

REINHARD NAST und GUNTHER BECK

Alkynylverbindungen von Übergangsmetallen, XVIII¹⁾

Zur Existenz von Alkynyl-pentacyanoferraten

Aus dem Chemischen Staatsinstitut, Institut für Anorganische Chemie
der Universität Hamburg

(Eingegangen am 17. März 1962)

Die durch Umsetzung von $K_2[Fe(CN)_5NO]$ mit $KC\equiv CR$ ($R = H, CH_3, C_6H_5$) in flüss. Ammoniak erhaltenen und früher als $K_4[Fe(CN)_5C\equiv CR]$ formulierten Fällungen bestehen in Wirklichkeit aus $K_4[Fe(CN)_5NO_2]$. Die Bildung des Kalium-nitropentacyanoferrats(II) wird durch einen Wassergehalt des sehr hygroskopischen $K_2[Fe(CN)_5NO]$ verursacht. — Bei Versuchen zur Darstellung von Alkynyl-pentacyanoferraten(III) durch Umsetzung von $K_2Na[Fe(CN)_5NO_2]$ bzw. $Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2 H_2O$ mit $KC\equiv CR$ ($R = H, C_6H_5$) in flüss. Ammoniak erfolgt, statt einer Substitution, Reduktion zu den entsprechenden Pentacyanoferraten(II). Bei der Umsetzung des Nitrokomplexes konnten als Oxydationsprodukte Diacetylen bzw. Diphenylbutadiin nachgewiesen werden.

1. Umsetzung von $K_2[Fe(CN)_5NO]$ mit $KC\equiv CR$

Vor einigen Jahren wurde die Umsetzung des in flüss. NH_3 leichtlöslichen Dikalium-nitrosylpentacyanoferrats mit den Kaliumsalzen des Acetylens, Propins und Phenylacetylens untersucht und den hierbei erhaltenen gelben, luftbeständigen Fällungen auf Grund der Analysen (K-, Fe-, CN-Bestimmungen) die Formeln $K_4[Fe(CN)_5C_2H]$ · NH_3 , $K_4[Fe(CN)_5C_2CH_3]$ und $K_4[Fe(CN)_5C_2C_6H_5]$ zuerteilt²⁾. Der Reaktionsablauf wurde durch die Gleichungen



beschrieben.

Die Nacharbeitung dieser Reaktion zeigte nun, daß die erhaltenen Fällungen aus dem seit langem bekannten Kalium-nitropentacyanoferrat(II), $K_4[Fe(CN)_5NO_2]$, bestehen, unabhängig von der Art des verwendeten Kaliumalkynylids. Das bei allen Reaktionen gebildete $K_4[Fe(CN)_5NO_2]$ erwies sich sowohl analytisch als auch IR-spektroskopisch ($\nu_{C\equiv N}$ 2070/cm, ν_{NO_2} (symm. + asymm.) 1292/cm, δ_{NO_2} 825/cm^{*)}) identisch mit dem nach den Literaturangaben³⁾ aus wäßrigem Medium erhaltenen Kaliumnitro-

^{*)} Aufgenommen als KBr-Preßling im NaCl-Bereich mit Perkin-Elmer-Spektrometer Modell 21.

¹⁾ XVII. Mitteil.: R. NAST, O. KÜNZEL und R. MÜLLER, Chem. Ber. 95, 2155 [1962], vorstehend.

²⁾ R. NAST und F. URBAN, Z. anorg. allg. Chem. 289, 244 [1957].

³⁾ K. A. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 312, 11 [1900].

pentacyanoferrat(II). Wie sich zeigte, ist die Menge des gebildeten Nitrokomplexes abhängig vom Wassergehalt des als Ausgangsmaterial verwendeten $K_2[Fe(CN)_5NO]$.

Wie schon L. PLAYFAIR feststellte⁴⁾, ist dieses hygroskopisch, und eigene Wägungen wasserfreier Präparate an der Luft ergaben je nach Oberflächenbeschaffenheit schon im Verlauf von Sekunden bis zu wenigen Minuten eine Gewichtszunahme, die zunächst etwa einem halben Mol. Wasser entsprach und die dann wesentlich langsamer ansteigend bis auf $K_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$ verfolgt wurde.

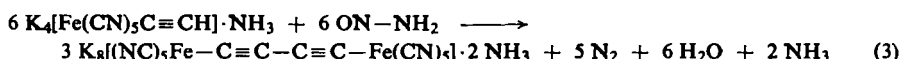
Die auf diese Weise eingebrachten Mengen Wasser verursachen nun in flüss. NH_3 nach den Gleichungen



die Bildung des Nitrokomplexes, der bekanntlich gemäß (2b) aus wäßrigen Lösungen leicht zugänglich ist.

Ein Vergleich der Formelgewichte von „ $K_4[Fe(CN)_5C_2H] \cdot NH_3$ “ (384) und „ $K_4[Fe(CN)_5C_2CH_3]'$ “ (381) mit dem von $K_4[Fe(CN)_5NO_2]$ (388), zeigt, daß die Analysenwerte von K, Fe und CN dieser drei Formulierungen einander sehr ähnlich sind und auf diese Weise die vermeintlichen Alkynyl-pentacyanoferrate(II) vorgetäuscht wurden. Dies gilt jedoch nicht für das „ $K_4[Fe(CN)_5C_2C_6H_5]'$ “. Eine analytische und IR-spektroskopische Untersuchung des bei der Umsetzung von wasserhaltigem $K_2[Fe(CN)_5NO]$ mit überschüssigem $KC_2C_6H_5$ erhaltenen $K_4[Fe(CN)_5NO_2]$ ergab jedoch eine Beimengung des Produktes mit merklichen Mengen an Diphenylbutadiin. Dieses auf noch ungeklärte Weise gebildete Nebenprodukt führte zu der irrigen Formulierung $K_4[Fe(CN)_5C_2C_6H_5]$.

In der früheren Arbeit von NAST und URBAN²⁾ wurde festgestellt, daß beim Aufkochen der gelben Suspension des vermeintlichen $K_4[Fe(CN)_5C \equiv CH]$ in flüss. NH_3 mit überschüssigem KC_2H diese in eine blauschwarze, explosive Verbindung übergeht, die als ein Butadiin-Komplex angesprochen wurde, der sich nach der Gleichung



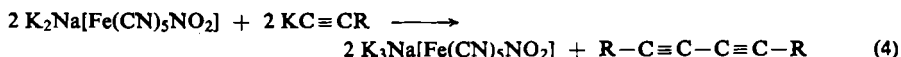
gebildet haben soll. Mit der Identifizierung der gelben Primärfällung als $K_4[Fe(CN)_5NO_2]$ sind jedoch nun alle Voraussetzungen für den Ablauf der Gl. (3) entfallen und die Formulierung des „Butadiin-Komplexes“ gegenstandslos geworden. Eine erneute Untersuchung hat gezeigt, daß eine Suspension des Nitrokomplexes in flüss. NH_3 gegenüber überschüssigem KC_2H völlig indifferent ist und daß die Bildung des blauschwarzen „Butadiin-Komplexes“ auf eine Reaktion des noch unverbrauchten, nunmehr wasserfreien $K_2[Fe(CN)_5NO]$ mit überschüssiger KC_2H -Lösung zurückzuführen ist. Versuche zur Identifizierung dieser Verbindung sind im Gange.

2. Umsetzung von $K_2Na[Fe(CN)_5NO_2]$ bzw. $Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2 H_2O$ mit Alkaliacetylen

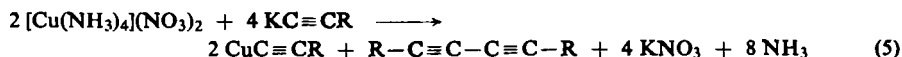
Im Anschluß an die oben beschriebenen Untersuchungen wurde die Darstellung von Alkynyl-pentacyanoferraten(III), ausgehend von den in flüss. NH_3 löslichen Eisen(III)-Komplexen $K_2Na[Fe(CN)_5NO_2]$ bzw. $Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2 H_2O$ versucht. Bei der Umsetzung dieser Verbindungen in flüss. NH_3 mit KC_2R bzw. NaC_2R

⁴⁾ Liebigs Ann. Chem. 74, 327 [1850].

(R = H, C₆H₅) erfolgte jedoch, statt der erwarteten Substitution, Reduktion zu ammoniakschwerlöslichen Pentacyanoferraten(II). Bei der gemäß



zu formulierenden Reaktion des Nitrokomplexes konnte als Oxydationsprodukt Diacetylen bzw. Diphenylbutadiin nachgewiesen werden. Eine ähnliche Redoxreaktion war schon früher bei der Umsetzung von Kupfer(II)-Salzen mit Alkaliacetylidn nach



beobachtet worden⁵⁾.

Bei der Umsetzung von Pentacyanoamminferrat(III) mit Natriumacetylidn mußte vom wasserhaltigen Na₂[Fe(CN)₅NH₃] · 2 H₂O ausgegangen werden, da dieses nicht unzersetzt zu entwässern ist. Dabei erfolgt auch hier eine Reduktion zum Eisen(II)-Komplex unter Bildung von ammoniakschwerlöslichem Na₃[Fe(CN)₅NH₃]. Die Reaktion nimmt aber offensichtlich einen völlig anderen Verlauf. Bei der Suche nach dem gebildeten Oxydationsprodukt konnte weder Diphenylbutadiin noch N₂, N₂O, Nitrit oder Nitrat nachgewiesen werden. Jedoch enthält der Filtratrückstand ein in organischen Solvenzien lösliches braunes öliges Produkt, in dessen bandenreichem IR-Spektrum eine ν_{C=O}-Frequenz erkennbar ist.

Das nach der Gl. (4) gebildete Diacetylen HC≡C-C≡CH wurde beim Verdampfen des Lösungsmittels im abziehenden Ammoniak mit ammoniakalischer Kupfer(I)-chlorid-Lösung als braunrotes Cu₂C₄ nachgewiesen. Das entstandene, in flüss. NH₃ schwerlösliche Diphenylbutadiin wurde nach Extraktion des Niederschlages von Pentacyanoferrat(II) mit Äther oder Benzol durch den Schmelzpunkt und IR-spektroskopisch⁶⁾ identifiziert.

Das nach Gl. (4) gebildete K₃Na[Fe(CN)₅NO₂] war bisher unbekannt; von diesem Verbindungstyp ist in der Literatur das Tetranatrium-⁷⁾, Tetrakalium-³⁾ und Dikaliumdinatriumsalz⁸⁾ beschrieben. Das aus Na₂[Fe(CN)₅NH₃] · 2 H₂O und Natriumacetylidn entstandene Na₃[Fe(CN)₅NH₃] wird hier erstmals wasserfrei erhalten. Wie sich zeigte, ist die Verbindung stark hygroskopisch, wobei nach der Gleichung



eine Aquotisierung erfolgt. Nach mehrtägigem Liegen an der Luft wurde die Wasseraufnahme bis zur Bildung eines Tetrahydrates verfolgt. Das IR-Spektrum dieser Verbindung erwies sich als identisch mit dem des schon früher vermessenen⁹⁾ Na₃[Fe(CN)₅H₂O] · H₂O.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg durchgeführt. Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

⁵⁾ R. NAST und W. PFAB, Chem. Ber. 89, 418 [1956].

⁶⁾ H. H. SCHLUBACH und E. W. TRAUTSCHOLD, Liebigs Ann. Chem. 594, 68 [1955].

⁷⁾ K. A. HOFMANN, Z. anorg. allg. Chem. 11, 279 [1896].

⁸⁾ J. G. PEREIRA, An. Soc. españ. Física Quím. 13, 144 [1915].

⁹⁾ E. F. G. HERINGTON und W. KYNASTON, J. chem. Soc. [London] 1955, 3555.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle nachstehend beschriebenen Umsetzungen wurden in einer geschlossenen Apparatur unter Ausschluß von Luftsaauerstoff durchgeführt.

1. *Umsetzung von $K_2[Fe(CN)_5NO]$ mit KC_2R ($R = H, CH_3, C_6H_5$):* Das als Ausgangsprodukt verwendete $K_2[Fe(CN)_5NO]$ wurde nach BRAUER¹⁰ dargestellt. Das Rohprodukt wurde in Methanol gelöst, filtriert und mit Äther wieder ausgefällt. Das so staubfein erhaltliche und deshalb besonders hygroskopische Produkt wurde anschließend in möglichst wenig Wasser gelöst und diese Lösung bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß eindunsten gelassen, wobei zentimeterlange, durchscheinend-rote Kristalle entstanden. Nach mehrtägigem Trocknen i. Hochvak. über P_2O_5 bei Raumtemperatur waren die Kristalle undurchsichtig-hellrosa geworden.

$K_2[Fe(CN)_5NO]$ (294.2) Ber. Fe 18.99 Gef. Fe 18.9

Die Umsetzung des Nitrosylpentacyano-Komplexes in flüss. NH_3 mit den *Kaliumsalzen des Acetylens, Propins und Phenylacetylens* wurde nach den Literaturangaben²⁾ durchgeführt. Das hierbei in *allen Fällen* erhaltene $K_4[Fe(CN)_5NO_2]$ wurde IR-spektroskopisch (s. S. 2161) und analytisch identifiziert.

2. *Umsetzung von $K_2Na[Fe(CN)_5NO_2]$ mit KC_2H bzw. $KC_2C_6H_5$:* Zu einer filtrierten Lösung von 180 mg (2.8 mMol) KC_2H in 40 ccm flüss. NH_3 wird die dunkelrote Lösung von 965 mg (2.9 mMol) $K_2Na[Fe(CN)_5NO_2]$ ¹¹⁾ in 40 ccm flüss. NH_3 gegeben. Es fällt sofort ein flockiger gelbgrüner Niederschlag aus, der beim Aufkochen der Reaktionsmischung feinpulverig wird. Nach Filtration durch eine G4-Fritte wird dreimal mit je 40 ccm flüss. NH_3 gewaschen und anschließend 2 Stdn. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet.

Zum Nachweis des gebildeten *Diacetylens* wurde bei einer dieser Umsetzungen das Ammoniak verdampft und im abziehenden NH_3 Diacetylen als braunrotes Cu_2C_4 mit ammoniakalischer Kupfer(I)-chlorid-Lösung nachgewiesen.

$K_3Na[Fe(CN)_5NO_2]$ (372.4) Ber. Fe 15.00 K 31.51 Na 6.18 C 16.13 N 22.58
Gef. Fe 15.0 K 32.0 Na 6.1 C 16.47 N 21.51

Zur Identifizierung des bei der Umsetzung von $K_2Na[Fe(CN)_5NO_2]$ mit $KC_2C_6H_5$ gebildeten *Diphenylbutadiins* wurde die erhaltene Suspension von $K_3Na[Fe(CN)_5NO_2]$ und Diphenylbutadiin in flüss. NH_3 ohne vorherige Filtration zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Äther oder Benzol extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser wurde das Diphenylbutadiin in reichlichen Mengen gut kristallisiert (Schmp. 88.5°) erhalten und zusätzlich durch sein IR-Spektrum⁶⁾ identifiziert.

3. *Umsetzung von $Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2 H_2O$ mit NaC_2H bzw. $NaC_2C_6H_5$:* Zu der gelben Lösung von 645 mg (2.25 mMol) $Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2 H_2O$ ¹²⁾ in 50 ccm flüss. NH_3 wird bei -70° die Lösung von 80 mg (1.67 mMol) NaC_2H in 30 ccm flüss. NH_3 gegeben. Es fällt sofort ein violetter, flockiger Niederschlag aus. Beim Durchkochen der Reaktionsmischung hellt sich jedoch die Farbe der Fällung über Rosa nach Gelb auf. Nach Filtration wird zweimal mit je 50 ccm flüss. NH_3 gewaschen und 1 Stde. i. Hochvak. bei Raumtemperatur getrocknet. Die Ausbeute ist, bez. auf die eingesetzte Acetylidmenge, praktisch quantitativ.

$Na_3[Fe(CN)_5NH_3]$ (272.0) Ber. Fe 20.54 Na 25.37 C 22.08 H 1.11 N 30.90
Gef. Fe 20.5 Na 25.2 C 21.57 H 1.94 N 30.00

Ganz analog verläuft die Umsetzung von $Na_2[Fe(CN)_5NH_3] \cdot 2 H_2O$ mit $NaC_2C_6H_5$.

¹⁰⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorgan. Chemie, S. 1362, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.

¹¹⁾ K. A. HOFMANN, Liebigs Ann. Chem. 312, 9 [1900].

¹²⁾ G. BRAUER, Handbuch der präparativen anorgan. Chemie, S. 1130, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.

Zum Nachweis gasförmiger Oxydationsprodukte des NH_3 wurde eine Lösung von $\text{NaC}_2\text{C}_6\text{H}_5$ in flüss. NH_3 mit $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in einer hochvakuumdichten Apparatur, wie oben beschrieben, umgesetzt, jedoch die Temperatur nicht über -35° gesteigert. Hierbei wurde wiederum zunächst eine rotviolette Fällung gebildet, die sich beim Erwärmen auf -35° in das gelbe $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ umwandelte. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend mit flüssiger Luft ausgefroren und versucht, etwa gebildete gasförmige Reaktionsprodukte mit einer Töplerpumpe abzuführen. Hierbei konnte jedoch keinerlei Gasentbindung nachgewiesen werden.

Nach Auftauen und Abdampfen des Lösungsmittels war im Rückstand qualitativ weder Nitrit noch Nitrat feststellbar.

4. *Bildung von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ aus $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$* : Frisch dargestelltes, reingelbes $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ wurde unter Feuchtigkeitsausschluß eingewogen und dann in ein offenes Schälchen übergeführt. Nach 8 tägigem Liegen an feuchter Luft war die Substanz gelbgrün geworden. Es war kein NH_3 mehr nachzuweisen.

$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (345.0)	Ber. Fe 16.19	Na 20.00	C 17.41	H 2.92	N 20.30
	Gef. Fe 16.2	Na 19.9	C 17.54	H 3.66	N 20.36