

Azido-, Rhodano-, Cyano- und Fluorokomplexe des Fe(III)-Ions in Dimethylsulfoxid

Von

B. Csiszar*, V. Gutmann und E. Wychera

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 20. September 1966)

Auf Grund spektrophotometrischer und konduktometrischer Messungen wurden folgende Koordinationsformen des Eisen(III)-ions mit Azid-, Rhodanid-, Cyanid- und Fluoridionen in Dimethylsulfoxid festgestellt: $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_2]^+$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$, $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{FeF}_2]^+$, $[\text{FeF}_4]^-$.

By means of spectrophotometric and conductometric measurements the following coordination forms of iron(III) with azide-, thiocyanate-, cyanide- and fluoride ions were found in dimethyl sulfoxide: $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_2]^+$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$, $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{FeF}_2]^+$, $[\text{FeF}_4]^-$.

1. Einleitung

Dimethylsulfoxid (*DMSO*) stellt ein stark donierendes Lösungsmittel dar^{1, 2}, in dem die Bildung von Chlorokomplexen nicht leicht vor sich geht^{3, 4}, da die Donoreigenschaften des *DMSO* gegenüber Eisen(III) wesentlich größer sind als die des Chloridions. Man erhält in *DMSO* in Gegenwart von Chloridionen nur solvatisiertes Fe(III); die Solvensmolekeln werden durch Chloridionen nicht verdrängt⁵. Es war daher von Interesse festzustellen, in welcher Weise Liganden größerer Donorstärke, wie das

* Gegenwärtige Anschrift: Institut für Anorganische Chemie der Universität Debrecen/Ungarn.

¹ V. Gutmann, A. Steinvinger und E. Wychera, Mh. Chem. **97**, 460 (1966).

² V. Gutmann und E. Wychera, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 256 (1966).

³ V. Gutmann und G. Hampel, Mh. Chem. **94**, 830 (1966).

⁴ R. S. Drago, D. M. Hart und R. L. Carlson, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 1900 (1965).

⁵ V. Gutmann und L. Hübner, Mh. Chem. **92**, 1261 (1961).

Azidion, Rhodanidion, Cyanidion und Fluoridion zur Reaktion mit dem *DMSO*-solvatisierten Fe(III)ion befähigt sind. Zur Identifizierung der Koordinationsformen wurden spektrophotometrische und konduktometrische Messungen ausgeführt.

2. Spektrophotometrische Messungen

Zur Ermittlung der Koordinationsformen wurde von Eisen(III)-perchlorat ausgegangen und dieses mit den Tetraäthylammoniumsalzen der

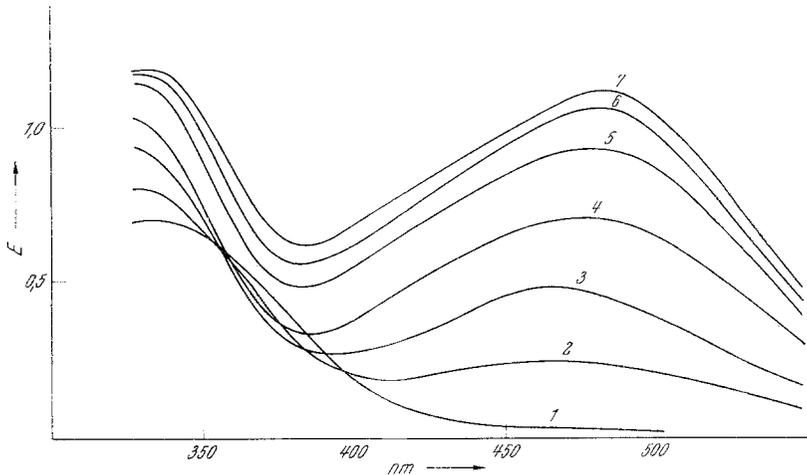


Abb. 1. Eisen(III)azidosystem in *DMSO*. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$: $c = 5 \cdot 10^{-4}$

Kurve	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$: Et_4NN_3
1	1:0
2	1:0,5
3	1:1
4	1:2
5	1:3
6	1:4
7	1:7

Stickstoffwasserstoffsäure, der Blausäure und der Flußsäure auf spektrophotometrischem Wege titriert. Rhodanidion wurde in Form des Ammoniumrhodanids zur Anwendung gebracht. Eisen(III)-perchlorat gibt in *DMSO* bei Konzentrationen von etwa 10^{-4} Mol/l eine gelbe Lösung; das Spektrum ist wenig charakteristisch und zeigt bei etwa 300 nm die *CT*-Bande, das Spektrum entspricht dem des Fe^{+++} -Ions mit sechsfacher Lösungsmittelkoordination, wie es bereits früher³ ermittelt wurde.

Eisen(III)azido-System

Versetzt man eine 10^{-4} molare Eisen(III)perchloratlösung mit verschiedenen Mengen Tetraäthylammoniumazid, so tritt im Spektrum eine neue charakteristische Bande bei etwa 490 nm auf (Abb. 1), deren Ex-

tinktionswerte im Maximum bis zum Molverhältnis $\text{N}_3^-:\text{Fe}^{3+} = 4:1$ ansteigen und dann konstant bleiben. Koordinationsformen, die auf eine geringere Koordination des Azidions schließen lassen, werden nicht festgestellt. $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$ dürfte als $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4 (\text{DMSO})_2]^-$ mit wahrscheinlich ebener Anordnung der N_3^- -Ionen um das Eisen vorliegen. Die Ver-

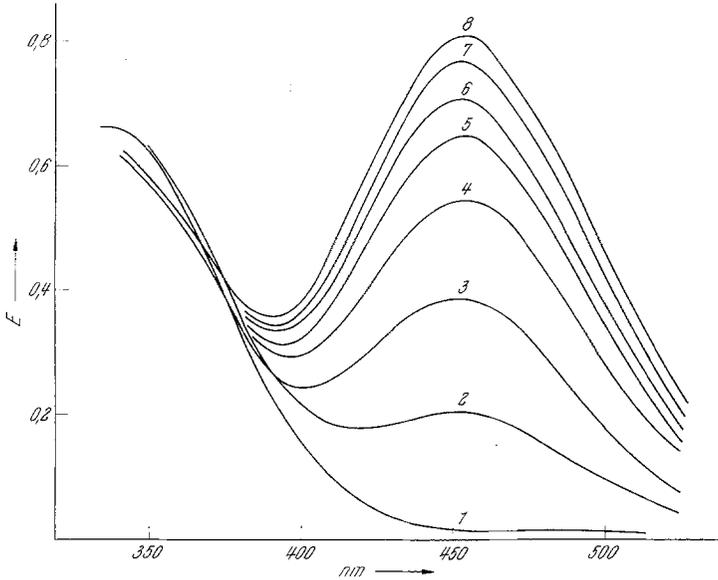


Abb. 2. Eisen(III)rhodanosystem in *DMSO*. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3:c = 5 \cdot 10^{-4}$

Kurve	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3:\text{NH}_4\text{SCN}$
1	1:0
2	1:0,5
3	1:1
4	1:2
5	1:3
6	1:4
7	1:5
8	1:6

mutung, daß es sich um Sechserkoordination am Eisen handelt, ergibt sich beim Vergleich der Spektren mit anderen hexakoordinierten Eisenspektren⁶⁻¹³.

⁶ J. Brigando, Bull. Soc. Chim. Fr. **1957**, 503.

⁷ R. Samuel, A. A. H. Khan und N. Ahmad, Z. physik. Chem. **B 29**, 434 (1933).

⁸ S. R. Cohen und R. A. Plane, J. physic. Chem. **61**, 1096 (1957).

⁹ G. Kortüm, Z. physik. Chem. **B 33**, 252 (1936).

¹⁰ A. W. Adamson, J. physic. Chem. **56**, 860 (1952).

¹¹ J. A. Ibers und N. Davidson, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 477 (1951).

¹² A. Kiss, J. Abraham und I. Hegedus, Z. anorg. Chem. **244**, 98 (1940).

¹³ R. Willstätter, Ber. dt. chem. Ges. **53**, 1153 (1920).

Eisen(III)rhodano-System

In diesem System tritt eine charakteristische Bande bei 460 nm auf (Abb. 2). Obwohl auch hier beim Molverhältnis 2:1 ein Knickpunkt auftritt, kann dies nicht als Beweis für das Vorliegen einer Koordinationsform $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ genommen werden, da sowohl die Form als auch die Lage

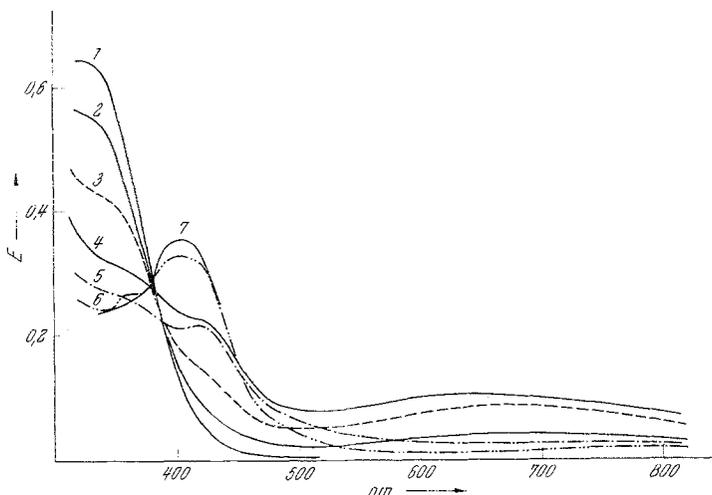


Abb. 3. Eisen(III)cyanosystem in DMSO. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$; $c = 5 \cdot 10^{-4}$

Kurve	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 : \text{Et}_4\text{NCN}$
1	1:0
2	1:1
3	1:2
4	1:3
5	1:4
6	1:5
7	1:6

des Maximums gleichbleibt. Demnach dürfte es sich um die im Gleichgewicht vorliegenden Formen $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ und $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{solv}}$ handeln.

Eisen(III)ciano-System

In diesem System sind auch niedrig CN-kordinierte Formen feststellbar. Ob es bis zu einer Hexakoordination durch Cyanidion kommt, ist nicht eindeutig nachzuweisen, da die Molverhältniskurven schlecht ausgeprägte Knickpunkte zeigen. Das der Form $\text{Fe}(\text{CN})_3$ entsprechende Spektrum hat sein Maximum bei 440 nm (Abb. 3), während die höheren Formen, $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^-$ und möglicherweise $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, eine Verschiebung des Maximums nach 410 nm hervorrufen. Ein isobestischer Punkt bei 390 nm kann auf ein Gleichgewicht zwischen $\text{Fe}(\text{CN})_3$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ zurückgeführt werden.

Eisen(III)fluoro-System

In diesem Falle tritt lediglich die *CT*-Bande auf (Abb. 4), die bei steigendem Fluoridionenzusatz beim Molverhältnis 4:1 verschwindet. In den Molverhältniskurven ist wieder beim Molverhältnis 2:1 ein schlecht ausgeprägter Knickpunkt vorhanden, der auf die Bildung von $[\text{FeF}_2]^+$

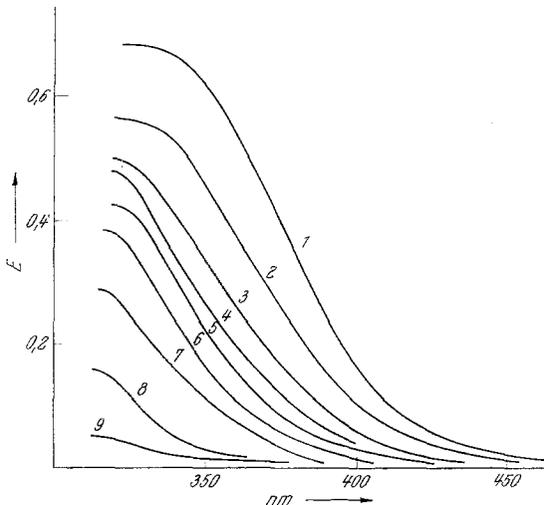


Abb. 4. Eisen(III)fluorosystem in *DMSO*. $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$: $c = 5 \cdot 10^{-4}$

Kurve	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$: Et_4NF
1	1:0
2	1:0,5
3	1:1
4	1:1,5
5	1:2
6	1:2,5
7	1:3
8	1:3,5
9	1:4

schließen läßt. Auf Grund der Spektren kann jedoch nicht ermittelt werden, ob $[\text{FeF}_4]^-$ - oder $[\text{FeF}_6]^{3-}$ -Ionen als Endstufe entstehen.

3. Konduktometrische Messungen

Wie bei den spektrophotometrischen Messungen wurde von Eisen(III)perchloratlösungen ausgegangen und diese mit Tetraalkylammoniumsalzen unter Beobachtung der Leitfähigkeitsänderung titriert. Die konduktometrische Titration von $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{solv.}}$ mit Azidion erbrachte nur einen einzigen scharf ausgeprägten Knickpunkt beim Molverhältnis $\text{N}_3^- : \text{Fe}^{3+} = 4:1$, entsprechend der Koordinationsform $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$, ein Hexaazidokomplex von Eisen(III) kann nicht eindeutig festgestellt werden, zumal hohe Koordinationsformen im allgemeinen durch konduktometrische Messungen nur schlecht nachgewiesen werden können. Im Eisen(III)-

rhodanosystem tritt kein deutlich ausgeprägter Knickpunkt auf, lediglich beim Molverhältnis 6:1 tritt eine schwache Änderung des Kurvenverlaufes auf, was auf die Form $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ schließen läßt. Die konduktometrische Titration von Fe^{3+} und Cyanidion ergibt Knickpunkte bei den Molverhältnissen 2:1, 3:1 und 4:1, entsprechend den Formen $[\text{Fe}(\text{CN})_2]^+$, $\text{Fe}(\text{CN})_3$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^-$. Im System Eisen(III)Fluorid treten Knickpunkte bei den Molverhältnissen 2:1 und 4:1 auf, was auf das Vorhandensein der Koordinationsformen $[\text{FeF}_2]^+$ und $[\text{FeF}_4]^-$ schließen läßt.

4. Diskussion

In Tab. 1 sind die aufgefundenen Koordinationsformen des Eisen(III)-ions mit den untersuchten Halogenid- und Pseudohalogenidionen in *DMSO* zusammengefaßt. Es muß darauf hingewiesen werden, daß mit den angewendeten Methoden möglicherweise nicht alle vorliegenden Koordinationsformen erfaßt werden konnten. Auch potentiometrische Messungen in *DMSO* zeigen keine zufriedenstellenden Ergebnisse, da durch die hohe Donorstärke dieses Lösungsmittels die Bildungskonstanten der Komplexe und damit die Potentialsprünge klein werden.

Tabelle 1. Koordinationsformen des Fe(III)ions mit verschiedenen Ionen in Dimethylsulfoxid

Chlorid	Azid	Fluorid	Rhodanid	Cyanid
—	—	$[\text{FeF}_2]^+$	—	$[\text{Fe}(\text{CN})_2]^+$
—	—	—	—	$[\text{Fe}(\text{CN})_3]$
—	$[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$	$[\text{FeF}_4]^-$	—	$[\text{Fe}(\text{CN})_4]^-$
—	—	—	$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$	—

Aus der Ähnlichkeit der Spektren des $[\text{Fe}(\text{N}_3)_4]^-$ und des $[\text{Fe}(\text{CN})_4]^-$ mit dem oktaedrischen Spektrum von $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ sowie $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ in wäßriger Lösung^{11, 12} gelangt man zu dem Schluß, daß stets Hexakoordination am Eisen vorliegt. Daß nur im Falle des Rhodanidions eine vollkommene Verdrängung der Lösungsmittelmoleküle erfolgt, ist auf die hohe Donorstärke des *DMSO* zurückzuführen; so kann das Chloridion als zu „schwach“ angesehen werden, um überhaupt ein Dimethylsulfoxidmolekül vom Eisen zu verdrängen⁵. Es zeigt sich somit, daß das Lösungsmittel einen entscheidenden Einfluß auf die Koordinationsreaktionen ausübt. Damit erscheint zumindestens qualitativ die vor kurzem angegebene Regel bestätigt zu sein, nach der die Bildungskonstante von Komplexen um so geringer ist, je größer die Donorstärke (Donorzahl) des verwendeten Lösungsmittels ist. Eine Erklärung für die unterschiedlichen maximalen Koordinationszahlen kann hieraus nicht gegeben werden.

Experimenteller Teil

DMSO wurde nach einem früher angegebenen Reinigungsverfahren gereinigt¹⁴. Eisen(III)perchlorat wurde in Form des Hexasolvates mit *DMSO* zur Anwendung gebracht¹⁵. Tetraäthylammoniumazid wurde aus HN_3 und Tetraäthylammoniumhydroxid hergestellt und mehrmals mit Aceton extrahiert¹⁶. Tetraäthylammoniumcyanid wurde aus KCN und Tetraäthylammoniumperchlorat in Äthanol dargestellt; Schmp. 225—230°. Ammoniumrhodanid (Riedel de Haën, p. A.) wurde im Vak. über P_2O_5 getrocknet.

Tetraäthylammoniumfluorid wurde aus Tetraäthylammoniumhydroxid und Flußsäure hergestellt. Es wurde versucht, die letzten Reste Wasser durch Umsolvatisieren mit *DMSO* zu verdrängen, es gelang aber nicht, ein lösungsmittelfreies Produkt zu erhalten.

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{NF}$. Ber. N 9,35. Gef. N 7,42.

Konduktometrische Titrationsen und spektrophotometrische Titrationsen wurden unter Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Bei allen Messungen betrug die Konzentration an Fe^{3+} $c = 5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Bei konduktometrischen Titrationsen wurden sowohl vorgelegte $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen titriert, als auch die Titration umgekehrt unter Vorlage der Tetraalkylammoniumsalzlösungen ausgeführt, was zu übereinstimmenden Resultaten führte. Die Widerstandsmessungen erfolgten mit einer Philips-Meßbrücke PR 9501. Die Spektren wurden auf Spektralphotometern der Fa. Beckman, Modell G 2400, sowie Zeiss PMQ II aufgenommen.

Für die Erteilung eines Stipendiums an Dr. B. Csiszar wird dem Bundesministerium für Unterricht, Wien, für die Unterstützung der Untersuchungen dem Österreichischen Forschungsrat und für die Überlassung des Lösungsmittels der Union Rheinische Braunkohlen Kraftstoff AG., Wesseling, aufrichtig gedankt.

¹⁴ V. Gutmann und G. Schöber, Z. analyt. Chem. **171**, 339 (1959).

¹⁵ H. Schläfer und W. Schaffernacht, Angew. Chem. **72**, 618 (1960).

¹⁶ V. Gutmann, G. Hampel und O. Leitmann, Mh. Chem. **95**, 1034 (1964).