

Journal of Organometallic Chemistry 124 (1977) 37–47
 © Elsevier Sequoia S A , Lausanne — Printed in The Netherlands

MASSENSPEKTROMETRISCHE-, DTA- UND TG-UNTERSUCHUNGEN AN EISENCARBONYLCHALKOGENIDEN $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{X}_2$ (X = S, Se) UND $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}'_2$ (X' = S, Se, Te)

M K CHAUDHURI * A HAAS * M ROSENBERG **, M VELICESCU *** und N
 WELCMAN *

Ruhr Universität Bochum Postfach 2148 4630 Bochum (B R D)

(Eingegangen den 18 Juni 1976)

Summary

Mass spectra of $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$ (X = S, Se, Te) and $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{X}'_2$ (X' = S, Se) are recorded and their fragmentation pattern given. The thermal decarbonylation has been studied using DTA/TG methods in the temperature range 25–600°C. The results are compared with those obtained from mass-spectroscopic studies. X-ray and magnetic measurements have been carried out on the residues obtained in the decarbonylation process.

Zusammenfassung

Massenspektren von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$ (X = S, Se, Te) und $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{X}'_2$ (X' = S, Se) wurden aufgenommen und ihre Fragmentierungsmuster angegeben. Die thermische Decarbonylierung wurde mittels der DTA/TG-Methoden im Temperaturbereich von 25 bis 600°C untersucht. Die Ergebnisse werden mit denen der massenspektroskopischen Untersuchungen verglichen. Röntgenographische und magnetische Messungen wurden an den Produkten des Decarbonylierungsprozesses durchgeführt.

Einleitung

Massenspektroskopische Untersuchungen an $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_8\text{L}$ (L = CO, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, CH_3CN) haben gezeigt, dass in allen drei Verbindungen zunächst L und dann die CO-Liganden nacheinander abgespalten werden. Als stabilstes Bruchstück tritt jeweils Fe_3S_2^+ auf [2,3]. Ganz analog verläuft auch die Fragmentierung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{E}_2$ (E = S, Se) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{E}'_2$ (E' = S, Se, Te). Auch hier tritt jeweils

* Lehrstuhl für Anorganische Chemie II.

** Institut für Experimentalphysik.

*** Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik.

Fe_2E_2^+ bzw. $\text{Fe}_3\text{E}_2^{++}$ als "Basispeak" auf Durch vorsichtigen, gezielten, thermischen Abbau der Eisencarbonylchalkogenide sollte versucht werden, die im Metall-Chalkogen-Phasendiagramm nicht auftretenden neuen Phasen der Zusammensetzung Fe_3X_2 zu synthetisieren und zu charakterisieren. Metall-Chalkogenid-Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M}_3\text{X}_2'$ sind nur in den Phasendiagrammen Ni-S, Ni-Se entdeckt worden [4,5] mit vermutlich rhomboedrischer Struktur [5].

Experimenteller Teil

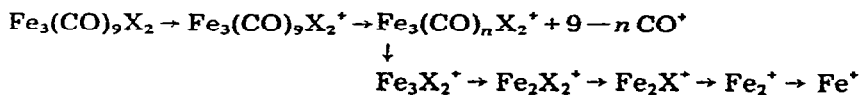
Die Synthese der Eisencarbonylchalkogenide $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{E}_2$ [1] (E = S, Se) und $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$ (X = S [2], Se [1], Te [1]) erfolgt nach literaturbekannten Verfahren

Massenspektroskopische Untersuchungen sind mit einem Varian MAT-CH 5-Spektrometer bei einer Energie von 70 eV und einem Emissionsstrom von 100 μA durchgeführt worden. Die thermischen Zersetzungsprozesse sind mit einer kombinierten DTA/TG-Anlage (Linseis-L 81) in einer Argon Atmosphäre bei 760 Torr vorgenommen worden. Im Temperaturbereich 20 bis 1000°C werden 10 bis 50 mg der Ausgangsverbindungen in einem Platintiegel mit einer Geschwindigkeit von 2 bis 20°C/Minute aufgeheizt. Als Vergleichsmaterial dient für die DTA-Messungen Al_2O_3 . Die relativen Amplituden der DTA-Maxima sind mit einem PtRh-Pt Thermoelement gemessen und für ein Mol der Substanz in den Abbildungen eingetragen. Die festen Pyrolyseendprodukte werden durch Röntgenaufnahmen in der Guinier-Technik (Fabrikat Enraf Nonius) mit Co-K_α -Strahlen charakterisiert bzw. identifiziert.

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität ist mit einer Bruker-Faraday Waage ermittelt worden.

Massenspektren

Die Massenspektren der Verbindungen $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$ (X = S, Se, Te) zeigen ein sehr einheitliches Fragmentierungsschema. In allen Spektren tritt primär der Molekülpeak auf, gefolgt von 9 Signalen ähnlicher Intensität, die durch den sukzessiven Abbau von CO-Gruppen hervorgerufen werden. Alle drei Moleküle zeigen dann als intensivsten Peak Fe_3X_2^+ , das dann unter Fe-Abspaltung in Fe_2X_2^+ übergeht, so dass aufgrund der in Tabelle 1 angegebenen Bruchstücke nachfolgendes Abbauschema angegeben werden kann



Für X = S, Se wird dieses Fragmentierungsschema vollständig durch das Auftreten von metastabilen Peaks gestützt. Im Falle von X = Te ist das gemessene Spektrum weniger intensiv und es werden nur vier metastabile Peaks beobachtet. In Tabelle 2 sind die metastabilen Übergänge für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$ (X = S, Se, Te) angegeben.

Natürliches Eisen bzw. Schwefel enthalten unter anderem die Isotope ^{54}Fe (5,90%), ^{56}Fe (91,91%) bzw. ^{32}S (95,0%), ^{34}S (4,2%). Diese treten im Massen-

TABELLE 1

MASSENSPEKTREN VON $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$

Zuordnung	X = S				X = Se		X = Te	
	m/e	Intensität (%)	$[M-2]/[M]$	$[M+2]/[M]$	m/e	Intensität (%)	m/e	Intensität (%)
$\text{Fe}_3\text{X}_2(\text{CO})_9^+$	484	3 80	0 18	0 118	578	10 1	676	15 8
$\text{Fe}_3\text{X}_2(\text{CO})_8^+$	456	28 0/24 0	0 19	0 117	550	34 4	648	22 2
$\text{Fe}_3\text{X}_2(\text{CO})_7^+$	428	21 2	0 19	0 114	522	22 0	620	22 0
$\text{Fe}_3\text{X}_2(\text{CO})_6^+$	400	12 0	0 18	0 118	494	11 4	592	7 0
$\text{Fe}_3\text{X}_2(\text{CO})_5^+$	372	12 3	0 19	0 114	—	—	564	6 6
$\text{Fe}_3\text{X}_2(\text{CO})_4^+$	344	11 6	0 19	0 108	438	16 4	536	22 3
$\text{Fe}_3\text{X}_2(\text{CO})_3^+$	316	46 7	0 19	0 109	410	48 2	508	29 0
$\text{Fe}_3\text{X}_2(\text{CO})_2^+$	288	38 8	0 18	0 105	382	28 8	480	19 9
$\text{Fe}_3\text{X}_2(\text{CO})^+$	260	26 9	0 19	0 111	354	24 3	452	18 6
Fe_3X_2^+	232	100	0 19	0 098	326	100 0	424	100
Fe_3X^+	200	2 7	—	—	248	2 2	—	—
Fe_2X_2^+	176	47 7	0 13	0 092	270	46 5	368	46 4
FeX_2^+	—	—	—	—	—	—	312	4 9
Fe_2X^+	144	28 9	0 11	0 047	192	50	240	82 9
FeX^+	—	—	—	—	136	11 4	184	8 8
Fe_2^+	112	9 1	0 12	—	112	15 2	112	26 2
Fe^+	56	46 5	0 06	—	56	94 1	56	57 2
$\text{Fe}_3\text{X}_2^{++}$	116	15 7	—	—	163	11 2	212	6 6

spektrum im Intensitätsverhältnis ihrer Häufigkeit auf. Deshalb kann man aus dem Massenverhältnis $(M-2)/M$ auf die Anzahl der Fe-Atome bzw. aus $(M+2)/M$ auf die der S-Atome in einem bestimmten Bruchstück schließen, vorausgesetzt, dass keine Überlappung mit anderen Signalen gleicher Masse auftritt. Die bei $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ in Tabelle 1 angegebene Werte sind zur Ermittlung der Zusammensetzung der Bruchstücke herangezogen worden. Um den Einfluss der Pyrolyse auf die Fragmentierung abschätzen zu können, sind für X = S Massenspektren bei verschiedenen Temperaturen und Elektronenenergien aufgenommen worden. Die ermittelten Werte sind für einige charakteristische Bruchstücke in Tabelle 3

TABELLE 2

METASTABILE ÜBERGÄNGE FÜR $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Y}_2$

S (m/e) ⁺	Se (m/e) ⁺	Te (m/e) ⁺	Prozess	Abgespaltenes Neutralteilchen
429 7	523 5	—	$\text{Fe}_3\text{Y}_2(\text{CO})_9^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_8^+$	CO
401 6	495 4	—	$\text{Fe}_3\text{Y}_2(\text{CO})_8^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_7^+$	CO
373 9	467 4	—	$\text{Fe}_3\text{Y}_2(\text{CO})_7^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_6^+$	CO
345 9	439 8	—	$\text{Fe}_3\text{Y}_2(\text{CO})_6^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_5^+$	CO
318 2	411 6	—	$\text{Fe}_3\text{Y}_2(\text{CO})_5^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_4^+$	CO
290 3	383 8	—	$\text{Fe}_3\text{Y}_2(\text{CO})_4^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_3^+$	CO
262 5	356 0	—	$\text{Fe}_3\text{Y}_2(\text{CO})_3^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})_2^+$	CO
234 7	328 0	425 6	$\text{Fe}_3\text{Y}_2(\text{CO})_2^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{Se}_2(\text{CO})^+$	CO
207 0	300 2	397 8	$\text{Fe}_3\text{Y}_2(\text{CO})^+ \rightarrow \text{Fe}_3\text{Se}_2$	CO
133 5	223 6	319 3	$\text{Fe}_2\text{Y}_2^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{Se}_2$	Fe
117 8	136 5	156 5	$\text{Fe}_2\text{Y}_2^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{Se}$	Y
57 3	55 3	—	$\text{Fe}_2\text{Y}^+ \rightarrow \text{Fe}_2^+$	Y

TABELLE 3

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES MASSESPEKTRUMS VON $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$

Temp (°C)	Intensität				eV
	m/e 176	m/e 232	m/e 316	m/e 456	
21	2 (2) ^a	4 (4)	2 (2)	1 (1)	52 (70)
60	2 2	4	2	1	52
80	10	14	2 2	1	52

^a Daten in Klammern bezogen auf 70 eV

aufgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Änderung der Elektronenenergie von 70 auf 52 eV keinen Einfluss auf die relativen Intensitäten hat. Temperaturänderung bei konstanter Elektronenenergie führt jedoch zu einer Verschiebung der Intensitätsverhältnisse für die Bruchstücke Fe_3S_2^+ und Fe_2S_2^+ . Diese Änderungen werden durch einen Pyrolyseeffekt hervorgerufen. Analog durchgeführte Untersuchungen für $X = \text{Te}$ zeigen, dass hier die Pyrolyse keinen bemerkenswerten Einfluss auf die Fragmentierung ausübt. Vergleicht man das Intensitätsverhältnis $[\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{E}_2]^+/\text{Fe}_3\text{E}_2^+$, so nimmt dieses von S zum Te zu. Dies wird durch eine wachsende Stabilität von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$ in der Reihenfolge $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ erklärt. Das zunehmende Intensitätsverhältnis $[\text{Fe}_3\text{X}_2]^+ / [\text{Fe}_3\text{X}_2]^{2+}$ weist auf eine entsprechende Zunahme des dritten Ionisierungspotentials der Fe_3E_2^+ Moleküle in der Folge $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ hin.

Eine dem $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2$ ähnliche Fragmentierung erfährt auch $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{X}_2'$ während massenspektroskopischer Untersuchungen. Für $X' = \text{S}$ und Se beobachtet man den entsprechenden Molekülpeak, gefolgt von 6 weiteren Signalen, die in Abständen von je 28 Masseneinheiten aufeinander folgen. Als stärkstes Signal tritt bei m/e 176 Fe_2S_2^+ bzw. bei 272 Fe_2Se_2^+ als Basispeak auf. Der Abbau beider Moleküle wird durch nachfolgendes Fragmentierungsschema wiedergegeben

TABELLE 4

MASSENPEKTREN VON $\text{Fe}_2\text{X}(\text{CO})_6\text{X}_2$

Zuordnung	X = S			X = Se		
	m/e	Intensität (%)	$[M-2]/[M]$	$[M+2]/[M]$	m/e	Intensität (%)
$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_6^+$	344	32.4	0.12	0.111	440	56.4
$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_5^+$	316	12.6	0.10	0.079	412	20.4
$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_4^+$	288	7.2	0.13	0.097	384	18.8
$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_3^+$	260	6.2	0.13	0.096	356	16.4
$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_2^+$	232	20.1	0.11	0.099	328	32.3
$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})^+$	204	46.1	0.13	0.097	300	58.7
Fe_2X_2^+	176	100	0.12	0.098	272	100
Fe_2X^+	—	—	—	—	338	5.1
Fe_2X^+	344	36.3	0.11	0.092	440	56.3
Fe_2X^+	338	22.1	0.08	0.061	436	23.0
Fe_2^+	112	15.9	0.12	—	112	14.6
Fe^+	56	46.3	0.06	—	56	91.0

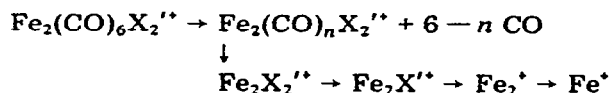
TABELLE 5
METASTABILE ÜBERGÄNGE FÜR $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{X}_2$

X = S	X = Se	Prozess	Abgespaltenes Neutralteilchen
(m/e) ⁺	(m/e) ⁺		
290 3	385 7	$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_6^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_5^+$	CO
262 5	357 8	$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_5^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_4^+$	CO
234 8	330 0	$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_4^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_3^+$	CO
207 0	302 3	$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_3^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_2^+$	CO
179 3	274 3	$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})_2^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})^+$	CO
151 9	246 7	$\text{Fe}_2\text{X}_2(\text{CO})^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{X}_2^+$	CO
117 8	135 5	$\text{Fe}_2\text{X}_2^+ \rightarrow \text{Fe}_2\text{X}^+$	X
87 1	65 3	$\text{Fe}_2\text{X}^+ \rightarrow \text{Fe}_2^+$	X
28 0	28 0	$\text{Fe}_2^+ \rightarrow \text{Fe}^+$	Fe
71 3	—	$\text{Fe}_2\text{X}_2^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	2 X

TABELLE 6
TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES MASSENSPEKTRUMS VON $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$

Temp (°C)	Intensität				
	m/e 144	m/e 176	m/e 204	m/e 344	eV
17	1 (1)	3 (3)	1 6 (1 4)	1 (1)	52 (70)
40	1	3 1	1 7	1	52
50	1	2 8	1 4	1	52

^a Daten in Klammern bezogen auf 70 eV



Die beobachteten metastabilen Übergänge stützen das aufgeführte Zerfallschema. Massenspektren und metastabile Übergänge sind in Tabelle 4 und 5 angegeben. Die Werte $(M - 2)/M$ bzw. $(M + 2)/M$ geben Hinweise auf die Anzahl der Fe- bzw. S-Atome im Bruchstück. Die in Tabelle 6 aufgeführten Messergebnisse verdeutlichen, dass ähnlich wie bei $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$ auch für $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{X}_2^+$ Pyrolyse keinen bedeutenden Einfluss unter den experimentellen Bedingungen auf die Fragmentierung ausübt.

Die massenspektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass in den untersuchten Eisencarbonylchalkogeniden die C—O-Bindung stabiler ist als die Fe—C-Bindung.

Thermische Zersetzung

Die massenspektroskopischen Ergebnisse lassen vermuten, dass die Verbindungen Fe_3E_2 (E = S, Se, Te) stabil sein konnten. Thermogravimetrische Untersuchungen sollten weitere Beweise für die Existenz von Fe_3E_2 liefern.

Aus dem Thermogramm von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ im Temperaturbereich 25—600°C, Fig. 1, ist zu erkennen, dass der Zersetzungsprozess mit einer endothermen Wär-

metonung von 105 bis 220°C verläuft und zwei Stufen in der Zersetzungsgeschwindigkeit aufweist. Nach der ermittelten Gewichtsänderung werden 7 CO bis 170°C und die restlichen 2 CO bis 230°C abgespalten. Die erste Stufe der CO-Abspaltung ist durch die endotherme Warmetönung mit einem Maximum bei 138°C und die zweite durch eine ebenfalls endotherme Warmetönung mit einem Maximum bei 213°C gekennzeichnet. Das Verhältnis zwischen den beiden Warmetönungen beträgt 3/5. Dies entspricht einem Verhältnis von 7/2 der in jeder Stufe angegebenen CO-Menge. Weitere bei 116°C und 170°C auftretende endotherme Maxima begleiten den Zersetzungsprozess. Bei 230°C ist die Decarboxylierung vollständig, wie die Gewichtsänderung von 52,20% (berechnet 52,11%) beweist. Erwärmt man weiter, so treten bei konstant bleibendem Gewicht zwei weitere reversible Maxima in der DTA-Kurve auf. Sie entstehen durch magnetische oder kristallographische Phasenumwandlungen.

Die röntgenographischen Untersuchungen der aus der DTA/TG/DTG-Anlage erhaltenen Rückstände führen zu folgenden Ergebnissen. Bis 240°C zeigen die erhaltenen Pyrolyserückstände des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ keine Röntgen-Interferenzspektren, da die Kristallite der während der Zersetzung neugebildeten Phasen Abmessungen haben, die unter dem Auflösungsvermögen der Guinier-Kamera liegen. Bei 240°C entstehen FeS und Fe, deren Röntgen-Interferenzlinien verbreitert sind. Das literaturbekannte Fe_{1-x}S mit $x = 0,12$ (Pyrrhote) bis $x = 0$ (Troilite) gibt sehr ähnliche Röntgenspektren [6]. Da innerhalb des Temperaturbereichs 230 bis 270°C eine sehr kleine Verschiebung der d -Werte und der Intensitäten auftreten, kann man annehmen, dass, je höher die Zersetzungstemperatur ist, um so grössere x in der Verbindung Fe_{1-x}S auftreten. Anhand dieser Feststellung kann man das reversible DTA-Maximum bei 315°C der magnetischen Umwandlung von Fe_{1-x}S zuordnen. Die Curie-Temperaturen für Fe_{1-x}S betragen 327°C für $x = 0,05$ und 319°C für $x = 0$ [7].

Der Fe-Nachweis wird auch durch die DTA-Analyse erbracht. Bei 777°C (Lit. 770°C [8]) tritt die Curie-Temperatur des Eisens auf. Auch der Phasenubergang

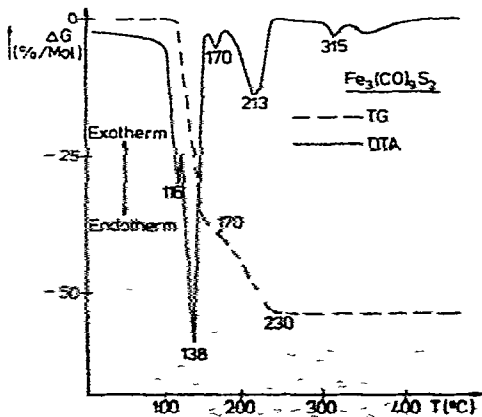


Fig. 1 Thermogramm des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$

α -Fe \rightarrow δ -Fe bei 920°C (Lit 910°C [8]) ist durch ein scharfes reversibles Maximum gekennzeichnet.

Im Zersetzungsprozess von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ ergeben sich keine Anhaltspunkte für das Auftreten von Fe_3S_2 als stabile Verbindung

Das Thermogramm von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Se}_2$ (Fig. 2) zeigt, dass die Pyrolyse dieser Verbindung einen ähnlichen Verlauf wie die des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ hat. Die stufenweise Abspaltung der CO verläuft zwischen 90 und 220°C, wobei bis 170°C 8 CO abgespalten werden. Der Zersetzungsprozess ist endotherm mit einem Maximum bei 134°C.

Die Pyrolyse von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$ (Fig. 3) ist ebenfalls endotherm mit einem Maximum bei 172°C. Die Abspaltung von CO findet nicht mehr stufenweise statt und ist bei 210°C beendet.

Die Röntgenaufnahmen der Pyrolyserückstände von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Se}_2$ bzw. $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$ zeigen, dass sich oberhalb 220 bzw. 210°C FeSe und Fe bzw. FeTe_0 , sowie beim $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$ eine unbekannt Phase bilden. Während sich bei der Zersetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Se}_2$ das Eisen als selbständige Phase von der Verbindung trennt, kann für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$ diese Beobachtung nicht gemacht werden. Auch in den DTA-Kurven fehlen für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$ die charakteristische Curie-Temperatur bei 770°C und der Phasenübergang α -Fe \rightarrow δ -Fe bei 910°C.

Wenn die Endzersetzungstemperaturen von 220 bzw. 210°C sehr genau eingehalten werden, bilden sich jeweils Phasen, die in der ASTM-Kartei [6] nicht aufgeführt sind. Lage und geschätzte Intensität der Röntgeninterferenzen dieser Phasen, deren Zusammensetzung Fe_3Se_2 bzw. Fe_3Te_2 sein konnte, sind nachfolgend aufgeführt.

Fe_3Se_2 ? 5 63 mw, 5.39 mw, 4 31 mw, 3 69 w, 3.17 mw, 3.14 mw, 3 05 m, 2 88 m, 2 71 s, 2 67 s, 2.58 vs, 2 49 vs, 2.11 mw.

Fe_3Te_2 ? 3 72 w, 3 64 vw, 3.33 m, 2 96 s, 2.89 vs, 2 53 w, 2.43 w, 2 27 w, 2 23 vw, 2 17 w, 2 095 m, 1.98 s, 1 695 m

Die *d*-Werte sind bis $4\theta = 100^\circ$ angegeben (vs = very strong, s = strong, m = medium, mw = medium weak, w = weak)

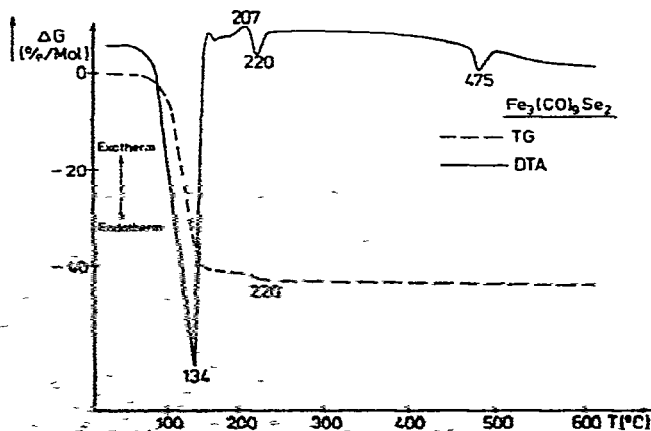
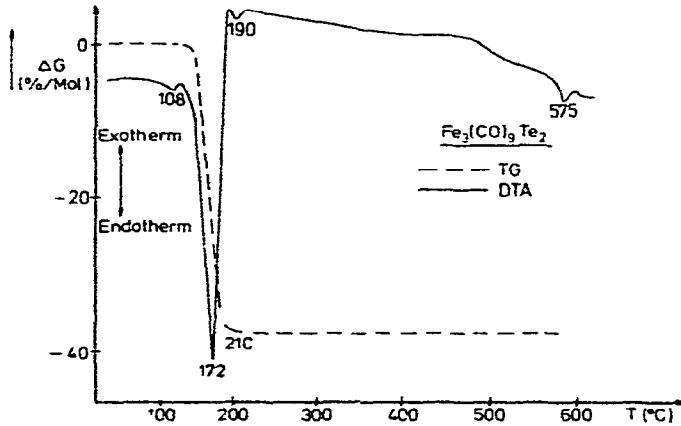
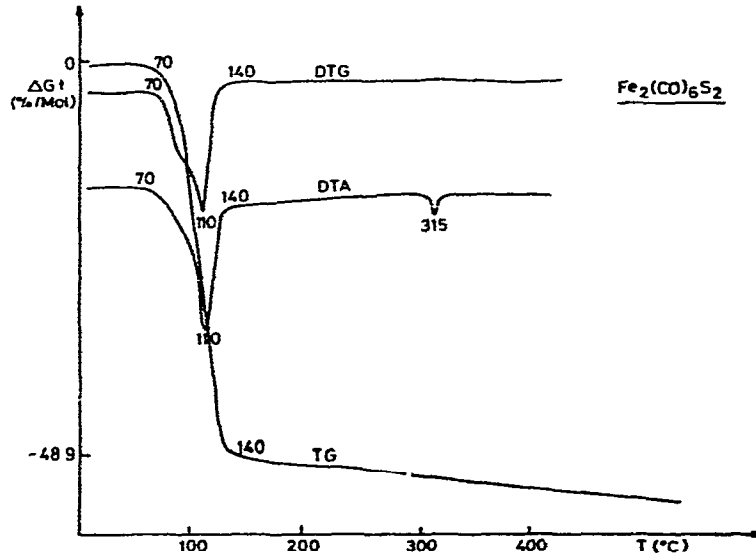


Fig. 2. Thermogramm des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Se}_2$.

Fig. 3 Thermogramm des $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{Te}_2$ Fig. 4 Thermogramm des $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$

Dem Thermogramm des $\text{Fe}_2(\text{CO})_6\text{S}_2$ (Fig. 4) im Temperaturbereich 25 bis 600°C ist zu entnehmen, dass die Abspaltung von CO von einem endothermen Maximum bei 110°C begleitet ist, und es zeigt, dass bis zu dieser Temperatur 4 CO-Reste abgespalten werden. Der bei 140°C anfallende carbonylfreie Rückstand besteht aus FeS.

Magnetische Messungen

Die bei 220°C und 210°C entstandenen Rückstände der vermutlichen Zusammensetzung $\text{Fe}_3\text{X}_2'$ ($\text{X}' = \text{Se}, \text{Te}$) sind auch thermomagnetisch untersucht worden.

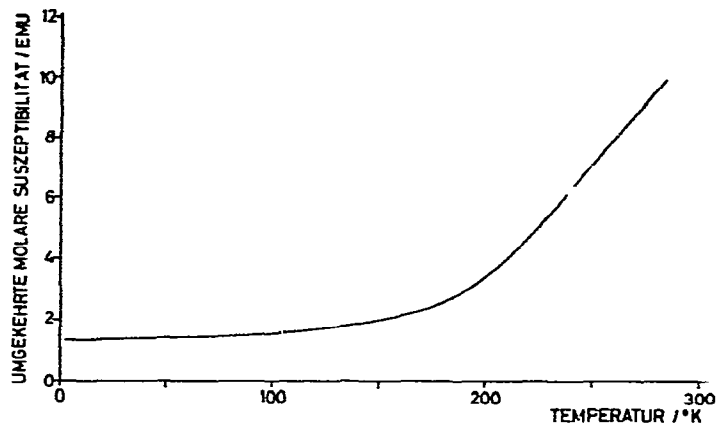


Fig. 5 Die umgekehrte molare Suszeptibilität von Fe_3Te_2 als Funktion der Temperatur

Die Temperaturabhängigkeit der umgekehrten magnetischen Suszeptibilität von Fe_3Te_2 und des magnetischen Moments pro Formeleinheit für Fe_3X_2 ($\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$) sind in den Fig. 5 und 6 dargestellt

Der Verlauf der Magnetisierung weist für das vermutete Fe_3Se_2 auf eine reine Fe-Komponente hin, die auch in dem entsprechenden Mössbauer-Spektrum [9] anwesend war. Dieses Ergebnis ist eine weitere Stütze für die Instabilität der Fe_3Se_2 -Phase und für die starke Tendenz zu einer Dissoziationsreaktion gemäss. $\text{Fe}_3\text{Se}_2 \rightarrow 2 \text{FeSe} + \text{Fe}$.

Fe_3Te_2 weist aber keine Fe-Komponente, sondern eine magnetische Umwandlungstemperatur von 163.7 K auf, die entweder ferro- oder ferrimagnetischer Art sein kann. Oberhalb dieser Curie-Temperatur erhält man im paramagnetischen Bereich eine Curie-Konstante, die einem magnetischen Moment von 9.8 M_B pro Einheitsformel entspricht. In dem magnetisch geordneten Bereich erhält man

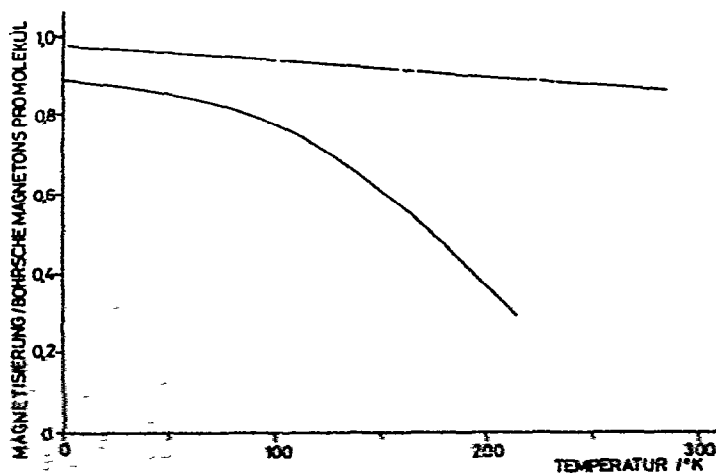


Fig. 6. Magnetisierung von Fe_3Se_2 (---) und Fe_3Te_2 (—) als Funktion der Temperatur.

bei 3,5 K ein Moment von $0,88 M_B$ pro Einheitsformel. Das geringe Moment von ungefähr $0,3 M_B$ pro Fe-Atom unterhalb der Temperatur der magnetischen Umwandlung weist auf eine schwache ferromagnetische Ordnung hin.

Das paramagnetische Moment von $3,27 M_B$ pro Fe-Atom liegt niedriger als im Fe-Metall ($4,2 M_B$) und im "nackten" Fe^{2+} -Ion ($4,90 M_B$).

Schlussfolgerung

Aus der Analyse der Intensitätsverhältnisse in den Massenspektren kann man schliessen, dass die Stärke der Fe—C-Bindung in $Fe_3(CO)_9X_2$ in der Reihenfolge $X = S < Se < Te$ zunimmt. Dieser Trend entspricht der Elektronegativitätsabnahme von S zum Te und bewirkt eine Zunahme der Kovalenz der Fe—C-Bindung in derselben Richtung.

Eine frühere Untersuchung [10] der Mössbauer-Spektren von $Fe_3(CO)_9S_2$ und $Fe_3(CO)_9Se_2$ und die jüngsten Angaben von Franke et al. [11] über die Isomerie-Verschiebung in den Mössbauer-Spektren von $Fe_3(CO)_9Te_2$, $Fe_2(CO)_6Y_2$ ($Y = S, Se$) spricht auch eindeutig für eine Verstärkung des kovalenten Anteils der Fe—C-Bindung in der Reihenfolge S, Se, Te.

Vergleicht man massenspektroskopische und DTA-Ergebnisse, so kann eine gewisse Analogie in der Decarbonylierung von $Fe_3(CO)_9X_2$ und $Fe_2(CO)_6S_2$ festgestellt werden. Die in Fig. 7 aufgetragenen relativen Intensitäten der Bruchstücke $Fe_3E_2(CO)_n^+$ ($n = 0$ bis 9) gegen n weisen einen ähnlichen Verlauf mit 3 Maxima, unabhängig von E, auf. Unter der Voraussetzung, dass dieser Verlauf die relative Stabilität der Bruchstücke wiedergibt, sollte man für $X = S$ als stabilste Eruchstücke die Ionen mit $n = 8, 7, 3$ und 2 beobachten. Die DTA-Kurven

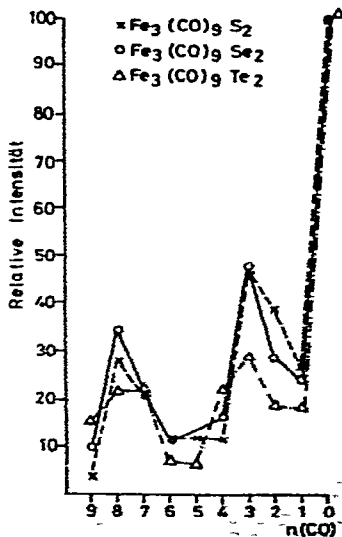


Fig. 7 Relative Intensitäten von $Fe_3E_2(CO)_n^+$ ($E = S, Se, Te$) in Abhängigkeit von n

weisen in diesem Zersetzungsbereich eine gewisse Struktur auf, die am stärksten bei $\text{Fe}_3\text{S}_2(\text{CO})_9$ ausgeprägt ist. In Fig. 1 treten 4 irreversible endotherme Maxima auf, die einen stufenförmigen Abbau beweisen. Vorausgesetzt, dass die DTA-Kurve die relative Stabilität der Zwischenprodukte wiedergibt, wäre das erste und zweite Maximum der Entfernung der CO-Gruppe 2–6 zuzuschreiben, das dritte entspricht dann der Entfernung der siebten und das vierte der beiden übrigen CO-Gruppen. Als Endprodukt der Decarbonylierung erhält man für $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ neben Fe das relative stabile FeS. In einem engen Bereich um 210 bzw. 220°C liefern $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{X}_2'$ ($\text{X}' = \text{Se}, \text{Te}$) röntgenographisch unbekannte Phasen, die vermutlich die Zusammensetzung Fe_3X_2 aufweisen.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit mit Personal- und Sachmitteln, sowie der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Forschungsstipendium. Für die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten danken wir Herrn A. Knulle.

Literatur

- 1 W. Hieber und J. Gruber *Z. Anorg. Allg. Chem.* **296** (1958) 91
- 2 M. K. Chaudhuri, A. Haas und N. Welcman *J. Organometal. Chem.* **85** (1975) 85
- 3 M. K. Chaudhuri, A. Haas und N. Welcman, *J. Organometal. Chem.* **91** (1975) 81
- 4 A. Westgren *Z. Anorg. Allg. Chem.* **239** (1938) 82
- 5 J.-E. Hiller und W. Wegener *Neues Jahrbuch der Mineralogie, Abh.* **94** (1960) 1147
- 6 *Powder Diffraction File Search Manual*, Vol. Inorganic 1973, ed. by Joint Committee on Powder Diffraction Standards and American Society for Testing and Materials (ASTM), Pennsylvania, U.S.A.
- 7 M. Schieber in P. Wohlfarth (Hrsg.), *Experimental Magnetochemistry*, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967, S. 432 und ff.
- 8 E. Kneller *Ferromagnetismus*, Springer Verlag, Berlin 1962, S. 34 und 35
- 9 A. H. Muir-Jr und H. Wiedersich *Bull. Amer. Phys. Soc.* **11** (1966) 770
- 10 M. Kalvius, W. Wiedemann, V. Zahn und P. Kienle *Bull. Amer. Phys. Soc.* **9** (1964) 634
- 11 H. Franke, M. Rosenberg, M. K. Chaudhuri, A. Haas und N. Welcman in Vorbereitung.