusetzen, der bei 335° C beginnende steile Abfall weist nur mehr eine schwach ausgeprägte Stufe auf und geht bereits bei 392° C in die dem elementaren Silber zuzuordnende Horizontale über.

Differentialthermo- und Röntgenanalyse

Bei 120° C zeigt I einen scharfen endothermen Peak, der auf eine reversible Phasenumwandlung zurückzuführen ist. Nach etwa 24 Stdn. bei Zimmertemp. zeigte die *DTA*-Kurve der gleichen Probe einen Peak derselben Intensität, was auf eine vollständige Rückumwandlung in den Ausgangszustand hinweist. Die Umwandlung in eine Hochtemperaturmodifikation ist auch beim Aufheizen im Schmelzpunktmikroskop an einer ruckartigen Lageänderung der Kristallkörner zu beobachten.

In Röntgendiagrammen, die bei Zimmertemp. und oberhalb der Umwandlungstemperatur aufgenommen wurden, ist die Bildung einer Hochtemperaturmodifikation am Verschwinden bzw. Neuauftreten von Reflexen zu erkennen.

Neben diesen eindeutigen Effekten tritt auch eine (ebenfalls reversible) entgegengesetzte Intensitätsveränderung (Zu- und Abnahme) von Reflexen auf, die in beiden Modifikationen zu beobachten sind. Dies kann so gedeutet werden, daß die bei Zimmertemperatur stabile Modifikation nicht einheitlich ist.

Vakuumthermolyse und gasförmige Reaktionsprodukte

Bis zu 335° C (Abb. 1) ist I im Vak. bzw. in inerter Atmosphäre stabil. Zwar ist eine (von der Reinheit abhängige) Dunkelfärbung zu beobachten, sie zeigt jedoch nur eine oberflächliche Zersetzung an. So wurden aus einer 12 Stdn. im Vak. bei 300° C belassenen Probe, die äußerlich schwarzbraun gefärbt war, über 90% I zurückgewonnen (Extraktion mit wäßr. NH₃-Lösung).

Beim Erhitzen über 335° C beginnt I bei nicht zu langsamer Temperatursteigerung unter Zersetzung zu schmelzen. Die eintretende Reaktion ist so stark exotherm, daß es zu einem Aufglühen der Masse kommt. An gasförmigen Reaktionsprodukten wurde N₂, CO, CO₂ und das erst jüngst beschriebene Cyanisocyanat, N≡C—N=C=O², gefunden. Der Rückstand der so durchgeführten Zersetzung, eine schaumige schwarzgraue Masse, ist nicht reines Silber und geht erst bei längerem Glühen unter (CN)₂-Entwicklung in dieses über.

Wurde I mit einer Inertsubstanz, wie Quarzpulver, verdünnt, so verläuft die Zersetzung nicht so stürmisch. Als kondensierbares Gas wurde bei Temperaturen, innerhalb der die ersten beiden Stufen des Thermogrammes liegen (335—540° C), nur CO₂ gefunden. Erst bei höheren Temperaturen entstand (CN)₂ und NCNCO, letzteres jedoch in viel geringerer Ausbeute als bei der Pyrolyse von unverdünntem I.

Feste Reaktionsprodukte

Zur Untersuchung der festen Reaktionsprodukte wurde mit SiO₂ verdünntes I in der Thermowaage bei 350° C (N₂-Spülung) bis zur annähernden Gewichtskonstanz erhitzt (1. Stufe, Abb. 1) und das schwarzbraune leicht zusammengesinterte Reaktionsprodukt mit wäßr. NH₃-Lösung extrahiert. Das durch Komplexacidolyse (Neutralisation durch Abpumpen von NH₃) ausgefällte, leicht gelbliche Produkt erwies sich als sehr lichtempfindlich und nicht einheitlich. Analyse und IR-Spektrum waren nicht exakt reproduzierbar, was am ehesten mit dem Vorliegen eines Gemisches zum Teil polymerer Substanzen erklärt werden kann. Disilbercyanamid und Silberdicyanamid [Ag₂CN₂, AgN(CN)₂], als mögliche niedermolekulare Reaktionsprodukte, können auf Grund des IR-Spektrums ausgeschlossen werden.

² E. Mayer, Mh. Chem. **101**, 834 (1970).

Massenspektrum von I

Das Massenspektrum von I gestattete auf einfache Weise die Identifizierung der bei der therm. Zersetzung entstehenden flüchtigen Produkte. Neben den kondensierbaren und IR-spektroskopisch nachgewiesenen Substanzen CO_2 , $(\text{CN})_2$ und NCNCO wurden vor allem N_2 und CO eindeutig identifiziert; ferner wurden auch die instabilen Bruchstücke CN^+ , CN_2^+ und NCO^+ aufgefunden. Auffallend ist die Zunahme des Massenpeaks von NCNCO^+ ($m/e = 68$) mit steigender Zersetzungstemperatur. Er ist bei 500°C der stärkste Peak und mehr als $2\frac{1}{2}$ mal so intensiv wie bei 350°C .

Diskussion

Der Verlauf der thermogravimetrischen Zersetzungskurve sowie die Zersetzungsprodukte von I deuten auf einen im Vergleich zur Thermolyse von AgCN , bei der nur Dicyan entsteht, viel komplizierteren Reaktionsablauf hin und lassen die Formulierung von Reaktionsgleichungen nicht sinnvoll erscheinen.

Die Bildung von $\text{N}\equiv\text{C}-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ sowie das im Massenspektrum auftretende Ion $\text{N}=\text{C}=\text{O}^+$ zeigen jedoch, daß es zum Teil tatsächlich zu einer Spaltung von I nach $\text{Ag}-\text{N}=\text{C}=\text{O} \xrightarrow{\Delta} \text{Ag}\cdot + \cdot\text{N}=\text{C}=\text{O}$ kommen dürfte.

Die erst oberhalb 335°C einsetzende und stark exotherme Reaktion bevorzugt jedoch die Entstehung thermisch stabilerer Reaktionsprodukte, als es die eingangs erwähnten Pseudohalogene sein dürften. So entsteht Cyanisocyanat, das eine bemerkenswerte thermische Stabilität³ zeigt, in einer Menge (1 Mol pro 10 Mol I), die die Vakuumthermolyse von I als einfache Darstellungsmethode dieser Verbindung nahelegt.

TGA: Eine Erklärung der starken Abweichung von den Ergebnissen *Duvals*¹ ist leider nicht möglich, da der genannte Autor einerseits über die Ofenatmosphäre, die auf den Zersetzungsverlauf einen großen Einfluß hat (Abb. 1), keine Angaben macht und andererseits die Herkunft des von ihm untersuchten Silbercyanates ungewiß ist; in der von *Duval* zitierten, die Darstellungsmethode des von ihm untersuchten Präparates betreffenden Arbeit⁴ wird die Verbindung AgNCO überhaupt nicht erwähnt.

DTA und Röntgenanalyse

Die bisher noch nicht beschriebene reversible Umwandlung in eine Hochtemperaturmodifikation konnte auf Grund des Röntgen- und *DTA*-Befundes eindeutig bewiesen werden.

³ E. Mayer, Mh. Chem. **101**, 846 (1970).

⁴ H. E. Stagg, Analyst **71**, 557 (1946).

Die aus den Röntgenspektren abgeleitete nicht einheitliche Zusammensetzung der bei Zimmertemperatur stabilen Modifikation bezieht sich nur auf das aus NH_3 -Lösung ausgefällte Produkt (siehe exper. Teil), da z. B. aus *DMF* umkristallisiertes I ein zum Teil verändertes Röntgendiagramm zeigte, während das IR-Spektrum mit dem aus NH_3 -Lösung erhaltenen ident war. Interessanterweise sind auch in der Literatur bezüglich der Struktur von I zum Teil unterschiedliche Ergebnisse zu finden. So wird I sowohl eine rhombische⁵ als auch monokline^{6, 7} Struktur zugeordnet. Außerdem stimmt das von uns erhaltene Röntgenpulverdiagramm nicht mit dem Diagramm der ASTM-Kartei⁸ überein.

Inwieweit diese Diskrepanzen mit der gleichzeitigen Existenz zweier oder mehrerer bei Zimmertemperatur beständiger Modifikationen von I, die vielleicht je nach den Darstellungsbedingungen in verschiedenen Konzentrationen vorliegen, zusammenhängen, bedarf noch einer Klärung.

Herrn Doz. Dr. *E. Schnell* danke ich für die Aufnahme und Diskussion der Röntgendiagramme.

Experimenteller Teil

Die *TGA*- und *DTA*-Messungen wurden mit der Thermowaage 409 und der Differential-Thermoanalyse-Apparatur 404 der Firma Netzsch durchgeführt. Die Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer CH-7 der Firma Varian, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-457-Gerät aufgenommen.

Darstellung und Reinigung von Silbercyanat (I)

Das durch Zusammengießen von äquimolaren wäßr. KNCO - und AgNO_3 -Lösungen ausgefällte I wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, in NH_3 -Lösung aufgelöst und nach Abfiltrieren von Unlöslichem durch Neutralisation mit verd. HNO_3 wieder ausgefällt.

Das auf diese Weise erhaltene I ist frei von Silbercarbonat, das, wie getrennte Versuche zeigten, zwar in wäßr. NH_3 löslich ist, jedoch unter diesen Bedingungen nicht mehr ausfällt. Hierauf wurde noch einmal in wäßr. NH_3 gelöst, ggf. filtriert und I durch Abpumpen von NH_3 im Rotavapor (Komplexacidolyse) bei 25–30° C (Badtemp.) in kristalliner Form ausgefällt. Bei zu tiefen Temperaturen (< 20° C) kann auch die Additionsverbindung $\text{AgNCO} \cdot \text{NH}_3$ ausfallen. Die Analyse (Ag, durch Glühen) zeigte eine Reinheit von 99,9% an.

⁵ *T. C. Waddington*, J. Chem. Soc. **1959**, 2499.

⁶ *L. Capella* und *M. L. Royer*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **249**, 722 (1959).

⁷ *D. Britton* und *J. D. Dunitz*, Acta Cryst. **18**, 424 (1965).

⁸ ASTM-Kartei, American Soc. for Testing and Materials, Philadelphia 1964.

Vakuumthermolyse und Isolierung von Cyanisocyanat

4 g I (21,7 mMol) wurden in einer Vakuumfalle mit einer etwa 3 cm hohen fest gepackten Glaswollschicht bedeckt und im Vak. über Nacht bei 180° C ausgeheizt (schwache Dunkelfärbung von I). Hierauf wurde auf 360° C gesteigert, wobei I unter Schwarzfärbung und Gasentwicklung zu schmelzen beginnt. Die immer heftiger werdende Reaktion führte schließlich zu einem Aufgähnen der Masse. Der Glaswollepfropfen, der ein Mitreißen von festem Material verhindern soll, wurde dabei einige Zentimeter hoch gehoben.

Durch Überführen der in einer angeschlossenen Vakuumfalle im dynamischen Vak. bei -196° C auskondensierten Reaktionsprodukte in eine auf -95° C (Acetonschmelze) gekühlten Falle wurden CO₂ und (CN)₂ abgetrennt und reines Cyanisocyanat erhalten. (IR-Spektrum mitgeteilt in Lit. ²); Ausb. (gewogen nach erfolgter Polymerisation): 0,14 g (2,06 mMol).

DTA: Die Messung wurde unter N₂-Spülung durchgeführt, als aktive Vergleichssubstanz diente AgNO₃, das eine Simultaneichung gestattete. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 2,5° C/Min. lag der Effektbeginn bei 115° C, das peak-Maximum bei 125° C. Auf Grund des gemessenen peak-Maximums von AgNO₃ bei 165° C und der bekannten Umwandlungstemp. (160° C) kann die tatsächliche Umwandlungs-(Gleichgewichts-)temperatur von I mit 120 ± 2° C angenommen werden.

IR-Spektrum (Nujolsuspension, 4000—250 cm⁻¹): 3460 vw, 3398 Sch, 2180 vs (b), 1337 vw, 720 w, 649 s, 592 vs, 376 s.

Da I (suspendiert in Nujol!) mit KBr reagiert (AgNCO + KBr → AgBr + KNCO), wurden im Bereich 4000—400 cm⁻¹ AgCl-Scheiben und von 400—250 cm⁻¹ Polyäthylenscheiben als Träger der Nujolsuspension verwendet. Die beobachteten IR-Banden differieren von den bereits publizierten⁵ und zugeordneten Banden (Grundsicherungen der NCO-Gruppe, Aufnahmebereich 4000—400 cm⁻¹) um 13—35 cm⁻¹.

Für die neu aufgefundene Bande bei 376 cm⁻¹ wird die Zuordnung ν(AgN) vorgeschlagen.

Röntgenanalyse

Da ein Hochtemperaturzusatz zum Diffraktometer nicht zur Verfügung stand, wurde zur Aufnahme der Hochtemperaturmodifikation von I das Pulverpräparat von rückwärts mit einer darauf fokussierten Niedervoltlampe angestrahlt, wobei durch ein dünnes geschwärztes Kupferblech die Lichteinwirkung abgeschirmt wurde. Mit Hilfe von HgJ₂ (Umwandlung rot → gelb bei 127° C) konnte eine Temp., die über dem Umwandlungspunkt von I liegt, sichergestellt werden. 2 θ° (CuKα-Strahlung, Glasträger 11 mm).

20° C: 16,0, 25,7, 27,7, 30,2^a, 30,9^b, 32,2, —, 38,4, 41,7, 43,3.
> 120° C: 15,0, —, 28,1, 29,9^a, 30,6^b, 32,0, 33,5, —, 42,1, 43,4.

Die untereinander angeordneten Winkelangaben entsprechen denselben Reflexen, wobei die gegen kleinere Winkel hin zunehmenden Abweichungen auf Veränderungen der Geometrie beim Anwärmen zurückzuführen sind.

^a Intensität bei > 120° C stärker.

^b Intensität bei > 120° C schwächer.