

## DIE THERMISCHE ZERSETZUNG DER DIMETHYLFORMAMIDKOMPLEXE VON EINIGEN ÜBERGANGSMETALLEN

M. GLAVAS und I. RIBAR

Prirodno-Matematički fakultet, Hemijski Institut, Sarajevo, Vojvode Putnika b.b. Jugoslavija

(First received 28 May 1968; in revised form 22 July 1968)

**Abstract**—The thermal decomposition of 24 complexes of chromium(III), iron(III), iron(II), manganese(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II) and cadmium(II) of N,N-dimethylformamide (DMF) were studied by thermogravimetry and differential thermal analysis. The thermal dissociation of  $MnCl_2 \cdot 2DMF$ ,  $MnBr_2 \cdot 3DMF$ ,  $CoCl_2 \cdot 3DMF$ ,  $CoBr_2 \cdot 3DMF$ ,  $CoJ_2 \cdot 6DMF$ ,  $NiCl_2 \cdot 3DMF$ ,  $NiBr_2 \cdot 3DMF$ ,  $NiJ_2 \cdot 6DMF$ ,  $CuCl_2 \cdot 2DMF$ ,  $CdCl_2 \cdot 2DMF$  and  $CdJ_2 \cdot 2DMF$  involved intermediate lower solvates. The desolvations process of other complexes of dimethylformamide takes place in one step.

### EINLEITUNG

DIE IN der letzter Zeit durchgeführte Untersuchungen zeigten, dass verschiedene organische Verbindungen, die Sauerstoff enthalten, die Koordinationsfähigkeit gegen Metallsalzen besitzen. So wurden viele Komplexe mit Dimethylsulfoxid dargestellt [1–4]. Es wurde festgestellt, dass in diesen Verbindungen, mit Ausnahme von nur einigen Dimethylsulfoxidkomplexe, der Sauerstoffatom als Donator auftritt. Die Synthese der Komplexen mit N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid und mit verschiedenen anderen Amiden erwies, dass die Amide auch Donatorseigenschaften haben. In diesen Komplexen kommt es zur Koordination auch über den Sauerstoffatom. Viele Autoren haben die Vorbereitung, die Struktur und spectrochemische Eigenschaften von Dimethylformamidkomplexen behandelt [5–17]. Immerhin, haben wir in der Literatur die Angaben über das thermische Verhalten von diesen Verbindungen nicht gefunden. Daher haben wir in dieser Arbeit, unter Verwendung der thermo-

1. F. A. Cotton und R. Francis, *J. Am. chem. Soc.* **82**, 2986 (1960).
2. H. L. Schläfer und W. Schaffernicht, *Angew. Chem.* **72**, 618 (1960).
3. W. D. Meek, K. D. Straub und S. R. Drago, *J. Am. chem. Soc.* **82**, 6013 (1960).
4. J. Selbin, E. W. Bull und L. H. Holmes, *J. inorg. nucl. Chem.* **16**, 219 (1961).
5. J. Archambault und R. Rivert, *Can. J. Chem.* **36**, 1461 (1958).
6. T. Moeller und V. Galasyn, *J. inorg. nucl. Chem.* **12**, 259 (1960).
7. D. Ehrlich und W. Siebert, *Z. anorg. allg. Chem.* **303**, 96 (1960).
8. S. Buffagni und T. Dunn, *J. chem. Soc.* 5105 (1961).
9. C. L. Rollinson und R. C. White, *Inorg. Chem.* **1**, 281 (1962).
10. S. R. Drago, W. D. Meek, D. M. Joesten und L. LaRoche, *Inorg. Chem.* **2**, 124 (1963).
11. P. Piret, *Bull. Soc. chim. Fr.* **10**, 1981 (1962).
12. J. Gabillon und P. Piret, *Bull. Soc. chim. Fr.* **2**, 551 (1962).
13. T. Nortia, *Suomen Kemi.* **35B**, **9**, 169 (1962).
14. M. A. Jungbauer und C. Curran, *Nature, Lond.* **202**, 290 (1964).
15. S. S. Krishnamurthy und S. Soundarajan, *J. inorg. nucl. Chem.* **8**, 1689 (1966).
16. S. S. Krishnamurthy und S. Soundarajan, *Current Sci. (India)* **15**, 389 (1966).
17. R. C. Paul, B. R. Sreenathan, *Indian J. Chem.* **9**, 382 (1966).

gravimetrischen (TGA) und differentialthermischen Analyse (DTA), die thermische Eigenschaften folgender Komplexe untersucht:  $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ,  $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{DMF}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ,  $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{DMF}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMF}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{DMF}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMF}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ,  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ,  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ,  $\text{ZnJ}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ,  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{DMF}$  und  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{DMF}$ . Von diesen Verbindungen wurden, unseres Wissens,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$  und  $\text{CuBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$  zum ersten Mal synthetisiert, während sich einige andere Komplexe durch einen grösseren Gehalt an DMF von den früher besprochenen Dimethylformamidkomplexe[14] unterscheiden. Diese Komplexe, die wir isoliert haben, entsprechen nach ihrer Zusammensetzung den niedrigeren Dimethylsulfoxid-Addukten entsprechenden Metallsalzen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

*Verwendete Chemikalien.* Alle gebrauchten Chemikalien waren p.a. N,N-Dimethylformamid der Firma Merck wurde ohne weitere Reinigung verwendet. Die Hydrate von Halogeniden, mit Ausnahme von  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , wurden vor der Synthese durch Erwärmen entwässert.

*Synthese.* Die Darstellung der DMF-Komplexe von Halogeniden und von Nitraten wurde folgenderweise durchgeführt. Die entsprechenden wasserfreien oder wasserhaltigen anorganischen Salze wurden in einem grossen Überschuss des DMF aufgelöst. Dann wurde das Überschuss des Lösungsmittels durch Vakuumdestillation bei cca 60°C entfernt. Die Kristallisation der Komplexen aus der gesättigten Lösungen trat gewöhnlich gleich nach Abkühlen auf Zimmertemperatur ein. Der ausgeschiedene Komplex wurde dann unter Ausschliessung der Feuchtigkeit abfiltriert und im Vakuum über Kieselgel bei Zimmertemperatur getrocknet.  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMF}$  und  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMF}$  wurden nach dem Verfahren von Drago[10] unter Verwendung der 2,2-Dimethoxypropan als Entwässerungsmittel dargestellt.

*Analyse.* Die Zusammensetzung der untersuchten Komplexen wurde durch komplexometrische Bestimmung des Metalls und volumetrische bzw. potentiometrische Bestimmung der Halogenide festgestellt. In den Komplexen von Nitraten und Perchloraten wurden diese Anionen gravimetrisch als Nitron Salz bestimmt. Einige DMF-Komplexe wurden auch auf den DMF-Gehalt analysiert, wobei das DMF durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  bestimmt wurde[15]. Die Resultate der Analyse einiger DMF-Komplexe sind in der Tabelle angegeben.

Table 1. Analyse der DMF-Komplexe

Komplex	Metall		Anion		DMF	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
$\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$	17,02	16,88	21,02	20,31		
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{DMF}$	14,57	14,65	30,45	30,84	54,4	54,51
$\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$	13,60	13,41	36,82	36,51		
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$	23,15	23,14	24,96	25,05	52,3	51,75
$\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$	34,15	34,11	21,63	21,52	44,1	44,36

Die angegebenen Analysendaten sind Mittelwerte aus mehreren Einzelbestimmungen. Die Zusammensetzung der Komplexe unterschied sich bei wiederholten Synthese meist nicht mehr als um  $\pm 0,5\%$ .

*Die thermogravimetrische Analyse.* Die TGA wurde mit der Thermowaage der Firma Amsler, Typ Chévénard (mit graphischer Registrierung) durchgeführt. Ein Muster von 90 bis 120 mg wurde in einem offenen Quarztiegel an der Luft thermolysiert. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 5°C/Min. Jeder Komplex wurde mindestens zweimal thermolysiert.

*Die differentialthermische Analyse.* Für die differentialthermische Analyse wurde die DTA-Apparatur der Firma Linseis (mit optischer Registrierung) verwendet. Dabei wurde die schichtenweise Packung des Musters angewendet: 300 mg des Musters wurde in einen zylindrischen Platin-Gefäß zwischen gleiche Schichten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (je 100 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gelegt. Die Temperatur und Temperaturdifferenz wurden mit einem Pt-Pt/Rh Thermoelement gemessen. Auch bei der Verwendung dieser thermischen Methode betrug die Aufheizgeschwindigkeit  $5^\circ\text{C}/\text{Min}$ .

## RESULTATE UND DISKUSSION

### TGA-Untersuchungen

Abb.1 zeigt, dass die Thermolyse dieser DMF-Komplexen unter intermediären Bildung mehr oder weniger stabilen niedrigeren Solvaten verläuft. Beim

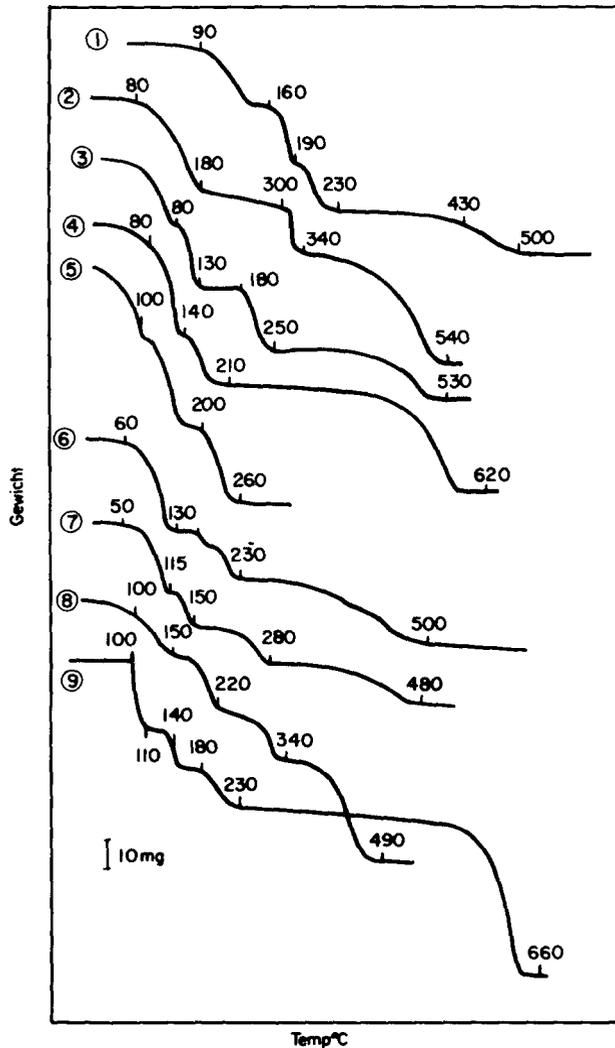


Abb. 1. Thermogravimetrische Kurve von: (1)  $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ; (2)  $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ; (3)  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ; (4)  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ; (5)  $\text{NiI}_2 \cdot 6\text{DMF}$ ; (6)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ; (7)  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ; (8)  $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$  und (9)  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ .

Abbau von  $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$  treten als Zwischenprodukte das Diaddukt ( $130^\circ\text{--}160^\circ\text{C}$ ) und das Monoaddukt ( $190^\circ\text{--}210^\circ\text{C}$ , Kurve 1) auf, und bei der Thermolyse von  $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$  (Kurve 2) entsteht das Monoaddukt, das im Temperaturbereich von  $180^\circ$  bis  $300^\circ\text{C}$  stabil ist. Im Laufe der Thermolyse von  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$  (Kurve 3) entstehen die Addukte mit zwei (erste Stufe) bzw. mit einem DMF-Molekül ( $130^\circ\text{--}190^\circ\text{C}$ ).  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$  (Kurve 4) verliert zuerst zwei DMF-Moleküle und das Monoaddukt tritt in einem engen Temperaturbereich von  $140^\circ$  bis  $155^\circ\text{C}$  auf. Die erste Desolvationsstufe von  $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{DMF}$  (Kurve 5), die bei  $100^\circ\text{C}$  endet, führt zur Bildung des Triadduktes.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$  (Kurve 6) gibt zuerst 1,25 DMF-Molekül ab. Das so entstandene Zwischenprodukt mit 0,75 DMF, das im Temperaturbereich von  $130^\circ$  bis  $160^\circ\text{C}$  stabil ist, desolvatisiert sich unter Auftreten des Adduktes mit 0,5DMF, was an der Kurve 6 mit dem Knickpunkt bei  $170^\circ\text{C}$  angedeutet ist. Die während der Thermolyse des  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$  (Kurve 7) entstandene Zwischenprodukte sind: das Monoaddukt ( $115^\circ\text{--}135^\circ\text{C}$ ) und das Hemiaddukt ( $160^\circ\text{--}230^\circ\text{C}$ ). Beim Abbau des  $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$  (Kurve 8) entsteht zuerst das Diaddukt ( $150^\circ\text{--}190^\circ\text{C}$ ) und dann das Monoaddukt ( $220^\circ\text{--}290^\circ\text{C}$ ). Die abgestufte Abgabe des DMF ist beim  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$  (Kurve 9) durch ganz horizontalen Plateaus (im Intervall von  $110^\circ$  bis  $140^\circ\text{C}$  für das Monoaddukt, und von  $150^\circ$  bis  $180^\circ\text{C}$  für das Hemiaddukt) sehr klar angedeutet.

Die abgestufte Desolvation des DMF wurde auch beim  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{DMF}$  und  $\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{DMF}$  festgestellt. Das  $\text{CdJ}_2 \cdot 2\text{DMF}$  gibt das DMF in zwei Stufe unter intermediären Bildung des Monoadduktes ( $140^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$ ) ab. Das  $\text{CoJ}_2 \cdot 6\text{DMF}$  desolvatisiert sich unter Auftreten des Pentaadduktes.

Der Desolvationsprozess der anderen Komplexe in einer Stufe verläuft.

Die Existenzbereiche der desolvatisierten Metallsalzen sind nur an der TGA-Kurven der Halogenid-Komplexen von  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  und  $\text{Cd}^{+2}$  registriert. Bei anderen Halogenid-Komplexen, als auch bei den  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMF}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{DMF}$  und  $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{DMF}$  folgt die Zersetzung des Metallsalzes gleich dem Desolvationsprozess.

### *DTA-Untersuchungen*

Die in Abb. 2 dargestellten DTA-Kurven der einigen DMF-Komplexen zeigen den endothermen Effekt der primären Zersetzung der Addukte (das erste Minimum). In den meisten Fällen löst sich das so entstandene niedrigere Addukt in dem freigewordenen DMF. Das zweite endotherme Peak ist durch das Sieden der Lösung verursacht. Die exothermen Peaks bei höheren Temperaturen sind eine Folge des Zersetzung des Metallsalzes unter Oxydation. Auf DTA-Kurven von  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ,  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$  und von Addukten der Cadmium-Salzen sind die exothermen Peaks nicht vermerkt (Kurve 3, 4 und 9).

Die abgestufte früher während der TGA festgestellte Abgabe des DMF ist auch auf den DTA-Kurven von diesen Verbindungen registriert. So ist an der DTA-Kurve von  $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$  (Kurve 2) das Peak mit Temperaturmaximum bei  $345^\circ\text{C}$  ein Resultat der DMF-Abgabe aus dem  $\text{CoBr}_2 \cdot \text{DMF}$ . Die Peaks bei  $260^\circ\text{C}$  bzw.  $240^\circ\text{C}$  an DTA-Kurven 3 und 4 kann man dem DMF-Ablaufes aus dem Monoaddukt von  $\text{NiCl}_2$  und  $\text{NiBr}_2$  zuschreiben. Die letzte Stufe des Desolvationsprozesses von  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ , der Abbau des  $\text{CuCl}_2 \cdot 0,75 \text{DMF}$ , verursacht den Peak bei  $210^\circ\text{C}$  (Kurve 6). Auf die intermediären Bildung von  $\text{MnCl}_2 \cdot \text{DMF}$

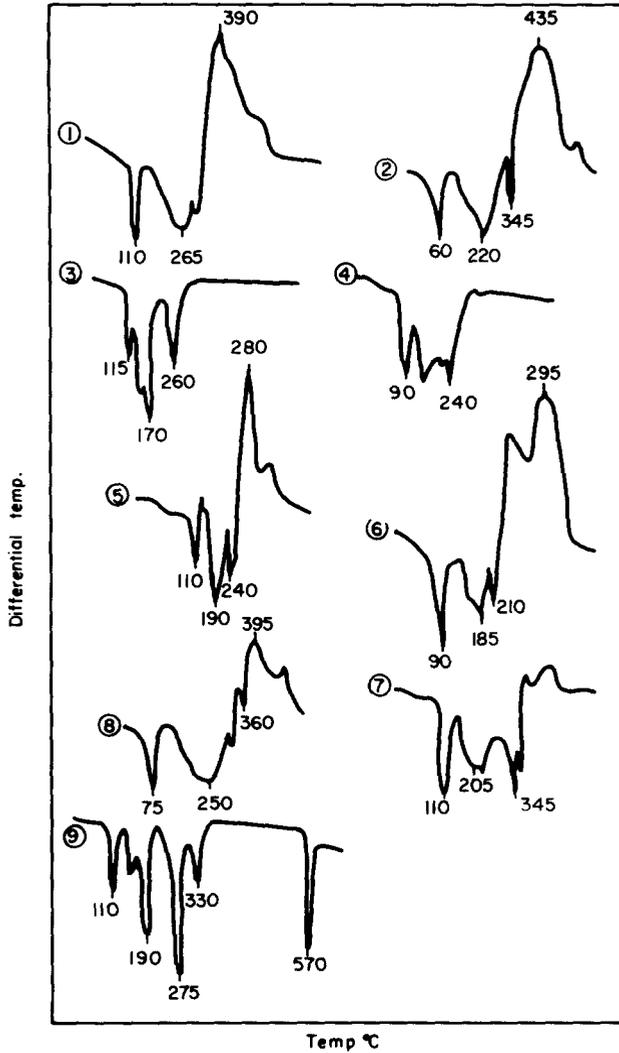


Abb. 2. DTA-Kurve von: (1)  $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ; (2)  $\text{CoBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ; (3)  $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ; (4)  $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$ ; (5)  $\text{NiJ}_2 \cdot 6\text{DMF}$ ; (6)  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ; (7)  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ ; (8)  $\text{MnBr}_2 \cdot 3\text{DMF}$  und (9)  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$ .

weist das Peak bei  $345^\circ\text{C}$  an der DTA-Kurve 7 hin. Die stufenweise Desolvation von  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{DMF}$  wird auch von der DTA-Kurve dieser Verbindung (Kurve 9) bestätigt.