

## Príprava chloridu tetrakarbonylželeznatého a sledovanie jeho termického rozkladu

J. JALŮVKA, J. ZIMA

*Katedra chemických základov Inžinierstva Vysokej školy technickej,  
Košice*

*Katedra anorganického chémie Prírodovedeckej fakulty Univerzity Komenského,  
Bratislava*

Opisuje sa nepriama chlorácia pentakarbonylu železa pomocou chloridu karbonylu, pri ktorej sa chlór vyvíja len v reakčnom prostredí. Výhoda tejto metódy spočíva v lepšom využití chlóru vzniknutého pri reakcii, v presnejšom dávkovaní reakčného činidla a vo väčšej reakčnej rýchlosti.

Reakcia chlóru s pentakarbonylom železa, ktorú opísali W Hieber a G. Bader [1], môže prebiehať pôsobením molekuly alebo atómu chlóru na molekulu karbonylu, čiže produkt chlorácie môže vzniknúť nielen jedným spôsobom. Či k chlorácii dochádza stykom karbonylu kovu s atómovým alebo molekulovým chlórrom, dosiaľ ťažko rozhodnúť.

V našej práci sme sledovali nielen nový spôsob prípravy chloridu tetrakarbonylželeznatého, ale aj nový spôsob overenia termického rozkladu tejto látky na Paulikovom—Erdeyovom derivatografe, typ OD-101 (676). Uvedenou metódou sme graficky zaznamenali, pri akej teplote dochádza k uvoľneniu kysličníka uhoľnatého, zistili sme, v akom množstve sa CO uvoľňuje, ďalej či ide o proces endotermický alebo exotermický, a potvrdili sme existenciu vzniknutých medziproduktov. Derivatogram vylučuje existenciu diskutabilného chloridu trikarbonylželeznatého a potvrdzuje jestvovanie chloridu dikarbonylželeznatého a monokarbonylželeznatého.

W. Hieber a spolupracovníci [2] sledovali pri termickom rozklade chloridu tetrakarbonylželeznatého množstvo uvoľneného kysličníka uhoľnatého meraním jeho objemu. Touto metódou sa nedala graficky znázorniť a dobre určiť strmosť termického rozkladu pri určitých teplotách a priebeh procesu. Nami dosiahnuté výsledky odstraňujú opísané nedostatky a v podstate sa zhodujú s údajmi W. Hieberta.

### Experimentálna časť

#### *Preparatívna časť*

##### *Príprava $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$*

Do tmavej a suchej reakčnej banky o obsahu ca 50 ml odpipetujeme 30 ml čistého pentakarbonylu železa. Banku uzavrieme zátkou s tmavou prírodnou a odvodnou trubicou a s teplomerom a vložíme do suchého ľadu. Odvodnú trubicu spojíme s vhodnou tmavou predlohou, chladenou suchým ľadom, v ktorej sa zachytáva vzniknutý preparát. Obsah reakčnej banky ochladíme na teplotu  $-10^\circ\text{C}$  a plynú zmes chloridu karbonylu s argónom a s nadbytkom CO zavádzame do pentakarbonylu železa. Pretože reakcia plynnej zmesi s pentakarbonylom železa je značne exotermická, regulujeme prívod plynu tak, aby teplota neprekročila  $-5^\circ\text{C}$ . Vzniknutý chlorid tetrakarbonylželeznatý ako ľahká

práškovitá látka je prechádzajúcim plynom strhovaný do predlohy, kde sa uchováva v atmosfére chloridu karbonylu. Výťažok bol 55 %.

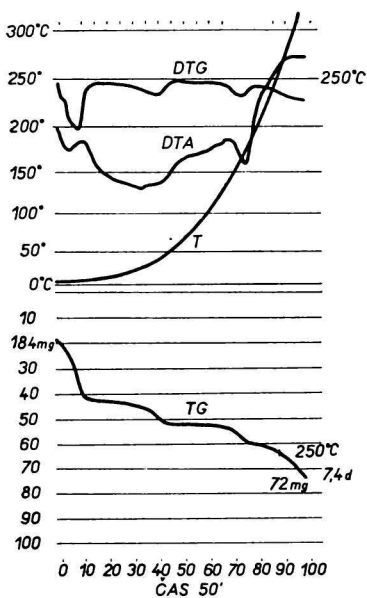
Čistý preparát je jasnožltá látka, ktorá sa vplyvom vlhkosti, tepla a svetla ľahko rozkladá na príslušnú železnatú soľ, čo sa prejaví zmenou sfarbenia do šeda.

### Analytická časť

Chemikálie použité na syntézu i analýzu boli čistoty p. a. Čistota pentakarbonylu železa sa kontrolovala meraním magnetickej susceptibility.

### Stanovenie železa a chlóru

Z preparátu zachyteného v atmosfére chloridu karbonylu (predloha chladená suchým ľadom) sme v tmavej komore pri červenom svetle rýchlo odvážili v navažovačke 0,1–0,2 g látky. Po jej rozpustení vo vode sa okamžite uvoľnil kyslíčnik uhoľnatý a roztok zostal bezfarebný. Návažok sa musí robiť v inertnej atmosfére, aby nenastal zreteľný rozklad látky. V roztoku sme stanovili ióny Fe(II) a Cl<sup>-</sup> odmernými metódami.



Obr. 1. Derivatogram  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ .

### Stanovenie kysličníka uhoľnatého

Za podmienok uvedených pri analýze železa a chlóru sme odvážili do Geisslerovho prístroja 1,00–2,00 g látky a z úbytku spôsobeného uvoľneným kyslíčnikom uhoľnatým pri reakcii látky s vodou sme vypočítali jeho obsah.

#### Analýza

vypočítané:	23,39 % Fe,	29,70 % Cl,	46,91 % CO;
zistené:	23,83 % Fe,	29,85 % Cl,	49 % CO.

Pretože tento spôsob stanovenia kysličníka uhoľnatého nie je presný, zistili sme jeho obsah presnejšie z derivatogramu.

*Sledovanie termického rozkladu chloridu tetrakarbonylželeznatého*

Rozklad látky spôsobený teplom (čiastočne aj stopami vodných pár) sme sledovali pomocou derivatografu v dusíkovej atmosfére za týchto podmienok:

citlivosť váhy	200 mg
návažok	184 mg
nastavená teplota	300 °C
teplota inertu na začiatku expozície	0 °C
začiatkové napätie pecky	10 V
rýchlosť zmeny napätia pecky	200 minút
pohyb bubna: jedna otáčka za	50 minút
citlivosť DTA	1/10
citlivosť DTG	1/30
teplota miestnosti	22 °C
relatívna vlhkosť vzduchu	70 %

Látka sa zahrievala vo veľkom téglíku.

Keďže prístroj je konštruovaný pre teploty vyššie, než je teplota miestnosti, bolo potrebné téglík aj priestor pecky pred expozíciou ochladiť suchým ľadom na teplotu  $-25$  až  $-30$  °C, ktorá do začiatku expozície stúpila na uvedenú hodnotu.

Z derivatogramu (obr. 1) vyplýva:

1. Začiatkový rozklad látky nastáva od teploty 0 °C.
2. K úplnému rozkladu dochádza pri teplote do 200 °C.
3. Rozklad je trojstupňový. Najväčší váhový úbytok sa zaznamenal v prvých 10 minútach pri teplote do 10 °C a je v priemere 23,10 %, čo zodpovedá odštiepeniu dvoch molekúl CO z analyzovanej látky. V ďalšom priebehu procesu asi do 23 minút pri teplote do 50 °C pozorovať rozklad zodpovedajúci odštiepeniu tretej molekuly CO. Do 40 minút sa odštiepuje štvrtá molekula CO pri teplote do 200 °C. Celkový úbytok na váhe je v priemere 47,20 %, čo približne zodpovedá teoretickému výpočtu. Uvedené údaje potvrdzujú aj krivky DTG, TG a DTA.
4. Endotermické odštiepenie kyslíčnika uhoľnatého znázorňuje krivka DTA.
5. Od 40 minút teplota prekračuje 200 °C, pričom ďalší čiastočný kontinuálny úbytok na váhe možno vysvetliť vprechádzaním vzniknutých chloridov železa.

*Ďakujeme prof. RNDr. Miloslavovi Dillingerovi, vedúcemu Katedry anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK v Bratislave, za záujem o túto prácu.*

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДА ТЕТРАКАРБОНИЛА ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА  
И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ  
ДЕРИВАТОГРАФА

Я. Ялужка, Ю. Зима

Кафедра химии Metallургического факультета Политехнического института,  
Кошице

Кафедра неорганической химии Естественного факультета Университета  
им. Коменского, Братислава

Описан метод косвенного хлорирования пентакарбонила железа, основанный на использовании свободного активного хлора прямо при реакции, что ведет к увеличению скорости реакции. Разложение полученного тетракарбонила железа при нагревании изучалось с помощью дериватографа. Было доказано, что разложение вещества протекает в три фазы. Вещество при температуре до 200° полностью было разложено за 40 минут. Над 200° начиналось улетучивание хлоридов железа.

*Перевела Т. Диллингерова*

PREPARATION OF IRON(II) TETRACARBONYL CHLORIDE AND THE  
EXAMINATION OF ITS THERMIC DECOMPOSITION

J. Jalůvka, J. Zima

Department of Chemical Fundaments of Metallurgy, Technical University,  
Košice

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

An indirect chlorination of iron pentacarbonyl by means of carbonyl chloride is described, where chlorine is evolved in the reaction medium. Advantage of this method lies in a better utilization of chlorine originated in the reaction, in a more precise dosing of the reagent and in a higher reaction rate.

*Translated by Z. Votický*

LITERATÚRA

1. Hieber W., Bader G., *Z. anorg. allgem. Chem.* **190**, 193 (1930).
2. Hieber W., Ries K., Bader G., *Z. anorg. allgem. Chem.* **201**, 329 (1931).

Do redakcie došlo 16. 12. 1966  
V revidovanej podobe 25. 10. 1967

*Adresa autorov:*

*Doc. RNDr. Jaromír Jalůvka, Katedra chemických základov hutníctva Hutnickej fakulty Vysokej školy technickej, Košice, Švermova 5.*

*Prom. chem. Juraj Zima, Katedra anorganickej chémie Prírodovedeckej fakulty UK, Bratislava, Šmeralova 2.*