

CCA-479

547.279.52:541.66

Originaler wissenschaftlicher Beitrag

Die thermische Stabilität der Dimethylsulfoxidkomplexe von Zink- und Cadmium-Salzen

M. Glavaš und T. Ribar

Chemisches Institut, Naturwissenschaftlich-Matematische Fakultät, Universität Sarajevo, Sarajevo, Bosnien, Jugoslawien

Eingegangen am 14. Juli 1967.

Die thermische Stabilität von $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{ DMSO}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 3 \text{ DMSO}$, $\text{ZnJ}_2 \cdot 6 \text{ DMSO}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ DMSO}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ DMSO}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{ DMSO}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{ DMSO}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ DMSO}$ und $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ DMSO}$ wurde mittels thermogravimetrischer und differentialthermischer Analyse untersucht. Die Desolvatation von $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{ DMSO}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ DMSO}$ und $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{ DMSO}$ verläuft in einer Stufe, während beim Abbau der anderen Komplexe Zwischenprodukte auftreten.

EINLEITUNG

Dimethylsulfoxid (DMSO) stellt ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele anorganische Verbindungen dar und ist in seinen Eigenschaften als Lösungsmittel dem Wasser sehr ähnlich. In der letzten Zeit, hat dieses Lösungsmittel, wegen seines günstigen Lösungsvermögens, sowie wegen anderen günstigen physikalisch-chemischen Eigenschaften die Aufmerksamkeit der Chemiker angezogen. Im Laufe des letzten Jahrzehntes wurde eine Reihe von Komplexverbindungen, vorwiegend der Übergangsmetalle dargestellt, in welchen Dimethylsulfoxid als Ligand auftritt. Unter den Arbeiten, die diese Komplexe behandeln, zeichnen sich besonders die Untersuchungen von Schläfer und Cotton¹⁻⁶ durch ihren Umfang und die erzielten Resultate aus. Einige Dimethylsulfoxidverbindungen desselben Salzen, die diese Autoren synthetisiert haben, unterscheiden sich untereinander in der Zahl ihrer DMSO-Moleküle. Der verschiedenartige Gehalt an DMSO dieser Verbindungen ist durch Unterschiede in den Bedingungen bei ihrer Synthese verursacht. Schäfer und Opitz⁵ haben die thermische Stabilität von Komplexverbindungen der meisten Metalle der ersten Übergangsreihe mit DMSO als Ligand unter diskontinuierlichem Erwärmen im Vakuum qualitativ untersucht. Sie haben dabei festgestellt, dass der thermische Abbau dieser Verbindungen manchmal successiv verläuft, und zwar unter Bildung bestimmter Zwischenprodukte. Glavaš und Škerlak^{7,8} haben das thermische Verhalten von Komplexverbindungen der Halogenide, Nitrate und Perchlorate von Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} und Cu^{2+} mit DMSO unter Verwendung der thermogravimetrischen (TGA) und differentialthermischen Analyse (DTA) untersucht. Von den DMSO-Addukten der Zink- und Cadmium-Salze wurden bisher nur einige dargestellt². Der thermische Abbau dieser Verbindungen ist bisher nicht untersucht worden. In dieser Arbeit bringen wir die Ergebnisse der TGA und DTA folgender Addukte: $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{ DMSO}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 3 \text{ DMSO}$, $\text{ZnJ}_2 \cdot 6 \text{ DMSO}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ DMSO}$, $\text{CdCl}_2 \cdot$

· 2 DMSO, $\text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{DMSO}$ und $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{DMSO}$. Von diesen Verbindungen wurden, unseres Wissens, $\text{ZnJ}_2 \cdot 6 \text{DMSO}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{DMSO}$ und $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ zum ersten Mal synthetisiert, während sich die anderen erwähnten Komplexe durch einen grösseren Gehalt an DMSO von den früher besprochenen Addukten² unterscheiden. Parallel haben wir auch die TGA der unhydratisierten oder hydratisierten anorganischen Komponenten dieser Komplexe durchgeführt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Verwendete Chemikalien

Bei der Synthese dieser Komplexe wurde das 97% DMSO der Firma Merck, ohne weitere Reinigung, verwendet. Alle gebrauchten anorganischen Salze waren p. a.

Synthese

Das bei der Darstellung dieser Addukte angewandte Verfahren bestand im Auflösen der wasserfreien anorganischen Salze (nur die Nitrate wurden in Hydratform verwendet) in einem Überschuss des DMSO. Abdestillieren des Überschusses unter vermindertem Druck, und Kristallisation der Komplexverbindungen aus der gesättigten Lösungen bei Zimmertemperatur. Die gebrauchte Apparatur wie auch die Arbeitsmethode sind in der Arbeit von Schläfer⁵ beschrieben. Der grössere DMSO-Gehalt in den von uns dargestellten Addukten im Vergleich mit dem Cottonschen Addukte derselben Salze ist durch die verschiedene Darstellungsweise verursacht. Cotton und Francis² haben die Ausscheidung der kristallinen Addukte durch Absaugen des Überschusses des DMSO mit einer Ölpumpe bei 50–60° erreicht, so dass unter diesen Bedingungen die Produkte der thermischer Zersetzung höherer Addukte entstanden sind.

Alle erwähnten Addukte sind weisse, kristalline Substanzen.

Analyse

Die Zusammensetzung der untersuchten Addukte der Halogenide wurde durch komplexometrische Bestimmung des Metalls und argentometrische Bestimmung der Halogenide festgestellt. Die Addukte der Nitrate und Acetate wurden auch auf den DMSO-Gehalt analysiert, wobei das DMSO durch Oxidation mit KMnO_4 zu Dimethylsulfon bestimmt wurde⁶.

Die Resultate der Analyse dieser Addukte sind in der Tabelle gegeben.

Analyse der Komplexe der Zink- und Cadmium-Salze mit DMSO

Addukt	Metall		Anion		DMSO	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
$\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$	17,64	17,70	19,30	19,14	—	—
$\text{ZnBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$	14,23	14,22	34,65	34,80	—	—
$\text{ZnJ}_2 \cdot 6 \text{DMSO}$	8,30	8,46	32,32	32,21	—	—
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{DMSO}$	9,93	10,05	—	—	70,5	71,22
$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$	33,10	33,31	20,99	20,88	—	—
$\text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$	22,10	22,09	31,70	31,57	—	—
$\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$	18,72	18,51	42,03	42,26	—	—
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{DMSO}$	20,48	20,65	—	—	57,3	56,92
$\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{DMSO}$	29,06	29,35	—	—	39,9	40,40

Die angegebenen Analysendaten sind Mittelwerte aus mehreren Einzelbestimmungen.

Die Zusammensetzung der Addukte unterschied sich bei wiederholten Synthesen meist nicht mehr als um $\pm 0,5\%$.

Die thermogravimetrische Analyse

Die TGA wurde mit der Thermowaage der Firma Amsler, Typ Chévenard, mit graphischer Registrierung, durchgeführt. Ein Muster von 90 bis 120 mg wurde in einen offenen Quarztiegel an der Luft thermolysiert. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5° C/Min. Jedes Addukt wurde mindestens zweimal thermolysiert.

Für die differentialthermische Analyse wurde die DTA-Apparatur der Firma Linseis (mit optischer Registrierung) verwendet. Dabei wurde die schichtenweise Packung des Musters angewendet: 200 mg des Musters wurde in einen zylindrischen Platin-Gefäß zwischen zwei gleiche Schichten von Al_2O_3 (je 150 mg Al_2O_3) gelegt. Die Temperatur und Temperaturdifferenz wurden mit einem Pt-Pt/Rh Thermoelement gemessen. Auch bei der Verwendung dieser thermischen Methode betrug die Aufheizgeschwindigkeit 5° C/Min.

RESULTATE

Die in Abb. 1 dargestellten thermogravimetrischen Kurven zeigen, dass die Desolvatation der Addukte von Zinksalzen stufenweise verläuft, mit Ausnahme der Desolvatation von $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$. An der Thermolysenkurve von $\text{ZnBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$ entspricht der Knickpunkt bei 130° C der Abgabe einer Hälfte des DMSO-Gehaltes (Kurve 2). Während der Thermolyse von $\text{ZnJ}_2 \cdot 6 \text{DMSO}$ (Kurve 3) und von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{DMSO}$ (Kurve 4) führt die erste Desolvatationsstufe, die bei 160° C endet, zur Bildung des Diadduktes. Die Abgabe des DMSO aus diesem Zwischenprodukt von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ verläuft gleichzeitig mit der

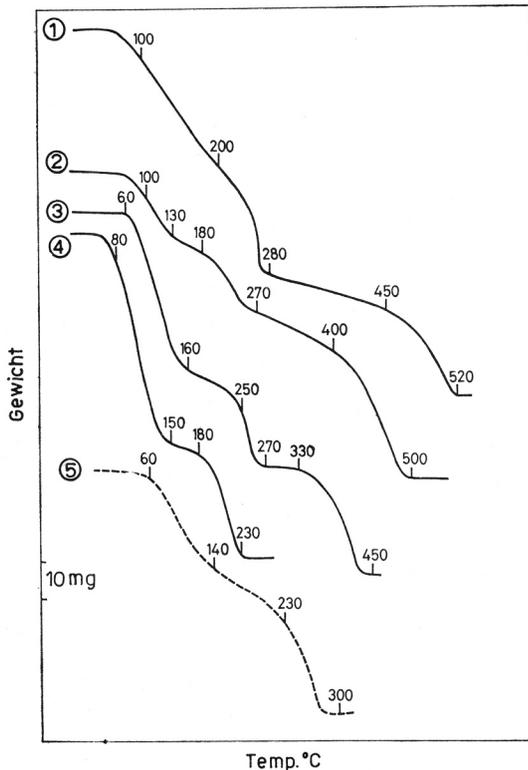


Abb. 1. Thermogravimetrische Kurve von: (1) $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, (2) $\text{ZnBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, (3) $\text{ZnJ}_2 \cdot 6 \text{DMSO}$, (4) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{DMSO}$ und (5) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$.

Zersetzung des Nitrates, im Bereich von 180° bis 230° C. Ähnlich kann die Dehydratation von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ nicht getrennt von dem Abbau des Nitrates betrachtet werden, was aus der Kurve 5 ersichtlich ist. Der Desolvatationsprozess von Halogenid-Addukten endet gegen 270° C. Der Existenzbereich des desolvatisierten ZnCl_2 und ZnBr_2 ist nicht durch ein ganz horizontales Plateau angedeutet, wie es mit dem ZnJ_2 der Fall ist. Die letzte Phase der Thermolyse dieser Addukte, die sowohl die Zersetzung der Halogenide mit gleichzeitiger Oxydation, als auch, bei den Bromiden und Jodiden, die teilweise Sublimation einschliesst, wird ungefähr in demselben Temperaturbereich wie auch bei der TGA von anorganischen Komponenten dieser Komplexe registriert.

Die Kurven in Abb. 2 zeigen die energetischen Effekte des Prozesses, zu denen es während der Thermolyse dieser Addukte kommt. Das erste Minimum ist eine Folge des inkongruenten Schmelzens der Addukte. Das entstandene

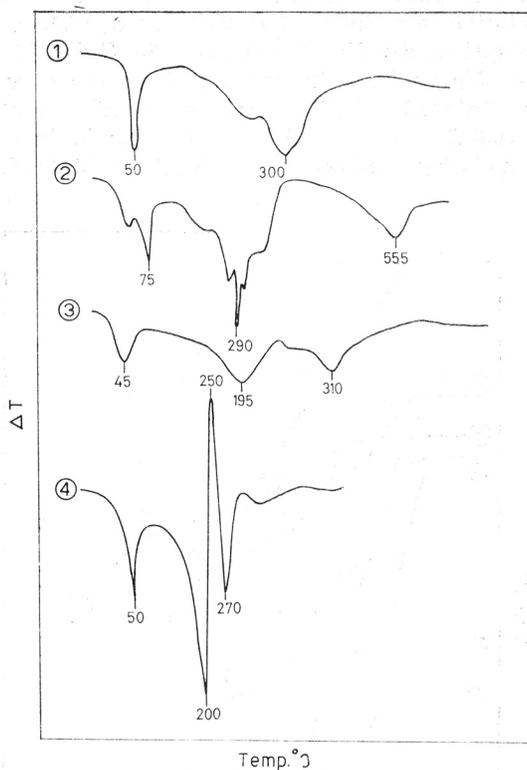


Abb. 2. DTA-Kurve von: (1) $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, (2) $\text{ZnBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, (3) $\text{ZnJ}_2 \cdot 6 \text{DMSO}$ und (4) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{DMSO}$.

niedrigere Addukt löst sich teilweise in freigewordenem DMSO. Das zweite Minimum ist durch das Sieden der Lösung und der dritte endotherme Effekt durch die Zersetzung des Salzes verursacht. Die Oxydation des DMSO verursacht im Verlaufe der Thermolyse des $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{DMSO}$ einen ausgesprochen exothermen Effekt (Maximum bei 250° C auf der Kurve 4).

An DTA-Kurven von DMSO-Addukten kann man nur ausnahmsweise den thermischen Effekt des partiellen Abbaues beobachten. Dies wird durch

die Komplikationen des breiten Flüssigkeitsbereiches des DMSO verursacht. Nach der primären Zersetzung eines Adduktes bleibt das freigewordene DMSO eine längere oder kürzere Zeit im System, abhängig von der Verdampfungsgeschwindigkeit, die von der Temperatur und den äusseren Druck abhängig ist. Die kondensierte Phase bestand in diesem Stadium der Thermolyse aus der Lösung und dem festen oder flüssigen Addukt. Dann folgt das Verdampfen des DMSO. Der Dampfdruck steigt exponentiell mit der Temperatur. Andererseits werden, die Lösungen durch die Abgabe des DMSO konzentriert und der Dampfdruck wird vermindert. Das Verdampfen des DMSO aus der entstandenen Lösung verläuft in einem breiten Temperaturintervall, in dem sich die exo-

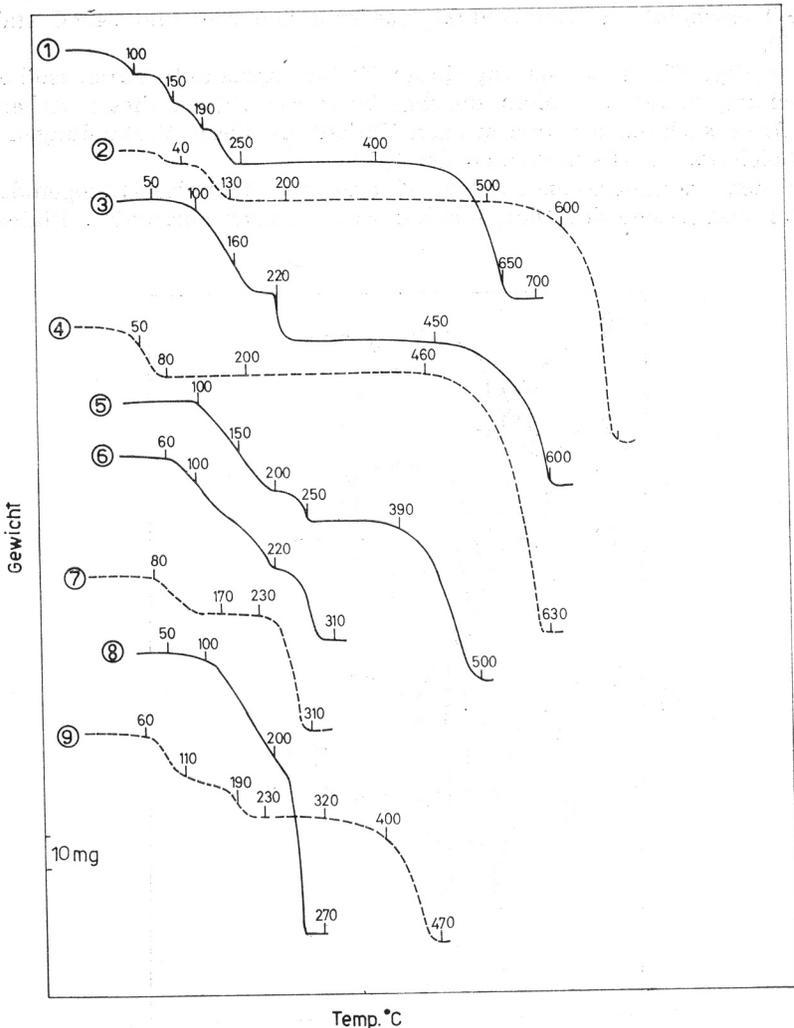


Abb. A. Thermogravimetrische Kurve von (1) $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$, (2) $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, (3) $\text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, (4) $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, (5) $\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, (6) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{DMSO}$, (7) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, (8) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{DMSO}$, und (9) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

thermen Effekte der Abscheidung des Feststoffes aus der übersättigten Lösung dem endothermen Effekt des Verdampfens superponierten. Dem kontinuierlichen Ablauf des DMSO folgt sein Sieden, das durch das starke endotherme Peak registriert ist. Unter Bedingungen der freien Diffusion kommt es, gewöhnlich zu einer Oxydation des DMSO. Bei der durch die schichtenweise Packung teilweise verhinderten Diffusion wird vermindert. Der Prozess des DMSO-Ablaufes ist bei etwas höheren Temperatur registriert worden.

Für die Addukte der Cadmium-Salze ist eine verhältnismässig klar abgestufte Abgabe des DMSO charakteristisch (Abb. 3). So entstehen bei der TGA des $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ (Kurve 1) intermediär niedrigere Addukte mit 1,75, 1 und 0,75 DMSO. Während der Thermolyse des $\text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$ (Kurve 3) tritt das Monoaddukt im Bereich von 170° bis 220°C auf und bei dem $\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$ erscheint das Hemiaddukt, das zwischen 200° und 240°C stabil ist (Kurve 5).

Die völlige Charakterisierung dieser Zwischenprodukte durch isothermale Untersuchung haben wir nicht durchgeführt; der Zweck dieser Arbeit war nur die Untersuchung des thermischen Verhaltens dieser Verbindungen unter Nicht-Gleichgewichts-Bedingungen der TGA.

Auf den thermogravimetrischen Kurven der Cadmium-Halogenide sind die Stabilitätsbereiche des anorganischen Salzes durch horizontale Plateaus in

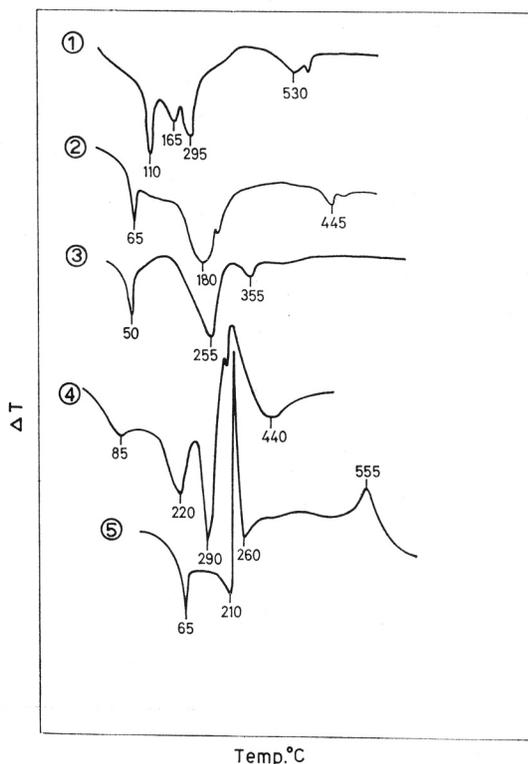


Abb. 4. DTA-Kurve von: (1) $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$, (2) $\text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, (3) $\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, (4) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ und (5) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{DMSO}$.

relativ breiten Intervallen registriert. Bei der TGA von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{DMSO}$ verursacht die Desolvatation die Zersetzung des Nitrates bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur, als es sonst im Laufe der Thermolyse des Hydrates dieses Nitrates geschieht. Deswegen erscheint auf der Kurve 8 nicht das Plateau des desolvatisierten $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, welches sich auf der Kurve der Thermolyse seines Hydrates deutlich zeigt (Kurve 9). Die Desolvatation des $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ führt nicht zur Bildung des Zwischenproduktes (Kurve 6). Die Zersetzung des desolvatisierten Acetates verläuft in demselben Intervall wie bei dem anhydratisierten Acetat (Kurve 7).

Die endothermen Peaks an der DTA-Kurve der Addukte der Cadmium-Salze (Abb. 4) geben die schon erwähnten energetischen Effekte des Schmelzens, des Siedens der entstandenen Lösung und der Zersetzung des anorganischen Salzes wieder. Die stufenweise Abgabe des DMSO ist auch an der DTA-Kurve von $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ registriert; den auf DTA-Kurven der Addukte anderer Cadmium-Halogenide ist sie dagegen nicht vermerkt. Die exothermen Peaks auf den Kurven 4 und 5 sind ein Resultat des Oxydationsprozesses des DMSO, bzw. des Acetates.

LITERATUR

1. H. L. Schläfer und W. Schafernicht, *Angew. Chem.* **72** (1960) 618.
2. F. A. Cotton und R. Francis, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2986.
3. F. A. Cotton und R. Francis, *J. Phys. Chem.* **64** (1960) 1534.
4. H. L. Schläfer und H. P. Opitz, *Z. Elektrochem.* **65** (1961) 372.
5. H. L. Schläfer und H. P. Opitz, *Z. Anorg. Chem.* **313** (1961) 178.
6. F. A. Cotton und R. Francis, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **17** (1961) 62.
7. M. Glavaš und T. Škerlak, *Glasnik Hem. Društva Beograd*, im Druck.
8. M. Glavaš und T. Škerlak, *Glasnik Hem. i Tehn. BiH*, im Druck.

IZVOD

Termički stabilitet dimetilsulfoksidnih kompleksa cinkovih i kadmijevih soli

M. Glavaš i T. Ribar

Uz primjenu termogravimetrijske i diferencijalnotermičke analize ispitana je termička stabilnost $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, $\text{ZnBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, $\text{ZnJ}_2 \cdot 6 \text{DMSO}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{DMSO}$, $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{DMSO}$, $\text{CdBr}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, $\text{CdJ}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{DMSO}$ i $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ (DMSO = dimetilsulfoksid). Desolvatacija $\text{ZnCl}_2 \cdot 3 \text{DMSO}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{DMSO}$ i $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{DMSO}$ odvija se u jednom stepenu, dok se razgradnja ostalih kompleksa vrši uz intermedijarno nastupanje nižih adukta.

HEMIJSKI INSTITUT
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
SARAJEVO

Prilmljeno 14. srpnja 1967.