

DAS THERMISCHE VERHALTEN VON $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

E. J. BARAN und L. A. GENTIL

*Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentinien*

(Eingegangen am 27. Februar, 1976)

The thermal behaviour of $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ has been investigated by thermogravimetry and differential thermal analysis. The results are briefly discussed.

Unter den sogenannten "Prussiaten" des Typs $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{-n}$ ist der Komplex mit $L = \text{Dimethylsulfoxid (DMSO)}$ besonders interessant. Es handelt sich einerseits um eine der wenigen DMSO-Koordinationsverbindungen, bei denen eine Metall-Schwefel-Bindung vorliegt, andererseits um das erste Beispiel eines gemischten Cyano-DMSO-Komplexes (vgl. z.B. [1]).

Die Substanz wurde erstmalig durch Reaktion zwischen DMSO und $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]^{3-}$ in methanolischer Lösung dargestellt [2] und durch IR- [2] und Mössbauer-Spektroskopie [2, 3] charakterisiert, obwohl die genauen Bindungsverhältnisse damals nicht eindeutig erkannt worden sind. Eine endgültige Charakterisierung wurde später durch eine andere Arbeitsgruppe erzielt, die den Komplex auch noch unter etwas verschiedenen Darstellungsbedingungen gewinnen konnte [4].

Über das thermische Verhalten dieser interessanten Verbindung ist aber noch nichts bekannt, und wir haben deshalb – in Fortsetzung unserer systematischen Untersuchung der thermischen Eigenschaften von gemischten Cyanokomplexen des zweiwertigen Eisens (vgl. z.B. [5, 6]) – auch dieses näher untersucht.

Eine typische thermogravimetrische und differenzialthermoanalytische Kurve ist in Abb. 1 wiedergegeben. Die Ergebnisse der Auswertung sind in Tab. 1 zusammengestellt (als Zersetzungstemperatur wurde dabei bei den endothermen Vorgängen die sog. Spitzentemperatur und bei den exothermen Prozessen die Anfangstemperatur der Zersetzung angegeben).

Die Wasserabgabe erfolgt in einem ähnlichen Bereich wie bei anderen "Prussiaten" (vgl. [5, 7]). Auffallender ist aber die Tatsache, daß die DMSO-Abgabe

Tabelle 1

Thermische Zersetzung von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DMSO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Temperatur	Gewichts- abnahme	Zersetzungsprodukte	Wärmetönung
148°	10.5 %	$2\text{H}_2\text{O}$ (9.76 %)	endotherm
225°	20.7 %	DMSO (21.15 %)	exotherm

anscheinend mit einem exothermen Prozeß verbunden ist, obwohl bei fast allen anderen Verbindungen dieses Typs die Abgabe des Fremdliganden L endotherm verläuft [5, 7]. Lediglich bei $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{5-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ verläuft die L -Abgabe unter exothermen Umständen die aber in beiden Fällen mit der Neubildung der Na_2SO_3 - bzw. NaNO_2 -Kristallgitter zu vereinbaren ist (vgl. z.B. [6]).

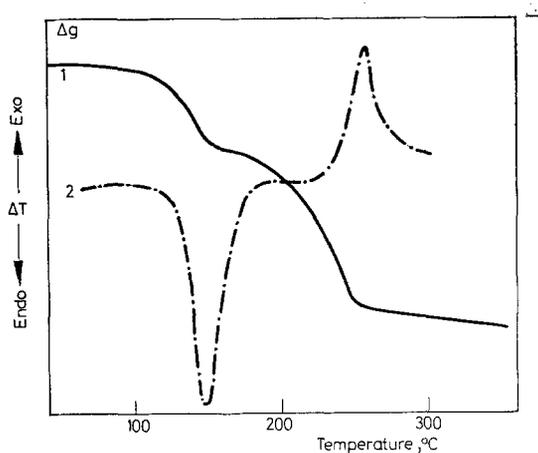


Abb. 1. TG (1) und DTA (2) Kurven von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DMSO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: TG (1), DTA (2)

Man kann also annehmen, daß auch im vorliegenden Fall die beobachtete Wärmetönung nicht mit dem primären Abspaltungsprozeß verbunden ist, sondern höchstwahrscheinlich durch eine schnell darauffolgende Zersetzung des abgespaltenen Dimethylsulfoxids hervorgerufen wird. Auch der schleppende Abfall der TG Kurve läßt auf ein solches Verhalten schließen. In dieser Hinsicht ist es interessant, zu betonen, daß DMSO bereits bei seiner Siedetemperatur (190°) unter Normaldruck eine teilweise Zersetzung erfährt [8]. Eine solche Zersetzung könnte möglicherweise unter den hier vorliegenden Bedingungen, nach der Abspaltung vom Komplex, beschleunigt werden.

Anschließend soll noch bemerkt werden, daß auch bei der thermischen Zersetzung einiger Hydrazinkomplexe ähnliche Wärmeeffekte zu beobachten sind [9]; d.h. es zeigen sich exotherme Peaks die nicht mit der Hydrazin-Abspaltung, sondern mit seiner darauffolgenden Zersetzung verbunden sind.

Eine andere mögliche Erklärung wäre, anzunehmen, daß nach der DMSO-Abgabe eine exotherme intramolekulare Reaktion stattfindet, die den primären endothermen Prozeß überkompensiert. Somit müßte man aber voraussetzen

daß sich der DMSO-Komplex völlig anders als alle früher untersuchten "Prussiate" [5, 6] verhält. Wir konnten aber an Hand der analytischen, magnetischen, röntgenographischen und spektroskopischen Untersuchungen, die wir an den festen Zersetzungsrückständen durchgeführt haben, eindeutig beweisen, daß dies nicht der Fall ist, und daß sich $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DMSO}]^{3-}$ analog verhält wie die anderen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$ -Verbindungen. Dies bedeutet, daß die thermische Zersetzung auch im vorliegenden Fall mit folgendem Reaktionsschema in Einklang gebracht werden kann (vgl. auch [5, 6]: $12\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{DMSO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 9\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 12\text{DMSO} + 24\text{H}_2\text{O}$).

Erwähnenswert ist noch, daß die IR-Spektren der festen Rückstände auch in diesem Fall und genau wie beim früher untersuchten $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]^{5-}$ [6], eine charakteristische schwache Bande bei ca. 2200 cm^{-1} zeigten, die wahrscheinlich für die weitere Zersetzung des primär gebildeten $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ spricht.

Experimenteller Teil

Herstellung der Substanz: 5.00 g $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ werden mit 80 ml Methanol aufgeschlämmt und danach 25 ml DMSO zugegeben. Nach 20stündigem Stehen im Dunkeln und bei Raumtemperatur wird der nicht umgesetzte Amminkomplex abfiltriert. Zu der reinen Lösung wird langsam Diäthyläther zugegeben, wobei der DMSO-Komplex als flockiger Niederschlag ausfällt. Nach mehreren Stunden wird dieser dann mittels einer G4-Fritte abgesaugt und mehrmals mit Äther ausgewaschen. Typische Analysenwerte: Fe = 15.3%; C = 22.8%; N = 19.3%; H = 2.8% und S = 8.7%. (Berechnet für $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}(\text{CH}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: Fe = 15.1%; C = 22.8%; N = 19.0%; H = 2.7% und S = 8.7%.)

Meßmethoden: Die thermischen Messungen wurden mit einer Apparatur der Fa. Rigaku (Model YLDG/CN 8002 L2) unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie bei den früheren Untersuchungen [5, 6]. (Maximaltemperatur: 400° ; Aufheizgeschwindigkeit: $3^\circ/\text{Min.}$; Atmosphäre: 0.1 l/Min. N_2 -Strom; Einwaage: 25–35 mg; DTA-Standard: Al_2O_3 ; Temperaturmessung: Chromel/Alumel-Thermoelement.) Die IR-Spektren der festen Rückstände wurden in KBr-Preßlingen mit einem Perkin-Elmer 457 Spektralphotometer aufgenommen, die Pulverdiagramme mit einer Apparatur der Fa. Philips (Typ PW 1010). Die magnetischen Messungen wurden mit einer selbstgebauten magnetischen Waage (nach Gouy) durchgeführt.

*

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des "Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina" durchgeführt.

Literatur

1. W. L. REYNOLDS, in „Progress in Inorganic Chemistry”, 12 (1970) 1.
2. E. J. BARAN, A. MÜLLER und N. WEINSTOCK, XIIIas. Sesiones Químicas Argentinas, Vortrag, San Luis, Argentinien, 1970.
3. U. WEIHOFEN, Z. Naturforsch., Ser. A, 27 (1972) 565.
4. H. E. TOMA, J. M. MALIN und E. GIESBRECHT, Inorg. Chem., 12 (1973) 2084.
5. L. A. GENTIL, J. A. OLABE, E. J. BARAN und P. J. AYMUNINO, J. Thermal Anal., 7 (1975) 279.
6. J. A. OLABE, L. A. GENTIL, E. J. BARAN und P. J. AYMUNINO, Monatsh. Chem., 106 (1975) 941.
7. B. MOHAI, J. Thermal Anal., 3 (1971) 403.
8. H. L. SCHLÄFER und W. SCHAFFERNICHT, Angew. Chem., 72 (1960) 618.
9. R. TSUCHIYA, M. YONEMURA, A. UEHARA und E. KYUONO, Bull. Chem. Soc., Japan, 47 (1974) 660.