

Nepriama bromácia pentakarbonylu železa brómgrafitom a sledovanie termického rozkladu vzniknutého produktu

J. ZIMA, M. DILLINGER

Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského, Bratislava

Nepriamou bromáciou pentakarbonylu železa brómgrafitom sa pripravil $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$. Sledovaním priebehu jeho termického rozkladu na derivatografe sa zistilo, že rozkladný proces je trojstupňový, endotermický a že skupiny CO nie sú väzbovo rovnocenné. Prvý stupeň rozkladu má endotermické maximum pri 55 °C, druhý stupeň pri 85 °C a tretí stupeň pri 100 °C. Do 100 °C sa zo skúmanej látky odštiepia všetky štyri skupiny CO.

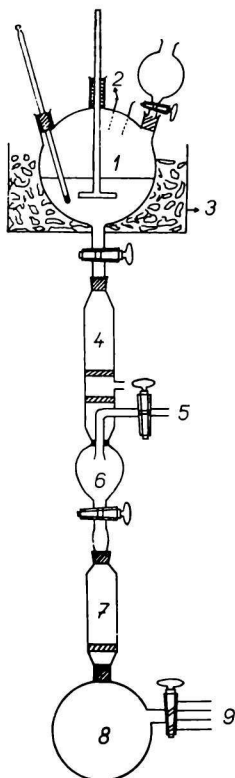
V literatúre sa uvádza viacero reakcií pentakarbonylu železa s inými látkami [1, 2]. Priama bromácia sa opisuje v práci [2]. Práca [3] rozoberá termický rozklad bromidu tetrakarbonylželeznatého. Zatiaľ nebola opísaná príprava $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ nepriamou bromáciou a jeho termický rozklad sa nesledoval na derivatografe [4].

Experimentálna časť

Všetky východiskové látky boli čistoty p. a. Uhlík použitý na prípravu brómgrafitu [5] bol spektrálne čistý. Pentakarbonyl železa, vyrobený v Moravských chemických závodoch, obsahoval iba stotiny % CO a Ni a tisíceiny až milióntiny % iných prímiesí. Žiarovkárenský dusík sa čistil cez zásaditý roztok pyrogalolu a cez molekulové sitá „Nalsit“. Každá manipulácia s $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ sa diala v inertnej atmosfére a za vylúčenia svetla alebo pri červenom svetle.

Nepriama bromácia

Bromácia sa robila v aparátúre znázornenej na obr. 1. Zostavená aparátúra bola tmavo natretá a pred reakciou sa vyplnila suchým a čistým dusíkom. Potom sa do štvorhrdlovej reakčnej banky s teplomerom odmerala suspenzia brómgrafitu v etylbromide v pomere 27 g : 200 ml. Reakčná banka 1 bola hermeticky spojená s elektrickou miešačkou a chladená suchým ľadom 3. Pentakarbonyl železa (10 ml) sa pomaly prikvapkával z oddeľovacieho lievika do suspenzie za stáleho miešania a chladenia pri teplote 0 °C až 5 °C. Uvoľňujúci sa CO odvádza sa vývodom 2 cez ortuťový uzáver do odtahu. Po ukončení reakcie (asi 20 minút) sa roztok $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ v etylbromide odsal cez fritu 4 do záchytnej banky 6 a tým sa oddelil od uhlíka, ktorý sa uvoľňoval v procese reakcie. Filtrát sa v banke vákuovo zahustil na kryštalizáciu. Kryštalizačný lúh sa odsal cez fritu 7 a zachytil sa v poslednej banke. Kryštály $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ na frite sa vysušili vákuovo a v prúde suchého dusíka, načo sa pri červenom svetle a v atmosfére dusíka preložili do tmavých nádobiek a uzavreli sa.



Obr. 1. Aparatúra na prípravu $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$.

1. reakčná štvorhrdlová nádoba; 2. vývod na odvádzanie unikajúceho CO; 3. nádoba na suchý ľad; 4. dvojitá fritá; 5. dvojcestný kohútik na odsávanie a prívod dusíka; 6. nádoba na zahustenie filtrátu a na kryštalizáciu; 7. fritá; 8. nádoba na zachytenie druhého filtrátu; 9. dvojcestný kohút na odsávanie alebo na odvod dusíka.

Analýza

Získaná látka sa v uzavretých nádobkách odvážila a rýchlo sa vysypala do vody, pričom návážok sa určil diferenčne. V roztoku sa ióny $\text{Fe}(\text{II})$ stanovili manganometricky podľa Reinhardtta—Zimmermanna a ióny Br^- argentometricky podľa Volhardta. Kyslíčnik uhoľnatý sa v podstate stanovil volumetricky podľa W. Hieberta a G. Badera [2].

Keďže pri prekladaní $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ do reakčnej banky meracej aparatúry dochádzalo k čiastočnému rozkladu látky a tiež bolo nevyhnutné rátať s tlakom pár a s objemom dodatočne pridávaného pyridínu, bola uvedená metóda čiastočne modifikovaná nasledujúcim spôsobom: Analyzovaná látka sa v boxe s inertnou atmosférou a s červeným svetlom dala do tenkostennej baničky, v ktorej sa uzavrela, odvážila a vložila sa do reakčnej dvojhrdlovej nádoby meracej aparatúry. Ďalej sa pridal nadbytok pyridínu (ca 25 ml). Po uzavretí sústavy sa asi 5 minút počkalo na ustálenie rovnováhy tlaku pár pyridínu a poznačila sa hladina kvapaliny v byrete. Potrepaním reakčnej banky sa tenkostenná banička s návážkom rozbila, pričom došlo k reakcii $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ s pyridínom za uvoľnenia CO. Jeho objem v byrete sa prepočítal na normálne podmienky.

Analýza

Pre $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ ($M = 327,72$)

vypočítané: 17,04 % Fe, 48,77 % Br, 34,19 % CO;
 zistené: 16,79 % Fe, 48,89 % Br, 34,30 % CO.

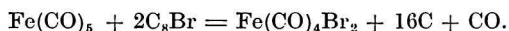
Sledovanie termického rozkladu $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$

Derivatogram (obr. 2) sa zhotovil na derivatografe podľa F. Paulika a L. Erdeya [4], typ OD 102. Návažok bol 171 mg (mikrokryštalická látka). Látka sa zahrievala na veku malého téglíka. Citlivosť DTA 1/1,5; DTG 1/5; TG 100; T inert.; programované T 300 °C. Atmosféra pece: dusíková; žiarovkárenský dusík bol čistý a suchý. Látka sa prekladala pri červenom svetle. Štandardnou látkou bol vyžíhaný Al_2O_3 .

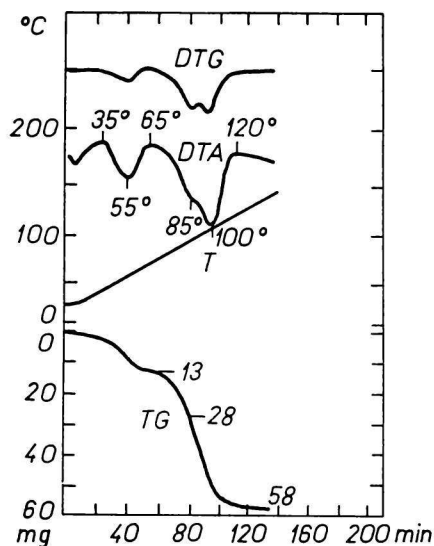
Výsledky a diskusia

Sledovala sa nepriama bromácia pentakarbonylu železa brómgrafitom C_8Br , pri ktorej sa bróm vyvíjal len v reakčnom prostredí. Reakcia karbonylu železa s touto látkou nebola doteraz v literatúre opísaná. Je to exotermická, značne rýchla reakcia.

Brómgrafit v styku s $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ľahko uvoľňuje bróm už pri teplote 0 °C až 5 °C, čo je dôležité pri nepriamej bromácii pentakarbonylu železa. Táto vlastnosť C_8Br sa vysvetľuje jeho štruktúrou [5]. Reakciu pentakarbonylu železa s brómgrafitom možno sumárne vyjadriť rovnicou



Bromid tetrakarbonylželeznatý sa od uhlíka oddelil rozpúšťaním v etylbromide. Toto rozpúšťadlo sa po prvýkrát použilo a vyskúšalo na rozpúšťanie $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$.



Obr. 2. Derivatogram $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$.

Frekvencie väzieb v $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ a $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ opisujú na základe infračervených a Ramanových spektier M. Pankovski a M. Bigorgne [6]. Títo autori uvádzajú a graficky znázorňujú, že frekvencia väzby CO stúpa napríklad od $2130,5 \text{ cm}^{-1}$ pre *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ po $1962,3 \text{ cm}^{-1}$ pre FeCOL_3I_2 pre ten istý absorpčný pás, a naopak frekvencia väzby Fe—C klesá od 382 cm^{-1} pre *cis*- $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ po 515 cm^{-1} pre FeCOL_3I_2 (L = ligand iný ako CO). V uvedenom smere stúpa aj stálosť týchto zlúčenín, čo je v zhode s údajmi z termolýzy a fotolýzy [3, 8], ako aj s touto prácou.

E. W. Abel a I. S. Butler [7] okrem iného uvádzajú frekvenciu väzby skupiny CO na základe infračervených absorpčných spektier pre halogenidy tetrakarbonylželeznaté, a to pre $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ 2164 cm^{-1} , pre $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ 2150 cm^{-1} a pre $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ 2135 cm^{-1} pri tom istom absorpčnom páse. Z údajov je zrejmé, že frekvencia väzby skupiny CO od chloridu po jodid stúpa, čím je dokázaný vplyv halogénu na charakter väzby CO. Z práce [6] je známy nepriamo úmerný vzťah medzi frekvenciou väzby CO a frekvenciou väzby Fe—C, na základe ktorého možno *predpokladať*, že frekvencia väzby Fe—C od chloridu po jodid bude klesať, t. j. stálosť týchto zlúčenín v uvedenom smere bude stúpať, čo by bolo v zhode s údajmi z termolýzy a fotolýzy [3, 9, 8], ako aj s touto prácou.

Aby bol graficky zachytený priebeh termického rozkladu $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$, sledoval sa tento rozkladný proces pomocou derivatografu. Termický rozklad $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ sledovali aj W. Hieber a A. Wirsching [3] zahrievaním látky a volumetrickým meraním uvoľneného CO. V našej práci získané údaje pre začiatok a koniec termolýzy sa kryjú s údajmi práce [3].

Z výsledkov tejto práce je však zrejmé, že tepelný rozklad $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ prebieha v troch stupňoch s endotermickými maximami pri 55 , 85 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, ktoré zodpovedajú postupnej strate CO, ako to vyplýva z kriviek DTG a TG:

návažok 171 mg	1. stupeň	2. stupeň	3. stupeň	spolu
úbytok CO (mg)	13	15	30	58
% CO zistené	7,6	8,7	17,5	33,9
% CO vypočítané	8,55	8,55	17,1	34,19

Pri prvom stupni sa v podstate odštiepuje jedna skupina CO. Rozdiel oproti teórii $0,9 \%$ možno vysvetliť tým, že pri preklade látky na veko téglíka dochádza k čiastočnému rozkladu látky vplyvom vzdušnej vlhkosti. Pri druhom stupni ide o odštiepenie druhej skupiny CO; pri treťom stupni sa odštiepujú v priemere dve skupiny CO. Celkový úbytok z návažku je $33,9 \%$ a zodpovedá v priemere odštiepeniu štyroch skupín CO zo skúmanej látky.

Produkt po termolýze sa odvážil a podrobil sa analýze.

Analýza

Pre FeBr_2 ($M = 215,69$)

vypočítané: $25,84 \%$ Fe, $74,16 \%$ Br;
zistené: $25,45 \%$ Fe, $73,85 \%$ Br.

Derivatogram $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ sa porovnával s derivatogramom $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Závislost charakteru endotermických maxím od chemických väzieb mienia autori skúmať až po urobení derivatogramu $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$, keď bude možné komplexnejšie porovnávať a vyvodzovať príslušné závery.

Ďakujeme členom kolektívu laboratória anorganickej chémie Katedry chemických základov hutníctva HFVŠT v Košiciach za umožnenie prípravy bromidu tetrakarbonylželeznatého na ich pracovisku.

НЕПРЯМОЕ БРОМИРОВАНИЕ ПЕНТАКАРБОНИЛА ЖЕЛЕЗА
БРОМГРАФИТОМ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
ОБРАЗОВАННОГО ПРОДУКТА

Ю. Зима, М. Диллингер

Кафедра неорганической химии Естественного факультета
Университета им. Коменского,
Братислава

Непрямым бромированием пентакарбонила железа бромграфитом получен $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$. Изучением хода термического разложения с помощью дериватографа установлено, что процесс разложения является трехступенчатым, эндотермическим и что связи CO-групп не являются равноценными. Первая степень разложения имеет эндотермический максимум при 55° , вторая степень — при 85° и третья — при 100° . До 100° отщепляются из испытуемого вещества все четыре CO-группы.

Перевел М. Федорюкю.

INDIRECT BROMINATION OF IRON PENTACARBONYL
BY BROMOGRAPHITE AND EXAMINATION OF THE PRODUCT
OF THERMAL DECOMPOSITION

J. Zima, M. Dillinger

Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Natural Sciences,
Komenský University,
Bratislava

$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ was prepared by indirect bromination of iron pentacarbonyl by bromographite. By the examination of the course of its thermal decomposition on derivatographe it was found out that the decomposition process is endothermic and that the CO groups are not equivalent. The first decomposition step reveals the endothermic maximum at 55°C , the second one at 85°C and the third one at 100°C . All four CO groups of the investigated substance were split off up to 100°C .

Translated by Z. Votický.

LITERATÚRA

1. Hieber W., Bader G., *Z. anorg. allgem. Chem.* **439**, 97 (1924).
2. Hieber W., Bader G., *Chem. Ber.* **61**, 1717 (1928).
3. Hieber W., Wirsching A., *Z. anorg. allgem. Chem.* **245**, 35 (1940).
4. Erdey L., Paulik J., *Z. anal. Chem.* **160**, 241 (1958).
5. Rüdorff W., *Z. anorg. allgem. Chem.* **245**, 383 (1941).

6. Pankovski M., Bigorgne M., *Compt. rend. C*, **3**, 239 (1966).
7. Abel E. W., Butler I. S., *Trans. Faraday Soc.* **529**, 45 (1967).
8. Hieber W., Ries K., Bader G., *Z. anorg. allgem. Chem.* **201**, 329 (1931).
9. *Sborník z I. konferencie o karbonyloch*. SAV a VŠT, Košice 1968.

Do redakcie došlo 17. 1. 1968

V revidovanej podobe 27. 7. 1968

Adresa autorov:

*RNDr. Juraj Zima, prof. RNDr. Miloslav Dillinger, Katedra anorganickej chémie
Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, Šmeralova 2.*