

Eisen-, Kobalt- und Nickel-Cyanokomplexe mit bifunktionellen Phosphonium-Kationen

Phosphororganische Derivate von Übergangsmetall-
Cyanokomplexen, 2. Mitt.¹

Von

S. Papp und A. Dombi

Aus dem Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität
für Chemische Industrie Veszprém, Ungarn

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. Januar 1973)

Organophosphorus Derivatives of Transition Metal Complex Cyanides

The derivatives of cyano complex compounds of iron, cobalt and nickel with bifunctional phosphonium-cations were prepared and investigated. In the case of iron and cobalt the phosphonium—hydrogen derivatives can be produced too beside those of the phosphonium-complexes. The thermal decomposition of the compounds was examined by the derivatographic method. The ν_{CN} and ν_{NO} stretching frequencies of the complexes were compared with the similar frequencies in those of the alkaline cyano complexes and their corresponding free acids. The thermal decomposition of phosphonium—hydrogen—cyanometallates leads to coordinatively unsaturated intermediates which can be prepared.

Es wurden die Derivate von Eisen-, Kobalt- und Nickel-Cyanokomplexen mit bifunktionellen Phosphonium-Kationen dargestellt und untersucht. Bei Eisen und Kobalt sind neben Phosphonium-Komplexen auch Phosphonium—Wasserstoff-Verbindungen zu erhalten. Thermische Untersuchungen ermöglichen die Aufklärung der Zersetzungsprozesse dieser Derivate. Die vermessenen ν_{CN} - und ν_{NO} -Valenzschwingungen wurden mit denen der Alkalisalze bzw. freien Säuren verglichen. Die Thermolyse der Phosphonium—Wasserstoff-Komplexe führt zu koordinativ ungesättigten isolierbaren Zwischenstufen.

In Fortführung der früheren Untersuchungen über Phosphonium- und Phosphonium—Wasserstoff-Cyanoferrate mit monofunktionellen

quartären Phosphonium-Kationen¹, haben wir auch bifunktionelle Phosphonium-Kationen $—[(C_6H_5)_3P^+CH_2CH_2CH_2P^+(C_6H_5)_3]$ (B^1) und $[(C_6H_5)_3P^+CH_2C_6H_4CH_2P^+(C_6H_5)_3]$ (B^2) — für die Darstellung analoger Komplexe eingesetzt. Bei den Phosphonium—Wasserstoff-Derivaten war von besonderem Interesse die Frage, in welcher Zusammensetzung diese Gemischt-Kationen-Komplexe zu erhalten sind. Außerdem interessierte es, inwieweit die Thermolyse auch hier zu isolierbaren Zwischenprodukten führt. Wie bei den Phosphonium- und Phosphonium—Wasserstoff-Cyanoferraten ist zu erwarten, daß der Austausch der Alkali-Kationen auch bei diesen Komplexen eine Verschiebung der ν_{CN} - bzw. ν_{NO} -Frequenzen im IR-Spektrum hervorruft.

Experimenteller Teil

Die dargestellten Komplexe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Wenn man Alkali-Cyanometallate und Phosphoniumsalze in wäßr. Lösung unter Rühren und Kühlen reagieren läßt, entstehen feinkristalline Niederschläge. Man filtriert, wäscht die Kristalle mit Wasser und trocknet bei Raumtemp. an der Luft. Die Hexacyano-ferrate(III) sind hellgelb, die Nitrosopentacyanoferrate(II) hellbeige, hingegen die Hexacyanokobaltate(III) und Tetracyanonickelate(II) weiß.

Die Phosphonium-Hexacyanoferrate(II) sind wasserlöslich¹. Die Darstellung kann durch das Ag-Salz des Cyanoferrat(II)-Anions erfolgen. Die Umsetzung des Ag-Salzes mit bifunktionellen Phosphoniumsalzen gibt aber auch nach mehrtäg. Rühren kein einheitliches Produkt.

Wenn die wäßr. Lösungen der Alkalicyanoferrate(II, III) bzw. -kobaltate(III) mit Phosphoniumsalzen in Gegenwart von Säuren reagieren, entstehen Komplexe, die auch Wasserstoff in ionisierbarer Form enthalten (Tab. 1).

Bei $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ bildet sich auch in Gegenwart von Protonen der Phosphoniumkomplex, weil sich das $K_2[Ni(CN)_4]$ nach Ansäuern unter Bildung von $Ni(CN)_2$ und HCN zersetzt². Obwohl die angesäuerte Lösung des Kaliumhexacyanoferrats(II) mit B^2 eine Fällung gibt, konnten wir hier keine einheitliche Verbindung isolieren.

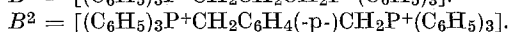
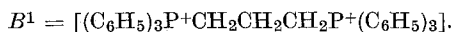
Die Löslichkeit der Derivate ist, verglichen mit der der Alkalisalze, in organischen Lösungsmitteln (Methanol, Acetonitril, *DMSO* usw.) wesentlich besser. Die protonierten Komplexe lösen sich auch in heißem Wasser. Eine Ausnahme stellt das $B^1\{H_3[Fe(CN)_6]\}_2$ dar, das sich in Wasser sowie in den angeführten Solventien schlecht löst.

Die Phosphoniumsalze wurden nach *Friedrich* und *Henning*³ dargestellt. Die Ermittlung des Phosphorgehaltes der Komplexe erfolgte nach *Woy*, Eisen wurde mit $KMnO_4$ titriert. Die Bestimmung von Kobalt und Nickel erfolgte mit α -Nitroso- β -naphthol bzw. Dimethylglyoxim. Der ionisierbare Wasserstoff kann alkalimetrisch bestimmt werden.

Die thermischen Zersetzungsprozesse der Komplexe wurden mit einem Derivatographen Typ MOM G-425 untersucht⁴. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit Hilfe eines UR-10 des VEB Carl Zeiss, Jena, unter Anwendung der KBr-Technik. Alle thermischen Untersuchungen wurden in N₂-Atmosphäre durchgeführt.

Tabelle 1. Analysendaten der Phosphonium- und der Phosphonium-Wasserstoff-Komplexe

Verbindung	% P		% Zentralatom		H ⁺ , titriert*
	ber.	gef.	ber.	gef.	
B ₃ ¹ [Fe(CN) ₆] ₂ · 6 H ₂ O	8,35	8,42	5,03	4,97	
B ₃ ² [Fe(CN) ₆] ₂ · 6 H ₂ O	7,70	7,70	4,65	4,66	
B ¹ [Fe(CN) ₅ NO] · H ₂ O	7,75	7,86	6,99	6,89	
B ² [Fe(CN) ₅ NO] · H ₂ O	7,20	7,17	6,48	6,39	
B ₃ ¹ [Co(CN) ₆] ₂ · 6 H ₂ O	8,32	8,25	5,28	5,17	
B ₃ ² [Co(CN) ₆] ₂ · 6 H ₂ O	7,68	7,50	4,86	4,81	
B ¹ [Ni(CN) ₄] · 2 H ₂ O	8,11	8,30	7,70	7,78	
B ² [Ni(CN) ₄]	7,84	7,77	7,43	7,50	
B ¹ {H ₃ [Fe ^{II} (CN) ₆]} ₂ hellgrün	6,22	6,20	11,23	11,25	6,09
B ¹ H[Fe ^{III} (CN) ₆] · H ₂ O gelb	7,80	8,06	7,02	7,18	0,99
B ² H[Fe ^{III} (CN) ₆] gelb	7,39	7,55	6,60	6,30	0,99
B ¹ H[Co ^{III} (CN) ₆] · 5 H ₂ O weiß	7,13	7,20	6,76	6,66	0,91
B ² H[Co ^{III} (CN) ₆] weiß	7,36	7,48	7,02	7,16	1,00



* Mol/Mol-Verbindung.

Ergebnisse

1. Thermolyse

Im Laufe der Thermolyse der Phosphoniumderivate geben die Komplexe zunächst das Kristallwasser um etwa 105–110 °C ab; zwischen 240 und 320 °C beginnt die eigentliche Zersetzung der Verbindungen. Die *TG*-Kurven lassen von hier auf die Reaktionen der Thermolyse kaum schließen. Aus den *DTG*- und *DTA*-Kurven ist aber ersichtlich, daß der Zersetzungsprozeß aus mehreren nebeneinander ablaufenden Reaktionen besteht. Aus den Derivatogrammen ist ersichtlich, daß die Eisen(III)- und Kobalt(III)-Komplexe mit B¹ sich bei um 40–80 °C höherer Temperatur zersetzen als die mit B². Bei den [Fe(CN)₅NO]²⁻- und [Ni(CN)₄]²⁻-Derivaten scheint es umgekehrt zu sein.

Um die primären Reaktionen aufzuklären, haben wir die gasförmigen, flüssigen und festen Zersetzungsprodukte getrennt untersucht. Im Gas

konnte jedesmal HCN IR-spektroskopisch nachgewiesen werden⁵. Tab. 2 stellt die HCN-Mengen dar, die bei der Thermolyse (Aufheizgeschwindigkeit $\approx 5^\circ\text{C}/\text{Min.}$) bis 350°C analytisch bestimmt werden konnten.

Tabelle 2. HCN-Entwicklung bei der Thermolyse von Phosphonium-Cyanometallaten

Verbindung	HCN, Mol/Mol-Verbindung
$B_3^1[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,7
$B_3^2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	5,0
$B^1[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,8
$B^2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,9
$B_3^1[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,9
$B_3^2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	5,3
$B^1[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	0,5
$B^2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	1,9

Aus der Tabelle geht hervor, daß B^2 besonders leicht HCN produziert; von den Anionen sind $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ hervorzuheben.

Das flüssige Produkt der Zersetzung gibt an CHCl_3 ein braunrotes Öl ab, in dem organische Cyanide IR-spektroskopisch identifiziert werden konnten⁶⁻⁹. Beim Abkühlen erhält man aus dem Öl Triphenylphosphin. Die festen Rückstände sind polymere Eisen-, Kobalt- und Nickel-Cyanide.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß zwei *primäre* Reaktionen parallel ablaufen: Die eine ist die schon lange bekannte Bildung von Triphenylphosphin und organischen Cyaniden bei der thermischen Zersetzung solcher Phosphoniumsalze¹⁰. Die HCN-Entwicklung kann nur erklärt werden, wenn man die Bildung von Phosphinalkylenen bei der Thermolyse annimmt¹. Eine wichtige Rolle spielen dabei die Übergangsmetalle, da wir fanden, daß die Thermolyse der Phosphoniumcyanide zu kaum merklicher HCN-Abspaltung führt.

Den Literaturangaben¹¹ nach ist bei den $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ - und $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Komplexen zu erwarten, daß sich bei dem Zersetzungsprozeß Dicyan entwickelt. Der Nachweis des $(\text{CN})_2$ ist aber IR-spektroskopisch nicht gelungen⁵, was durch eine sekundäre Reaktion des abgespaltenen Dicyans mit dem entstandenen Triphenylphosphin erklärt werden kann. Die Bildung von N_2O bei der Zersetzung⁵ der Nitrosopentacyano-Verbindungen ist durch Reaktion von abgespaltenem NO mit Triphenylphosphin erklärt worden¹².

Die Derivatogramme der Phosphonium-Wasserstoff-Cyanometallate lassen mehr Einzelheiten erkennen. Vor allem die Derivate des

Eisens und Kobalts mit B^1 geben in den ersten Stufen gut auswertbare *TG*-Kurven (Abb. 1). Die Komplexe werden zunächst um 105°C entwässert. Anschließend erfolgt die Abspaltung von HCN in einem definierten Schritt, wobei die entstandenen Zwischenprodukte in einem größeren oder kleineren Temperaturbereich beständig bleiben [Gl. (1), (2) und (3)]; dies ermöglicht auch ihre präparative Darstellung. Die

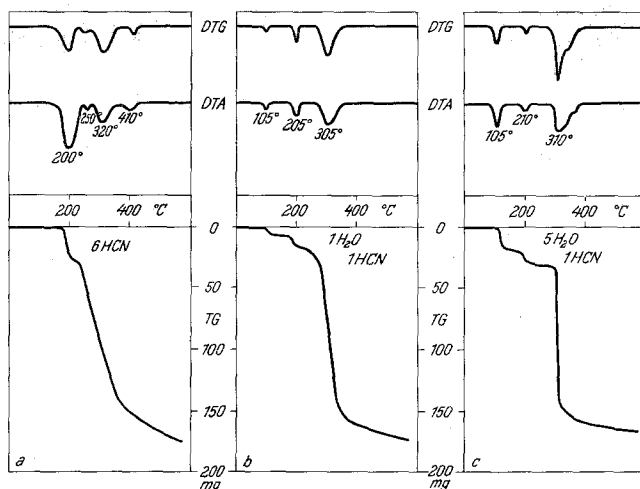
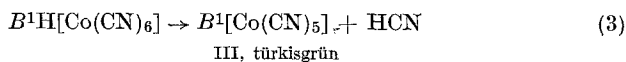
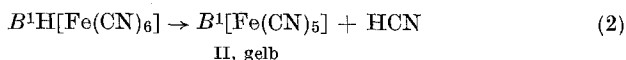
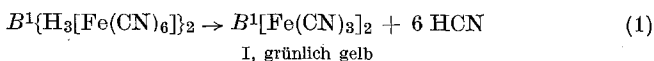


Abb. 1. Derivatogramme der $B^1\{\text{H}_3[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]\}_2$ (a), $B^1\text{H}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (b) und $B^1\text{H}[\text{Co}^{\text{II}}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (c)

weiteren Zersetzungsvorgänge sind ähnlich denen der Phosphonium-Cyanometallate.



In diesem Zusammenhang erscheint es merkwürdig, daß sich die Komplexe mit B^2 abweichend verhalten. Ihre Thermolyse beginnt ab 265 bzw. 310°C , wobei die totale Zersetzung der Verbindungen in einem Schritt erfolgt. Es kann angenommen werden, daß eine gesonderte Abspaltung von HCN durch das großvolumige Kation bei diesen Derivaten verhindert wird.

Die Zwischenstufen I und II sind sehr reaktive Verbindungen. In Gegenwart von Wasser oder polaren organischen Lösungsmitteln gehen

sie Zersetzungsreaktionen ein¹; hingegen ist III äußerst beständig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Solventien (z. B. Methanol, *DMSO*). Über Eigenschaften und Reaktionen der Verbindungen I—III wird später an anderer Stelle berichtet werden.

2. IR-Spektren

Die vermessenen ν_{CN} - und ggf. ν_{NO} -Frequenzen sind in den Tab. 3 und 4 zusammengestellt; man sieht, daß die CN-Valenzschwingungen

Tabelle 3. IR-Absorptionsfrequenzen der Phosphonium-Cyanometallate

Komplexe	$\nu_{\text{CN}} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{\text{NO}} \text{ cm}^{-1}$
$B_3^1[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2110	
$B_3^2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2105	
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	2125	
$B^1[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2145	1895
$B^2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2140	2155 1905
$\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	2142	2159 2173 1939
$B_3^1[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2115	
$B_3^2[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	2115	
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$	2129	2143
$B^1[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$	2120	
$B^2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	2115	
$\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	2135	

bei kleineren Wellenzahlen liegen als in den entsprechenden Natriumsalzen. Dies entspricht einer verstärkten d_{π} — p_{π} -Rückbindung zwischen dem Zentralatom und den CN-Liganden und stimmt mit den Schlüssen, die aus den *Mössbauer*-Spektren der monofunktionellen Phosphonium-Derivate der Cyanoferrate gezogen wurden, überein¹³ unter der Annahme, daß die Lage der CN-Frequenzen hier vor allem von der π -Elektronenakzeptoreigenschaft der CN-Gruppe abhängt, weil die isomere Verschiebung im *Mössbauer*-Spektrum in erster Linie durch die σ -Donorstärke dieses Liganden bedingt wird.

Die NO-Frequenzen der Nitrosopentacyanoferrate zeigen eine auffallende Erniedrigung gegenüber denen des Natriumsalzes. Eine ähnliche Verschiebung findet man auch bei den monofunktionellen Phosphonium-Derivaten¹. In verschiedenen organischen Solventien lassen sich die NO-Valenzschwingungen der Derivate praktisch nach den *Gutmann*schen

Donizitätswerten¹⁴ der Lösungsmittel einordnen*, wobei sich die CN-Frequenzen unbedeutend ändern.

Die Tab. 4 läßt erkennen, daß die ν_{CN} -Bande bei dem Eisen(II)-Komplex höher, bei den anderen Derivaten niedriger liegt als bei den freien Säuren. Die protonierte Eisen(II)-Verbindung weist nicht die erwartete Zusammensetzung $B^1H_2[Fe(CN)_6]$ auf, sondern ist reicher an Protonen. Da — wo es möglich ist — die Oktaeder bei den protonierten

Tabelle 4. CN-Frequenzen der Phosphonium—Wasserstoff-Cyanometallate und der „Zwischenprodukte I, II, III“

Verbindung	ν_{CN} cm^{-1}
$B^1\{H_3[Fe(CN)_6]\}_2$	2140
$B^1[Fe(CN)_3]_2$ (I)	2075 breit, in Nujol
$H_4[Fe(CN)_6]$	2073, 2101
$B^1H[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$	2120, 2145 Sch
$B^1[Fe(CN)_5]$ (II)	2100 breit, in Nujol
$B^2H[Fe(CN)_6]$	2110, 2135
$H_3[Fe(CN)_6]$	2163
$B^1H[Co(CN)_6] \cdot 5 H_2O$	2125, 2130, 2163 m
$B^1[Co(CN)_5]$ (III)	2115, 2180 s
$B^2H[Co(CN)_6]$	2120, 2125, 2150
$H_3[Co(CN)_6]$	2218

s = schwach, m = mittelstark, Sch = Schulter.

Derivaten durch intermolekulare N—H...N-Brücken (wie bei den freien Säuren^{15, 16}) verknüpft sind¹, sollte sich die dreidimensionale Verknüpfung ($\text{CN}/\text{H} = 2$) als die günstigste erweisen.

Da die CNH-Gruppe der CN-Gruppe gegenüber ein schlechterer σ -Donor und stärkerer π -Akzeptor¹⁷ ist, ergibt sich eine erhebliche Verschiebung der ν_{CN} -Valenzschwingung im IR-Spektrum.

Herrn Prof. Dr. K. Issleib danken wir für anregende Diskussionen sowie die großzügige Förderung dieser Arbeit.

Literatur

¹ Als 1. Mitt. gilt: S. Papp, S. Kovács und I. Liszi, J. inorg. nucl. Chem. **34**, 3111 (1972).

² J. Brigando, Bull. Soc. chim. Fr. **24**, 503 (1957).

³ K. Friedrich und H. G. Henning, Chem. Ber. **92**, 2756 (1959).

* Noch nicht publizierte Ergebnisse.

- ⁴ *L. Erdey, F. Paulik und J. Paulik, Acta chim. Acad. Sci. Hung. 10, 61 (1957).*
- ⁵ *R. H. Pierson, A. N. Fletcher und E. C. Gantz, Analyt. Chem. 28, 1218 (1956).*
- ⁶ *J. P. Jesson und H. W. Thompson, Spectrochim. Acta 13, 217 (1958).*
- ⁷ *R. E. Kitson und N. E. Griffith, Analyt. Chem. 24, 334 (1952).*
- ⁸ *R. Heilmann und I. M. Bonnier, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. 248, 2595 (1959).*
- ⁹ *M. R. Mander und H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. 53, 1402 (1957).*
- ¹⁰ *G. F. Fenton, L. Hey und C. K. Ingold, J. Chem. Soc. 1933, 989.*
- ¹¹ *B. Mohai, Acta chim. Acad. Sci. Hung. 62, 217, 229 (1969).*
- ¹² *R. Longhi, R. O. Ragsdale und R. S. Drago, Inorg. Chem. 1, 768 (1962).*
- ¹³ *L. Korecz, P. Mag, S. Papp, B. Mohai und K. Burger, Radiochem. Radioanal. Letters 10 [1], 59 (1972).*
- ¹⁴ *V. Gutmann, Chem. in Brit. 7, 102 (1971).*
- ¹⁵ *A. N. Garg und P. S. Goel, J. inorg. nucl. Chem. 31, 697 (1969).*
- ¹⁶ *A. N. Garg und P. S. Goel, J. inorg. nucl. Chem. 32, 1547 (1970).*
- ¹⁷ *D. F. Shriver und J. Posner, J. Amer. Chem. Soc. 88, 1672 (1966).*