

ÜBER DAS VERHALTEN DES WASSERFREIEN BIURETS BEI HOHEN DRÜCKEN UND ÜBER SEINEN KRISTALLDIMORPHISMUS

G. OSTROGOVICH, R. CIPĂU und Z. GROPSIANU

Laboratorium für Organische Chemie und Laboratorium für chemische Verfahrenstechnik und Gerätebau
Technische Hochschule Timișoara str. 30 Decembrie 2

(Received in Germany 24 February 1969; Received in the UK for publication 3 March 1969)

Zusammenfassung—Untersuchungen über das Verhalten des wasserfreien Biurets bei hohen Drücken (~52,000 at) und erneute Prüfung der Röntgenspektren gestatteten eine vollständige Erläuterung des Kristalldimorphismus. Die β -Form hat sich als stabil bei tieferen Temperaturen und hohen Drücken erwiesen, während die α -Form unter solchen Bedingungen instabil ist, und erst bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt und bei atmosphärischem Druck beständig wird.

Folglich ist der Dimorphismus ein enantiotroper $\alpha \rightleftharpoons \beta$, jedoch ohne exakte Umwandlungstemperatur, mit kontinuierlichem Übergang einer Form in die andere, in Abhängigkeit von den gegebenen Bedingungen.

Abstract—The behaviour of anhydrous biuret under high pressures and the analysis of Roentgen spectra has clarified completely its crystalline dimorphism.

The β -form is stable at lower temperatures and high pressures, while the α -form, unstable under these conditions, becomes stable at temperatures in proximity of the m.p. at atmospheric pressure.

The dimorphism is enantiotropic, $\alpha \rightleftharpoons \beta$, without a fixed point of transformation, but with a continuous passage of one form to the other, depending on temperature and pressure.

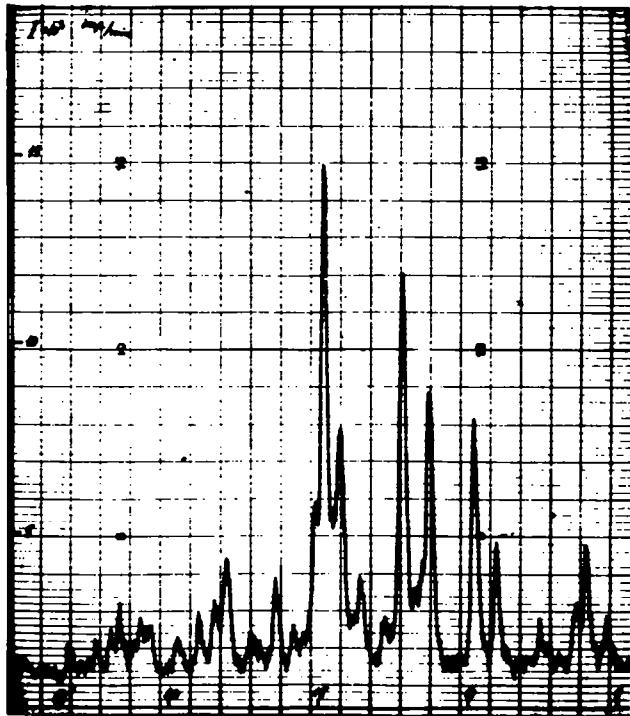
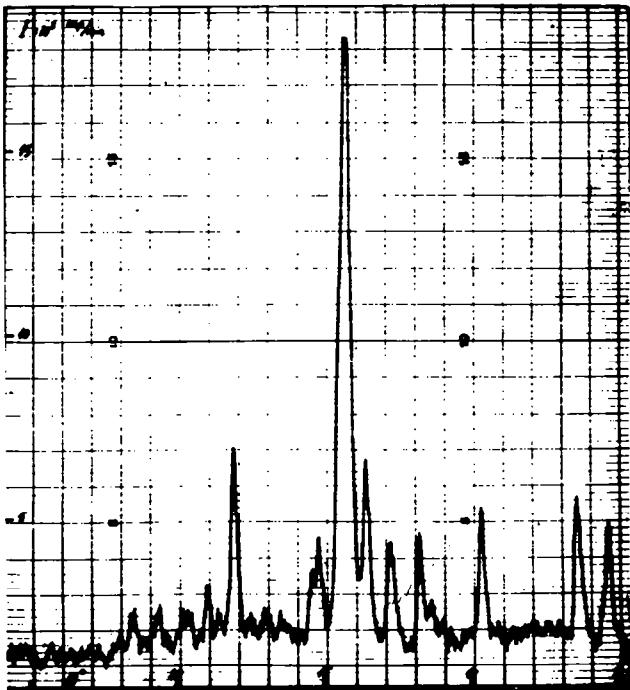
IN VORHERGEHENDEN Arbeiten^{1,2} wurde an Hand von Ultrarotspektren nachgewiesen, dass das wasserfreie Biuret einen Kristalldimorphismus aufweist, und zwar wurde eine stabile α -Modifikation, die bei Kristallisation aus EtOH entsteht, sowie eine metastabile β -Modifikation, die durch Entwässerung des Hydrates $C_2H_5O_2N_3 \cdot \frac{4}{3}H_2O$ über H_2SO_4 bei 20 Torr und Zimmertemperatur entsteht, erfasst.

Da man bei dieser Gelegenheit nur die bei Erwärmung stattfindende Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ nachweisen konnte, wurden die Untersuchungen mit dem Zweck wiederaufgenommen, den Einfluss des Druckes auf die beiden Modifikationen zu verfolgen und sie an Hand von Röntgenspektren genauer zu charakterisieren.

Diskussion der Messergebnisse

1. *Auswertung der Röntgen- und Ultrarotspektren.* Die Ultrarotspektren der beiden wasserfreien Modifikationen α und β weisen geringfügige Unterschiede auf, was den Schluss rechtfertigt, dass es sich in beiden Fällen um den gleichen Gittertypus handelt; die Schmelzpunkte der beiden Modifikationen liegen ebenfalls nahe beieinander (α : 198.5–199.5°; β 201.5–202.5°).

In der vorhergehenden Arbeit¹ wurden die Röntgenspektren des Hydrats und die der beiden wasserfreien Modifikationen des Biurets mit einem Spektrographen TUR-M 60 bestimmt, wobei die Bandenintensitäten visuell abgeschätzt wurden. Da diese Arbeitsweise keine quantitative Auswertung zuließ, wurden in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen wieder aufgenommen, u. zw. mit einem Spektrographen TUR-M 61, der mit einem Geiger-Müller Zählrohr versehen war und eine

ABB. 1 Röntgenspektren der α -Modifikation des wasserfreien BiuretsABB. 2 Röntgenspektren der β -Modifikation des wasserfreien Biurets

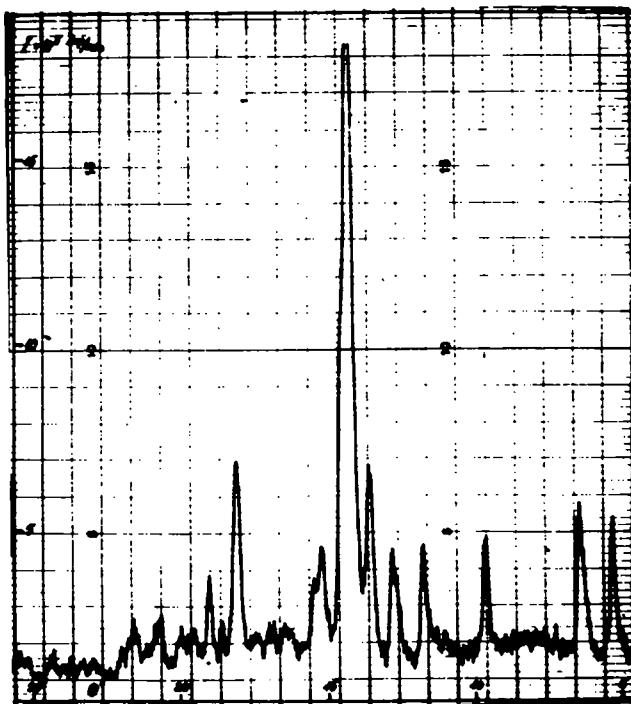


ABB. 3 Röntgenspektrum des Hydrats

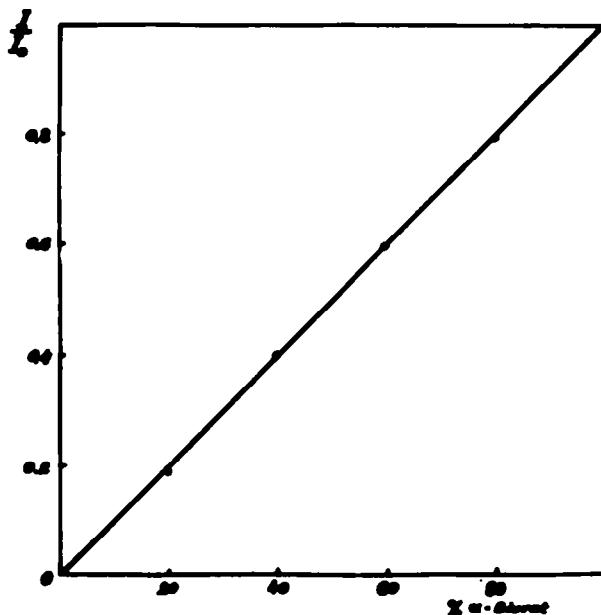


ABB. 4 Dosierungs-Eichkurve der α -Modifikation im Gemisch der beiden Formen des wasserfreien Biurets

genaue Bestimmung der Bandenintensitäten sowie der Feinstruktur gestattete. Die neu erhaltenen Spektren der wasserfreien Modifikationen α und β und dasjenige des Hydrats sind in Abb. 1, 2 und 3 wiedergegeben. In Tabelle 1 sind die Netzebenenabstände der entsprechenden Reflexionen enthalten.

TABELLE 1. NETZEBEHENENABSTÄNDE (d , IN Å) UND REFLEXIONINTENSITÄTEN

Wasserfreies Biuret α -Form			Wasserfreies Biuret β -Form			Biuret mit Kristallwasser $C_2H_5O_2N \cdot \frac{4}{3} H_2O$		
	d	I		d	I		d	I
1	8.837	11	8.926	20	8.926	20		
2	7.755	25	7.318	22	7.320	23		
3	7.320	14	7.792	17	4.792	17		
4	6.103	11	3.880	16	3.883	16		
5	5.092	25	3.564	16	3.567	16		
6	4.667	50	3.360	27	3.360	26		
7	4.036	56	3.208	100	3.208	100		
8	3.750	79	3.021	16	3.021	17		
9	3.578	11	2.972	12	2.972	12		
10	3.370	20	2.540	28	2.540	28		
11	3.217	58	2.418	12	2.418	11		
12	3.097	100	2.234	7	2.234	7		
13	3.055	33	2.137	7	2.137	7		
14	2.794	18						
15	2.544	22						
16	2.492	14						
17	2.421	11						
18	2.199	11						
19	2.125	14						

Aus diesen Daten ist in erster Reihe ersichtlich, dass das wasserfreie β -Biuret und das Hydrat die gleiche Gitterstruktur besitzen. Folglich reiht sich die β -Modifikation auch in die Raumgruppe $P2_1/c$ der monoklinen Symmetrieklasse ein, der, wie bereits bekannt,³ auch das Hydrat angehört.

Somit wird die Schlussfolgerung bestätigt, dass bei Zimmertemperatur das Ausscheiden der Wassermoleküle aus den Tunnels des Kristallgitters des Hydrats dieses intakt lässt und nur eine geringfügige Veränderung der Ultrarotspektren nach sich zieht, die dem Verschwinden der mit Protonbrückenbindung im Inneren des

Tunnels an die Gruppen $\text{C}=\text{O}$ angelagerten Wassermoleküle entspricht.

Hingegen wurde unsere Meinung,¹ dass die $(\beta \rightarrow \alpha)$ -Umwandlung nur eine leichte Schrumpfung bewirke, ohne Änderung der Molekulanordnung und der Gittersymmetrie, nicht bestätigt. Aus dem Vergleich von Abb. 1 mit den Abb. 2 und 3 geht klar hervor, dass sich die Netzstruktur der α -Modifikation von der der β -Modifikation und der des Hydrats deutlich unterscheidet. Die α -Modifikation gehört ihrer Struktur nach ebenfalls zur monoklinen Symmetrieklasse, besitzt jedoch die Raumgruppe A^2/a .³

Wie aus den Ultrarotspektren der beiden Modifikationen zu ersehen war,¹ führt die ($\beta \rightarrow \alpha$)-Umwandlung nicht zu einer Änderung der Molekülkonformation (cis-trans, mit einer chelatischen Protonbrückenbindung), sondern nur zu einer Umgruppierung der zwischenmolekulären Protonbrücken, die für die Anordnung des Gitters bestimmend sind.

Der ausgeprägte Unterschied zwischen den Beugungsspektren gestattet es, röntgenographische Analysen von Gemischen der beiden Modifikationen, α und β , durchzuführen. Das entsprechende Eichdiagramm ist in Abb. 4 wiedergegeben.

Das Einreihen der aufgetragenen Messwerte in eine Gerade mit einem Neigungswinkel von 45° ist im Einklang mit der Theorie, die bei polymorphen Modifikationen direkte Proportionalität der Reflexionsintensitäten mit der Konzentration vorsieht, auf Grund der Gleichheit der Absorptionskoeffizienten der beiden chemisch identischen Formen.

2. *Die Wirkung von hohen Drücken.* Schon in der vorigen Arbeit¹ haben wir an Hand der geringen Unterschiede zwischen den Schmelzpunkten der beiden Modifikationen des wasserfreien Biurets nachgewiesen, dass ihre Gitterenergien sehr nahe aneinander liegen. Da jedoch der Schmelzpunkt der β -Modifikation der höhere ist, blieben wir im Unklaren über die Möglichkeit, den metastabilen Charakter der β -Form genauer zu erläutern.

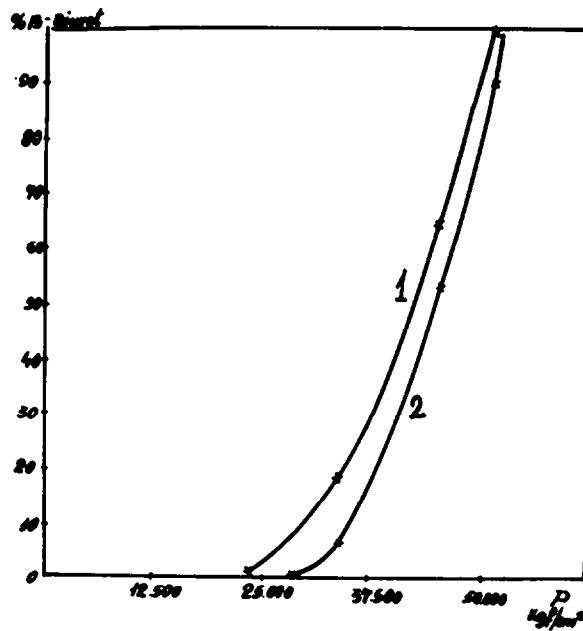


ABB. 5 Umwandlungskurve der α -Form in β bei hohen Drücken.
Kurve 1: Bleikammer. Kurve 2: Stearitkammer.

An dieser Stelle erschien es uns als besonders interessant, das Verhalten der beiden Modifikationen bei hohen Drücken zu untersuchen. Die Arbeiten führten zum Ergebnis, dass die Einwirkung von Druck einen Effekt hat, der dem Einfluss der Temperaturerhöhung entgegenwirkt.

Die Röntgen- und Ultrarotspektren einiger Proben, die einem angewandten Höchstdruck von 83,000 at (52,000 at Realdruck) unterworfen waren, zeigten, dass sowohl das β -Biuret als auch das Hydrat unempfindlich gegen Druck sind, während das α -Biuret sich in β -Biuret umwandelt.

An Hand der röntgenographischen Eichkurve wurde der Umwandlungsgrad der Modifikation α in β in Abhängigkeit vom Druck bestimmt. Abb. 5 enthält die Umwandlungskurven $\alpha \rightarrow \beta$ in Abhängigkeit vom Druck, bei einem Anwachsen des letzteren mit einer Geschwindigkeit von 2750 at/min in hydrostatischem Medium in einer Bleikammer (Kurve 1) und in einer Steatit-Druckkammer (Kurve 2). Das Auseinanderlaufen der beiden Kurven ist von einem Druckgradienten bedingt, der durch ungleichmässige Übertragung des Drucks entlang der Steatit-Zelle entsteht.

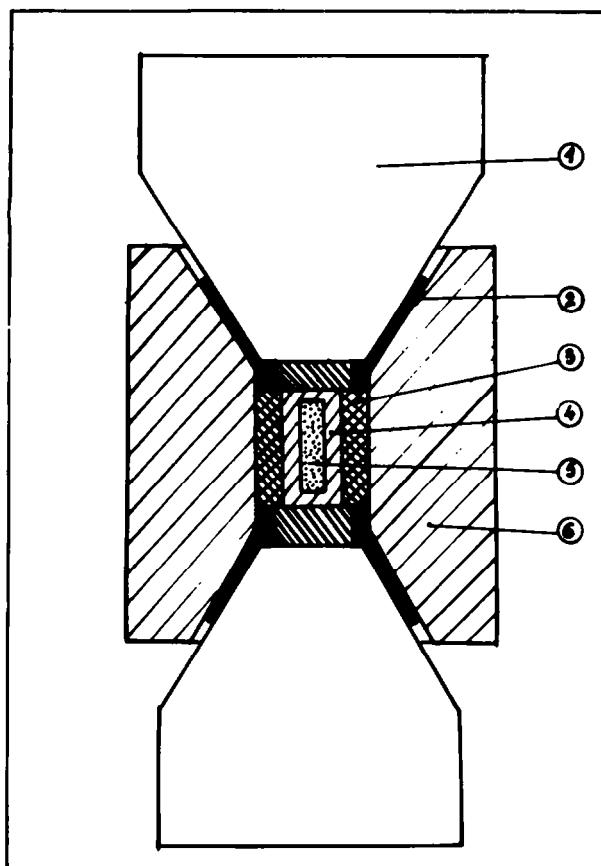


ABB. 6 Hochdruckkammer

1. Stahlk'len;
2. Verschlussdichtungen aus Steatit;
3. Zylinder aus Blei oder Steatit;
4. Bleikammer;
5. Probe;
6. Stahlzylinder.

Wie ersichtlich, ist die vom Druck bestimmte Umwandlung bei Zimmertemperatur nicht umkehrbar und wird nicht von einem genauen Umwandlungspunkt gekennzeichnet, ähnlich wie das Verhalten bei Erwärmung.

Es lässt sich daher schlussfolgern, dass das β -Biuret keine metastabile Form ist, sondern eine bei Zimmertemperatur stabile Modifikation, ebenso wie die α -Modifikation bei höherer Temperatur stabil ist.

Die Beziehung zwischen den beiden Formen ist folglich keine monotrope $\beta \rightarrow \alpha$, sondern eine enantiotrope, nach dem Schema



Die Anomalie der Schmelzpunkte ist daher nur eine scheinbare, da die β -Modifikation ein kleineres Molekülvolumen besitzt und somit normalerweise einen etwas höheren Schmelzpunkt.

Das Fehlen einer genauen Umwandlungstemperatur, bzw. die kontinuierliche Umwandlung nach beiden Richtungen charakterisiert diesen enantiotropen Dimorphismus als einen Fall, der einem in der Literatur beschriebenen äußerst ähnlich ist. Es handelt sich dabei um das Alkan $n\text{-C}_{34}\text{H}_{70}$, dessen rhombische Modifikation sich unter Einwirkung von Druck in eine trikline umwandelt, während das Ansteigen der Temperatur (bei Normaldruck) den umgekehrten Vorgang zur Folge hat.⁴

Solche Fälle sind ziemlich selten, da bekanntlich die enantiotropen polymorphen Umwandlungen durch einen genauen Umwandlungspunkt gekennzeichnet sind, sowohl beim Erwärmen, als auch beim Zusammenpressen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die röntgenographischen Messungen wurden nach dem Bragg-Bretano Verfahren, auf einen Diffraktometer der Type TUR-M 61 mit Geiger-Müller Zählrohr durchgeführt. Es wurde die Cu K_α -Strahlung verwendet.

Bei der Konstruktion der Dosierungs-Eichkurve bezog man sich auf die Reflexion $d = 3,09 \text{ \AA}$ der α -Modifikation. Die Intensitätsmessungen wurden an vier Gemischen vorgenommen, die jeweils 20, 40, 60, 80 Gew. % der α -Modifikation enthielten. Die Werte wurden auf die Intensität derselben Reflexion des reinen α -Biurets bezogen.

Die Einwirkung des Drucks auf die dimorphen Formen wurde mit Hilfe einer zylindrischen Druckkammer ($\phi_{\text{ext}} = 20 \text{ mm}$) bewertet, deren Bau in Abb. 6 schematisch dargestellt ist.

Zur Erzeugung des Drucks verwendete man das System von Stahlkolben einer hydraulischen Presse, wobei nach einer in der Literatur beschriebenen⁵ Arbeitsweise vorgegangen wurde. Die Messungen wurden im Bereich 38,000–83,000 at angewandter Druck (23,000–52,000 at Realdruck) durchgeführt. Der Realdruck im System wurde an Hand der Eichtransition von metallischen Wismut bestimmt.⁶

LITERATUR

- 1 G. Ostrogovich und R. Bacaloglu, *Omagiu Acad. Prof. Raluca Ripan Ed. Acad. RSR*, 413 (1966).
- 2 R. Bacaloglu, E. Catalina und G. Ostrogovich, *Spectrochim Acta* **23A**, 1571 (1967)
- 3 E. W. Hughes, H. L. Yakel und H. C. Freeman, *Acta Cryst.* **14**, 345 (1961)
- 4 C. A. Swenson, *Physics at high pressure*, p. 358. Izd. Inostran. Lit. Moscva (1963).
- 5 R. H. Wentorf, *Modern very high pressure techniques*. Butterworths, London (1962).
- 6 F. P. Bundy, *Phys. Rev.* **110**, 314 (1958).