

Triphenylphosphonium—Cyanometallate

Phosphororganische Derivate von Übergangsmetall—
Cyanokomplexen, 7. Mitt.¹

S. Papp* und **S. Buza**

Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie,
Universität für Chemische Industrie Veszprém,
H-8201 Veszprém, Ungarn

(Eingegangen 27. April 1978. Angenommen 21. Juni 1978)

*Triphenylphosphonium—Cyanometallates. Organophosphorus Derivatives of
Transition Metal Complex Cyanides*

The derivatives of cyano complex compounds of iron, cobalt and manganese with the triphenylphosphonium-cation were prepared and investigated by IR- and *Mössbauer*-spectroscopic methods. The thermal decomposition of the triphenylphosphonium-cyanometallates leads to intermediates which can be isolated.

(*Keywords: Mössbauer spectra; Thermal decomposition, triphenylphosphonium—cyanometallates; Triphenylphosphonium—cyanometallates, synthesis*)

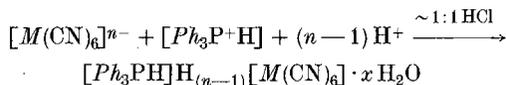
Einleitung

Übergangsmetalleyanid-phosphankomplexe sind relativ schwierig darzustellen und wenig bekannt, da die Löslichkeit der polymeren Übergangsmetalleyanide sowohl in Wasser wie auch in organischen Lösungsmitteln äußerst niedrig ist, andererseits aber die Komplexe nur mit gewissen Phosphanen stabilisiert werden können².

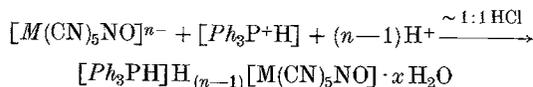
Auf Grund unserer früheren Arbeiten³ schien es möglich, solche Verbindungen durch Thermolyse geeigneter Komplexe als Zwischenprodukte isolieren zu können.

Triphenylphosphan löst sich bekanntlich in konzentrierter Salzsäure, wobei durch Protonierung des Phosphans Phosphonium-kationen entstehen. Cyanometallate, die mit Mineralsäuren dem Anion entsprechende Cyanometallatsäure darstellen, können mit diesen Kationen

reagieren, und man erhält als Fällungen folgende Derivate:



mit $M = \text{Fe(II)}$, Fe(III) bzw. Co(III) , und



mit $M = \text{Fe(II)}$ bzw. Mn(I) .

Die Phosphonium-hexacyanometallate sind weiße Substanzen, während das Nitroprussid-derivat eine ziegelrote, der Mangankomplex hingegen eine violette Farbe besitzt. In Wasser oder in Methanol enthält man aus den Komplexen Triphenylphosphan und Cyanometallatsäuren. Die letzteren lassen sich z. B. aus der methanolischen Lösung der Komplexe mit Ether leicht fällen. Die Komplexe wurden an Hand ihrer IR- und *Mössbauer*-Spektren näher charakterisiert. Um neue Übergangsmetall-cyano-triphenyl-phosphankomplexe isolieren zu können, wurde auch die thermische Zersetzung der Verbindungen untersucht.

Experimenteller Teil

Wenn man eine Lösung des Triphenylphosphans in 1:1-Salzsäure mit Cyanometallatsäuren (oder mit angesäuerten Lösungen der Alkali-Cyanometallate) unter Rühren und Kühlen reagieren läßt, entstehen feinkristalline Niederschläge. Man filtriert, wäscht die Kristalle mit eisgekühltem Wasser und trocknet an der Luft. Vom Verhältnis der Reaktionspartner unabhängig können auf diesem Wege Phosphoniumkomplexe der gegebenen Zusammensetzung erhalten werden (Ausb. 70–90%).

Zur Analyse wurden der Eisen-, Kobalt-, Mangan- und Phosphorgehalt sowie auch die Wasserstoffionen der Proben bestimmt (Tab. 1). Im letzten Fall haben sich auch die am Phosphor gebundenen Wasserstoffatome als ionisierbar erwiesen. (Die Ermittlung des Phosphor- und Mangan gehaltes erfolgte nach *Woy* bzw. *Procter-Smith*. Eisen wurde mit KMnO_4 titriert. Die Bestimmung von Kobalt erfolgte mit α -Nitroso- β -naphtol. Der ionisierbare Wasserstoff kann alkalimetrisch bestimmt werden.)

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit Hilfe eines UR-10 des VEB Carl Zeiss Jena, unter Anwendung der KBr-Technik. Als Strahlungsquelle für die *Mössbauer*-Messungen diente ^{57}Co in einer Platinfolie. Die Isomerieverschiebungen sind auf $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bezogen. Diese Messungen wurden bei 77 K durchgeführt (Meßfehler der Daten: $\pm 0,02 \text{ mm/s}$). Die thermische Zersetzung der Komplexe wurde mit einem Derivatographen Typ MOM G-425 in N_2 -Atmosphäre untersucht. Um weitere Informationen diesbezüglich zu erhalten, wurde auch die Analyse der gasförmigen und festen Produkte der Zersetzung durchgeführt.

Tabelle 1. *Analysendaten der Triphenylphosphonium-Cyanometallate*

Verbindung	% P		% Zentralatom		H ⁺ titriert mol/mol-Verb.
	ber.	gef.	ber.	gef.	
$[Ph_3PH]H[Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$	6,00	5,96	10,82	10,46	1,96
$[Ph_3PH]H_2[Co(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	5,81	6,04	11,05	11,84	3,06
$[Ph_3PH]H_3[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$	6,24	6,23	11,25	12,14	4,03
$[Ph_3PH]H_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$	6,26	6,23	11,28	10,66	3,00
$[Ph_3PH]H_2[Mn(CN)_5NO] \cdot H_2O$	6,21	6,09	11,02	11,40	2,98

Tabelle 2. *IR-Absorptionsfrequenzen und Mössbauer-Daten der Komplexe*

Verbindung	$\nu_{CN} \text{ cm}^{-1}$	$\nu_{NO} \text{ cm}^{-1}$	$\delta \text{ mm/s}$	$\Delta E \text{ mm/s}$
$[Ph_2PH]H_3[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$	2104, 2031 s		—0,35	—
$H_4[Fe(CN)_6]$	2101, 2073		—0,43	—
$[Ph_2PH]H_2[Fe(CN)_6] \cdot H_2O$	2108, 2031 s		—0,45	*
$H_3[Fe(CN)_6]$	2163		—0,47	0,45
$[Ph_2PH]H[Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$	2163	1925	—0,51	1,71
$H_2[Fe(CN)_5NO]$	2176, 2145	1940	—0,48	1,87
$[Ph_2PH]H_2[Co(CN)_6] \cdot 3 H_2O$	2194, 2168			
$H_3[Co(CN)_6]$	2218			
$[Ph_2PH]H_2[Mn(CN)_5NO] \cdot H_2O$	2139	1798		
$H_3[Mn(CN)_5NO] \cdot H_2O$	2170	1825		

s = Schwach; * breite Linie ohne Aufspaltung.

Ergebnisse

1. IR- und Mössbauer-Spektren

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die CN- und NO-Valenzschwingungen mit der Ausnahme des Hexacyanoferrat(II)-Derivats bei niedrigeren Wellenzahlen liegen als in den entsprechenden Säuren. Die Banden sind ziemlich breit und in den Spektren tritt eine sehr breite, sich auf das ganze Meßgebiet erstreckende Absorption auf, die intermolekularen N—H···N-Brücken zuzuordnen ist⁴. Da das CN⁻/H⁺-Verhältnis bei diesen Komplexen gegenüber den entsprechenden Säuren eine Abweichung aufweist, muß man hier durch inter-

molekulare N—H·····N-Brücken verknüpfte andere Strukturen annehmen. Ob es sich hier auch um die Ausbildung von P—H·····N-Brücken handelt, oder ob das Kation eine Wirkung auf die IR-Frequenzen nur durch seine Polarisierungskraft ausübt⁵, kann nicht beantwortet werden. Die Erfahrung, daß die CN-Frequenzen für die Hexacyanoferrat(II)- bzw. Hexacyanoferrat(III)-Derivate nahe beieinander liegen, läßt darauf schließen, daß diese ähnliche Strukturen, voraussichtlich ein Schichtengitter aufbauen (Abb. 1). Da sich die

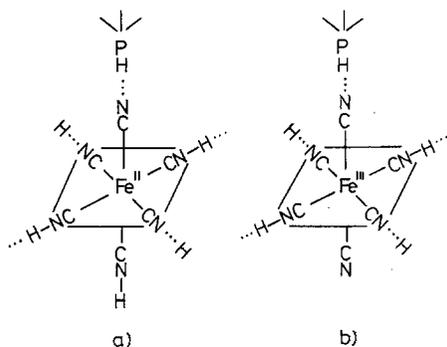


Abb. 1. Strukturvorschlag für die Phosphoniumhexacyanoferrate(II) (a) und -Hexacyanoferrate(III) (b)

Struktur des Eisen(II)-Derivats (a) von der der entsprechenden freien Säure⁴ wenig unterscheidet, können die praktisch gleichen CN-Frequenzen für beide Eisen(II)-Komplexe damit erklärt werden.

Weil die CNH-Gruppe, verglichen mit der CN-Gruppe, ein schlechterer σ -Donor und stärkerer π -Akzeptor ist⁶, ergibt sich im allgemeinen eine erhebliche Verschiebung der ν_{CN} -Valenzschwingung im IR-Spektrum durch eine verstärkte $d\pi-p\pi$ -Rückbindung zwischen dem Zentralatom und den CN-Liganden.

Die *Mössbauer*-Isomerieverschiebungen der Eisenkomplexe zeigen eine zunehmende Elektronendichte am Kernort des Zentralatoms in der Reihe $[Ph_3PH]H_3[Fe(CN)_6]$, $[Ph_3PH]H_2[Fe(CN)_6]$ bzw. $[Ph_3PH]H[Fe(CN)_5NO]$ an. Dieses Ergebnis stimmt mit den Schlüssen, die aus den IR-Frequenzen gezogen wurden, gut überein und spricht für eine abnehmende d -Elektronendichte am Zentralatom. Es ist merkwürdig, daß die Hexacyanokomplexe von den entsprechenden freien Säuren abweichend keine merkliche Quadrupolaufspaltung aufweisen^{7,8}. Hierzu muß hervorgehoben werden, daß die Quadrupolaufspaltung durch großvolumige organische Kationen charakteristisch erniedrigt wird⁹.

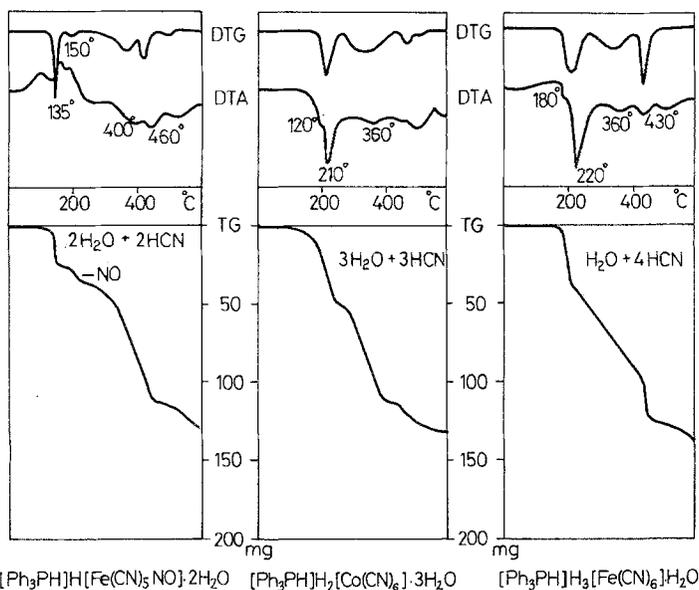


Abb. 2. Derivatogramme der Triphenylphosphonium-Cyanometallate

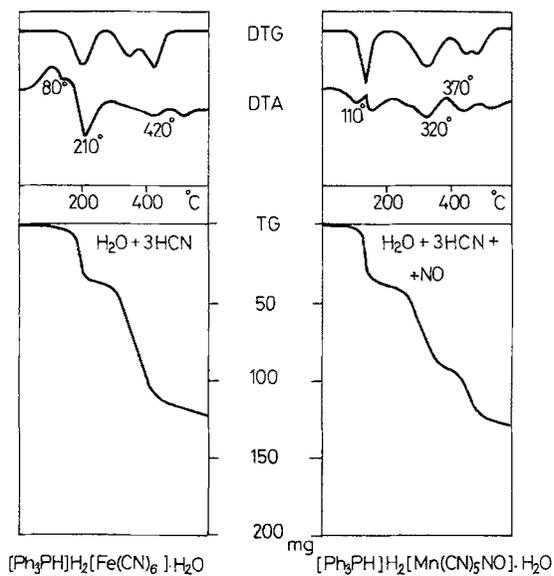


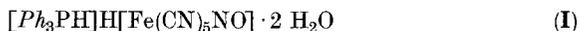
Abb. 3. Derivatogramme der Triphenylphosphonium-Cyanometallate

Tabelle 3. Auswertung der Derivatogramme

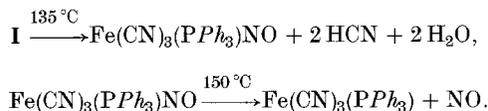
Verbindung	Temperatur <i>t</i> °C	Gewichts- abnahme (mg/mmol)	Gasförmiges Produkt (Molgewicht)
[Ph ₃ PH]H[Fe(CN) ₅ NO] · 2 H ₂ O	135	88	2 H ₂ O (36) 2 HCN (54)
	150	29	NO (30)
	400	137	1/2 PPh ₃ (131)
	460	124	1/2 PPh ₃ (131)
[Ph ₃ PH]H ₂ [Mn(CN) ₅ NO] · H ₂ O	110	125	H ₂ O (18) 3 HCN (81) NO (30)
	320	143	0,55 PPh ₃ (144)
	370	119	0,45 PPh ₃ (118)
[Ph ₃ PH]H ₂ [Co(CN) ₆] · 3 H ₂ O	ab 120		3 H ₂ O (54)
	210	134	3 HCN (81)
	360	275	PPh ₃ (262)
[Ph ₃ PH]H ₃ [Fe(CN) ₆] · H ₂ O	180		H ₂ O (18)
	220	129	4 HCN (108)
	360—430	252	PPh ₃ (262)
[Ph ₃ PH]H ₂ [Fe(CN) ₆] · H ₂ O	ab 80		H ₂ O (18)
	210	103	3 HCN (81)
	420	250	PPh ₃ (262)

2. Thermolyse

Die thermische Zersetzung der Phosponiumkomplexe ist in Abb. 2 und 3, bzw. Tab. 3, dargestellt. Die Auswertung der Derivatogramme läßt folgende Zersetzungsreaktionen annehmen:

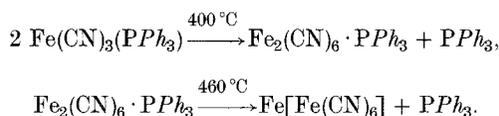


In erster Stufe der Zersetzung erfolgt die Abspaltung des Kristallwassers und von 2 Molekülen HCN; darauf folgt eine exotherme Reaktion, die der Abgabe von NO entspricht:

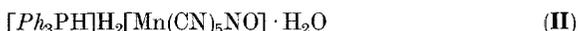


Bis 400 °C spaltet sich 1/2 mol PPh₃P/mol Komplex ab, während als fester

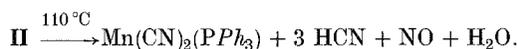
Rückstand bei 460 °C ein polymeres Eisen(III)-cyanid nachzuweisen ist:



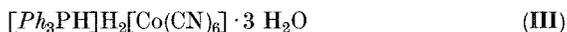
Über den Bindungszustand des Phosphins in der Zwischenstufe bei 400 °C kann man auf Grund dieser Ergebnisse nichts Näheres sagen.



Die Zersetzung der Verbindung erfolgt bei 110 °C, wobei sich Kristallwasser, Cyanwasserstoff und NO in einem wohldefinierten Schritt abspalten:



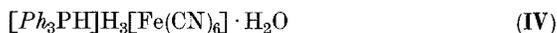
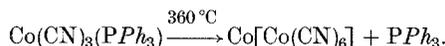
Der Gesamtprozeß ist schwach exotherm. Das entstandene polymere Mangancyanid gibt bei 320 °C bzw. 370 °C Triphenylphosphin in zwei Stufen ab.



Die Abspaltung des Wassers und HCN erfolgt bei 120 °C bzw. 210 °C:



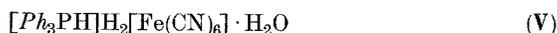
Die entstandene Zwischenstufe ist dann thermisch bis 360 °C stabil. Nach Abgabe des Phosphins bei 360 °C ist ein polymeres Kobalt(III)-cyanid zu isolieren:



Im Laufe der Thermolyse gibt die Verbindung bei 180 °C zunächst das Wasser ab. Anschließend (220 °C) erfolgt die Freisetzung des Cyanwasserstoffs:

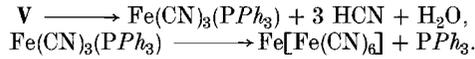


Als fester Rückstand erhält man zwischen 360—430 °C $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.



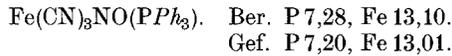
Die Abgabe von Wasser und HCN erfolgt bei 80 °C bzw. 210 °C. In

einer weiteren Zersetzungsreaktion bei 420 °C spaltet sich das Phosphin ab, wobei sich $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ als festes Produkt der Reaktion bildet:

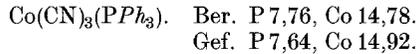


3. Phosphanhaltige Intermediärprodukte

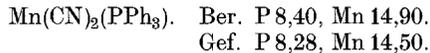
Da die Abspaltung von Wasser, Cyanwasserstoff und NO im Laufe der Zersetzung der Komplexe in einem definierten Schritt erfolgt, wobei die entstandenen Zwischenprodukte in einem größeren oder kleineren Temperaturbereich beständig bleiben, war es anzunehmen, daß auch ihre präparative Darstellung möglich ist. Bei einer etappenmäßigen Aufheizung unter Stickstoff konnten folgende phosphanhaltige Produkte isoliert werden:



HCN-Abspaltung bei Thermolyse, bestimmt nach *Liebig*: 1,95 mol/mol-Verbindung; $\nu_{\text{CN}} = 2087, 2150, 2181$; $\nu_{\text{NO}} = 1925 \text{ cm}^{-1}$.



HCN-Abspaltung bei Thermolyse: 3,09 mol/mol-Verbindung; $\nu_{\text{CN}} = 2147, 2173 \text{ cm}^{-1}$.



HCN-Abspaltung bei Thermolyse: 2,79 mol/mol-Verbindung; $\nu_{\text{CN}} = 2120, 2168 \text{ cm}^{-1}$.



HCN-Abspaltung bei Thermolyse: 2,91 mol/mol-Verbindung; $\nu_{\text{CN}} = 2080 \text{ cm}^{-1}$ breit.

Der weitere thermische Abbau der Zwischenprodukte führt zu den in der Literatur schon beschriebenen polymeren Eisen-, Kobalt- und Mangancyanide, die hier anhand ihres Metallgehaltes identifiziert wurden.

Die phosphanhaltigen Zwischenstufen der Eisenkomplexe zersetzen sich an der Luft allmählich unter Bildung von polymeren Eisencyaniden. Die gleichen Kobalt- und Manganderivate sind hingegen luftstabile Verbindungen. Weitere Untersuchungen an diesen Substanzen sind im Gange.

Literatur

- ¹ Als 6. Mitt. gilt: S. Papp und M. Pál, *Magy. Kém. Folyóirat* **83**, 346 (1977).
- ² P. Rigo und A. Turco, *Coord. Chem. Rev.* **8**, 175 (1972).
- ³ S. Papp und S. Czeplédi, *Z. Naturforsch.* **32b**, 167 (1977).

- ⁴ *W. Beck und H. S. Smedal, Z. Naturforsch.* **20b**, 109 (1965).
- ⁵ *P. Gans, A. Sabatini und L. Sacconi, Inorg. Chem.* **5**, 1877 (1966).
- ⁶ *D. F. Shriver und J. Posner, J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 1672 (1966).
- ⁷ *A. N. Garg und P. S. Goel, J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 697 (1969).
- ⁸ *A. N. Garg und P. S. Goel, J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 1547 (1970).
- ⁹ *L. Korecz, P. Mag, S. Papp, B. Mohai und K. Burger, Radiochem. Radioanal. Letters* **10**, 59 (1972).