

EIN BEITRAG ZUR THERMISCHEN STABILITÄT DER CLATHRATVERBINDUNGEN DER DOPPELCYANIDE IN ABHÄNGIGKEIT VON IHRER STRUKTUR

J. SKORŠEPA, E. MATEJČIKOVÁ und J. CHOMIČ

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Naturwissenschaftliche Fakultät der P. J. Šafaríks Universität, Košice, ČSSR

(Eingegangen am 24. November, 1976)

The thermal decompositions of two Hofmann's clathrate compounds and the compound $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ have been investigated by means of the derivatograph. These clathrate compounds are, as for their structure, different. Clathrate of the Hofmann's types represent the higher stability. The reasons are discussed in this paper.

Eine Gruppe von Clathratverbindungen der Doppelcyaniden bilden auch die Verbindungen des Hofmann-Typs, die man durch die allgemeine Formel $\text{M}(\text{NH}_3)_2\text{M}'(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{G}$ darstellen kann, wo M $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ entspricht, M' $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Pd}(\text{II})$, $\text{Pt}(\text{II})$ ist und G C_6H_6 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ bedeutet. Diese Gruppe der Verbindungen ist in der Fachliteratur ausführlich beschrieben [1–3].

Die Struktur dieser Hofmannschen Verbindungen ist wegen der tetragonalen Form der Kristalle charakteristisch [4] (Abb. 1.). Das Gitter von diesen Verbindungen ist aus polymerisierten Schichten der Ebenen von $\text{MM}'(\text{CN})_4$ gebildet, wo Ammoniakmolekeln in trans-Stellung zum M-Metallatom geordnet werden. Diese Anordnung sichert eine Interaktion zwischen den einzelnen polymerisierten Schichten und ermöglicht, daß sich zwischen die einzelnen Schichten die organische Komponente der Clathratverbindungen einlagern kann. Aus den Strukturen dieser Verbindungen folgt, daß zwischen den organischen und Komplexkomponenten keine Valenzinteraktion vorhanden ist. Wie es aus den Literaturdaten bekannt ist, unterscheiden sich bei Verbindungen ähnlicher Struktur die Parameter der Elementar-

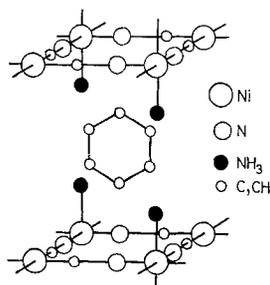


Abb. 1. Struktur von $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ [2]

zelle maximal um $\pm 0.3 \text{ \AA}$. Mehrere Autoren erklären diese Unterschiede durch Anwesenheit verschiedener Metallatome im Clathratgitter, oder durch unterschiedliche sterische Parameter der eingeschlossenen organischen Komponenten [5–7].

1973 wurde die Clathratverbindung der Gesamtformel $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ sowohl hergestellt, als auch ihre Struktur nachgewiesen. Die Kristalle dieser Verbindung gehören zum triklinischen (fast tetragonalen) System und die Elementarzelle besitzt folgende kristallographische Daten [8]:

$$a = 8.534 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$b = 8.537 \pm 0.005 \text{ \AA}$$

$$c = 14.619 \pm 0.006 \text{ \AA}$$

$$d = 90.5 \pm 0.1^\circ \quad \beta = 89.2 \pm 0.1^\circ \quad \gamma = 89.3 \pm 0.1^\circ$$

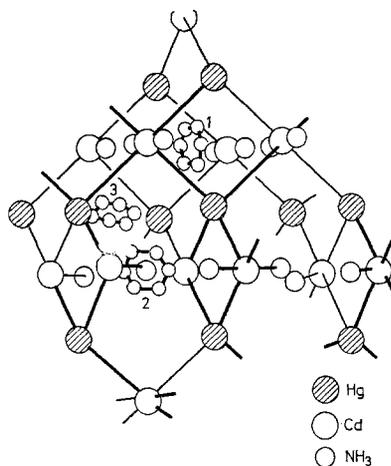


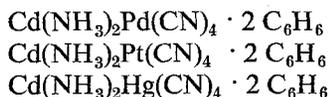
Abb. 2. Struktur von $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$. 1,2,3-Benzol Molekülen in der Struktur [8]

Aus der Struktur dieser Verbindungen folgt (Abb. 2), daß die Quecksilberatome mit Kohlenstoffatomen der Cyanogruppen tetraedrisch umgeben, die Cadmiumatome mit Stickstoffatomen oktaedrisch koordiniert sind, wobei zwei von letzteren zum koordiniert gebundenem Ammoniak gehören. Die Struktur der Clathratverbindungen des Hofmann-Typs ist durch eine quadratischplanare Koordination um M' , die ein zweidimensionales polymeres Netz bildet, gekennzeichnet. $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ kommt durch eine tetraedrische Koordination um das Quecksilber zustande, demzufolge ein dreidimensionales polymeres Netz gebildet wird. Die Einlagerung der organischen Komponente verläuft deshalb in beiden Fällen unterschiedlich.

Aufgrund der obenerwähnten Aspekte war es interessant, die thermische Zersetzung dieser nach der Struktur verschiedenen Clathratverbindungen der Doppelcyanide miteinander zu vergleichen.

Experimenteller Teil

Für die thermische Messung wurden Clathratverbindungen folgender Gesamtformeln benutzt:



Die Untersuchungen wurden mit einem MOM-Derivatograph des Typs OD-102 durchgeführt. Die Proben der Clathratverbindungen wurden mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3°/Min bis 600° erhitzt.

Resultate

Die ersten zwei Verbindungen sind bis 65° stabil (Abb. 3). Über dieser Temperatur zeigen die TG-Kurven einen Gewichtsverlust, der bis 230° beendet ist. Der Gewichtsverlust entspricht dem theoretischen Gehalt an Benzol und dem koordinierten

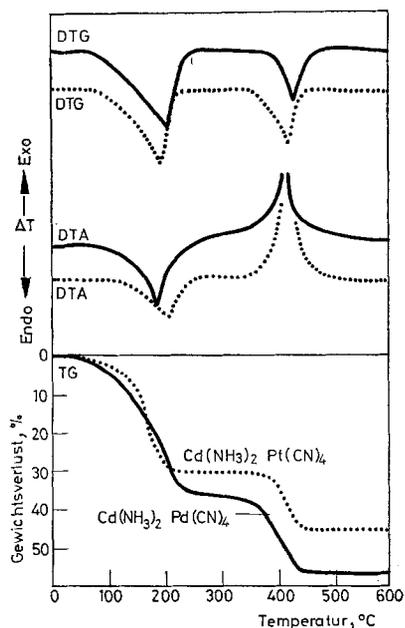


Abb. 3. TG-, DTG-, DTA-Kurven der Clathratverbindungen $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$

niert gebundenen Ammoniak. Die DTA-Kurve weist auf eine kleine endothermische Änderung. Die Verbindungen bleiben dann von 230° bis 380° unverändert. Von 380° bis 440° wird der Zersetzungsverlauf der Cyanide komplizierter. Der

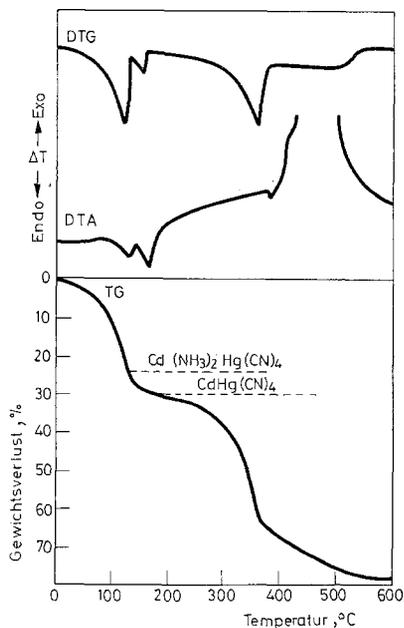


Abb. 4. TG-, DTG-, DTA-Kurven der Clathratverbindung $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$

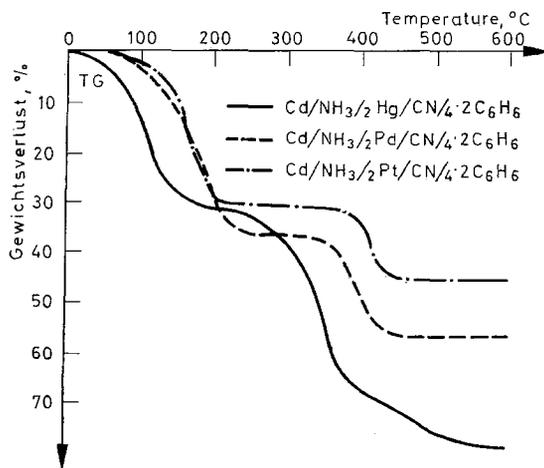


Abb. 5. TG-Kurven der Clathratverbindungen $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$, $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ und $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$

Rückstand nach Erhitzen bis 600° wurde als ein Gemisch von Cd und M', und teilweise von ihren Oxiden identifiziert.

Im Fall des $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ beginnt unter denselben experimentellen Bedingungen schon bei 25° (Abb. 4) der Gewichtsverlust, der bis 120° beendet wird und der mit dem theoretischen Gehalt an Benzol übereinstimmt. Gleich danach folgt der zweite Gewichtsverlust, der bis 175° beendet ist und der dem Entweichen des koordiniert gebundenen Ammoniaks entspricht. Beide Gewichtsänderungen sind mit kleinen endothermischen Änderungen verbunden. Durch weiteres Erhitzen folgt die Zersetzung der Cyanide und des entstandenen intermediären Produkts, d. h., der Rückstand wurde nach dem Erhitzen auf 600° als ein Gemisch von Cd + CdO identifiziert.

Aus dem Vergleich der thermischen Kurven der strukturmäßig verschiedenen Typen der Clathratverbindungen (Abb. 5) folgt, daß das Quecksilber-Clathrat eine wesentlich kleinere thermische Beständigkeit aufweist. Deutlich erkennbar ist bei dieser Verbindung die Abspaltung des Benzols und des koordiniert gebundenen Ammoniaks, hingegen sind diese Vorgänge bei den Hofmannschen Clathraten nicht zu unterscheiden. Bestimmte Unterschiede im Charakter und hauptsächlich in der thermischen Stabilität des Quecksilberclathrats gegenüber der Hofmannschen Verbindungen kann man dem Charakter des Quecksilbers zuschreiben.

Literatur

1. T. NAKANO, T. MIYOSHI und T. IWAMOTO, Bull. Chem. Soc. Japan, 40 (1967) 4297.
2. Y. SASAKI, T. MIYOSHI und T. IWAMOTO, Proc. XI. ICCG, 232 (1968)
3. T. IWAMOTO, T. NAKANO und M. MORITA, Inorg. Chim. Acta, 2 (1968) 313.
4. R. KURODA und Y. SASAKI, Acta Cryst., B. 30 (1973) 687.
5. J. SKORŠEPA und J. CHOMIČ, Zborník prednášok Termanal '73, Vysoké Tatry 1973.
6. J. SKORŠEPA, J. CHOMIČ, A. SOKPOVÁ und E. MATEJČIKOVÁ, Proc. XV. ICCG, Moskva, 1973.
7. Y. SASAKI, Bull. Chem. Soc. Japan, 42 (1969) 2412.
8. R. KURODA, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 9 (1973) 13.

RÉSUMÉ — On a étudié, à l'aide d'un Derivatograph, la décomposition thermique de deux clathrates de type Hofmann ainsi que du composé $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$. Les clathrates étudiés possèdent des structures différentes. Les clathrates de type Hofmann sont les plus stables. Les raisons en sont discutées dans la présente communication.

ZUSAMMENFASSUNG — Die thermische Zersetzung zweier Hofmann'scher Clathratverbindungen, sowie der Verbindung $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2 \text{C}_6\text{H}_6$ wurde mittels des Derivatographen untersucht. Diese Clathratverbindungen sind bezüglich ihrer Struktur verschieden. Die Clathrate des Hofmann'schen Typs sind von höherer Stabilität. Die Gründe hierfür werden erörtert.

Резюме — С помощью дериватографии было изучено термическое разложение двух клатратных соединений Хофманна и соединения $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2\text{Hg}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$. Они являются клатратными соединениями, поскольку различная их структура. Клатраты Хофманна являются более высоко стабильными. Причины этого обсуждены в статье.