

THERMOLYSE VON CYANOKOMPLEXEN. XIX. THERMISCHE ZERSETZUNG VON NORMALEN UND PROTONIERTEN SULFONIUM- UND JODONIUM-CYANOMETALLATEN *

K GYORYOVÁ ** und B MOHAI

Lehrstuhl für Allgemeine und Anorganische Chemie der Universität für Chemische Industrie, Veszprém (Ungarn)

(Eingegangen am 16 Juni 1983)

ABSTRACT

The neutral and protonated complexes of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ and $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ were prepared with $[\text{Me}_3\text{S}]^+$, $[\text{Ph}_3\text{S}]^+$ and $[\text{Ph}_2\text{I}]^+$ "onium" cations. During the thermal decomposition of neutral compounds, MeCN and MeNC or PhCN and PhNC are formed together with Me_2S , Ph_2S and PhI, respectively. HCN always evolves during the thermolysis of protonated complexes. The metal carbide is formed as a solid residue for each of the latter compounds, while the metal sulfide can be deposited as a neutral complex.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit den „Onium“-Kationen $[\text{Me}_3\text{S}]^+$, $[\text{Ph}_3\text{S}]^+$ und $[\text{Ph}_2\text{I}]^+$ bzw. mit den Cyanometallat-Anionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ und $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ wurden Doppelkomplexe, sowie die protonierten Derivate dieser hergestellt. Beim thermischen Abbau der Normalsalze bildet sich—neben Me_2S , Ph_2S bzw. PhI—MeCN und MeNC bzw. PhCN und PhNC. Von den protonierten Komplexen spaltet ausser diesen noch HCN ab. Das Endprodukt der letzteren ist jedesmal Metallcarbide (Fe_3C , MoC), bei den Normalsalzen kann fallweise Metallsulfid (z. B. FeS) zurückbleiben.

EINLEITUNG

Zur Untersuchung der thermischen Zersetzungsreaktionen von Cyanometallaten mit thermisch instabilen Kationen wurden von Mohai und Bagyin [2] verschiedene quartäre Ammonium-Cyanometallate und auch die protonierten Derivate dieser dargestellt [3]. Die Herstellung der analogen tertiären Sulfonium- [1,6] bzw. sekundären Jodonium-Cyanometallate [4–6]—mit be-

* Mitteilung XVIII s. ref. 1

** Lehrstuhl für Anorganische Chemie der P. J. Šafárik Universität, Košice, Tschechoslowakei

sonderer Rücksicht auf die Gewinnung der „Onium“-Kationen liefernden Grundverbindungen [7–9]—wurde jungsthin von Gyoryová [6] beschrieben. Im Gegensatz zu den protonierten Ammonium-Cyanometallaten konnten mit Sulfonium- und Jodonium-Kationen nur die sauren Salze der vierbasigen $H_4[Fe(CN)_6]$ and $H_4[Mo(CN)_8]$ Säuren hergestellt werden. Während mit dem Hexacyanoferrat(II)-Anion jedesmal Komplexe mit wohldefiniertem Protonierungsgrad entstanden, gelangte man im Falle der Molybdänverbindung immer zu einem Gemisch der zwei-bzw. dreimal protonierten Derivate.

Zur Identifizierung der Komplexe wurden ausser den Zentralatomen auch die thermisch abgespaltenen flüchtigen Bestandteile, sowie die zurückbleibenden festen Rückstände bestimmt (s. Tabellen). Der Wasserstoffionen-Gehalt der protonierten Verbindungen konnte—unabhängig von den thermischen Untersuchungen—auch azidimetrisch bestimmt werden.

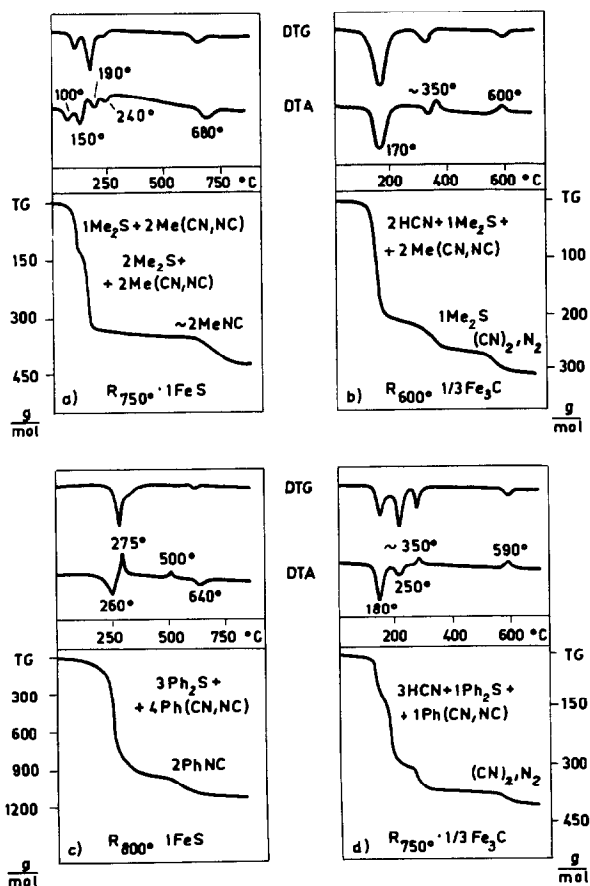


Abb. 1 TG-, DTG- und DTA-Kurven von (a), $[Me_3S]_4[Fe(CN)_6]$, (b), $[Me_3S]_2H_2[Fe(CN)_6]$, (c), $[Ph_3S]_4[Fe(CN)_6]$, (d), $[Ph_3S]H_3[Fe(CN)_6]$

ERGEBNISSE DER THERMISCHEN UNTERSUCHUNGEN

Die thermischen Kurven (TG, DTG und DTA) der protonierten Sulfonium- und Jodonium-Cyanometallate wurden wie früher bei ihren Normalverbindungen aufgenommen [1,4,5]. Die unmittelbaren Messergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 bezogen auf ein Mol des Ausgangskomplexes umgerechnet angegeben. Dementsprechend wurden die beobachteten Massenabnahmen und den TG-Kurven der Abbildung 1 und 2 in der Einheit g mol^{-1} aufgetragen.

Aus dem $[\text{Me}_3\text{S}]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ komplex entweicht zwischen 100 und 240°C insgesamt 3 Mol Me_2S und ein Gemisch von 4 Mol MeCN and MeNC (Abb. 1a). Ähnlich wie bei anderen Sulfonium-Cyanoferraten [1] bildet sich um etwa 300°C eine Cyano-Sulfo-Zwischenverbindung mit der Zusammensetzung $\text{Me}_2\text{S} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$ (s. Tabelle 1).

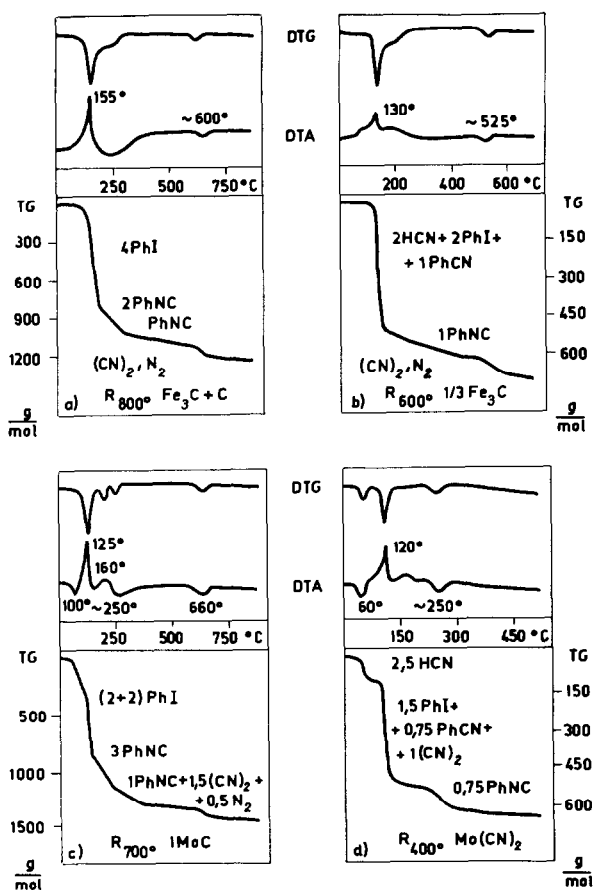


Abb. 2 TG-, DTG- und DTA-Kurven von (a), $[\text{Ph}_2\text{I}]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (b), $[\text{Ph}_2\text{I}]_2\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (c), $[\text{Ph}_2\text{I}]_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$, (d), $[\text{Ph}_2\text{I}]_{1,5}\text{H}_{2,5}[\text{Mo}(\text{CN})_8]$

TABELLE 1
Zersetzungs Vorgänge von normalen und protomerten $[R_3S]_4$ -Cyanoferraten(II) (R. Me, Ph)

Verbindung (Farbe)	Zersetzung temp. (°C)	$\Delta m, R$ (g mol ⁻¹)	Fluchtige bzw. feste Zersetzungsprodukte (mol mol ⁻¹)	Bemerkungen zu den DTA- (DTG-) Peaks
$[Me_3S]_4[Fe(CN)_6]$ (blassgelb)	100, 150	146	1 Me ₂ S + 2 Me(CN, NC)	(144,2)
	190, 240	200	2 Me ₂ S + 2 Me(CN, NC)	(206,4)
	R ₃₀₀	172	1 Me ₂ S · Fe(CN) ₂	(170,0)
	300–750	~ 80	2 MeNC	(82,1)
	R ₇₅₀	90	1 FeS	(87,9)
$[Me_3S]_2H_2[Fe(CN)_6]$ (gelb)	170	203	2 HCN + 1 Me ₂ S + 2 Me(CN,NC)	(198,3)
	~ 350	66,3	1 Me ₂ S	(62,1)
	600	~ 40	5/6(CN) ₂ + 1/6 N ₂	(48,0)
	R ₆₀₀	62,5	1/3 Fe ₃ C	(59,8)
			Schmelzpunkt	(-)
$[Ph_3S]_4[Fe(CN)_6]$ (zitronengelb)	260 } 275 }	960	3 Ph ₂ S + 4 Ph(CN,NC)	(971,3)
	R ₄₅₀	305	1 Ph ₂ S · Fe(CN) ₂	(294,1)
	500–800	205	2 PhNC	(206,2)
	R ₈₀₀	~ 90	1 FeS	(87,9)
				endothert
$[Ph_3S]H_3[Fe(CN)_6]$ (goldgelb)	180	118	3 HCN + + 1 Ph ₂ S + + 1 Ph(CN,NC)	(370,4)
	250	212		
	~ 350	35	5/6(CN) ₂ + 1/6 N ₂	(48,0)
	590	~ 45	1/3 Fe ₃ C	(59,8)
	R ₇₅₀	63,5		

TABELLE 2

Zersetzungs Vorgänge von normalen und protonierten [Diphenyl-iodonium]-[Cyanometallaten]

Verbindung (Farbe)	Zersetzung temp. (°C)	$\Delta m, R$ (g mol ⁻¹)	Flüchtige bzw. feste Zersetzungsprodukte (mol mol ⁻¹)	Bemerkungen zu den DTA- (DTG-) Peaks	
[Ph ₂ I] ₄ [Fe ^{II} (CN) ₆] (grün gelb)	155	815	4 PhI	(816,1)	stark, scharf, exo
	200–400	205	2 PhNC	(206,2)	stark, breit, endo.
	400–800	~ 250	PhNC + (CN) ₂ + N ₂	(59,8)	endotherrn
	R ₉₀₀	65	1/3 Fe ₃ C (+ C)	(565,2)	schwach, scharf, exo.
[Ph ₂ I] ₂ H ₂ [Fe ^{II} (CN) ₆] (gelb)	130	550	2 HCN + 2 PhI + 1 PhCN	(103,1)	schwach, breit, endo.
	150–400	120	1 PhNC	(48,0)	endotherrn
	525	45,5	5/6(CN) ₂ + 1/6 N ₂	(59,8)	
	R ₆₀₀	60	1/3 Fe ₃ C	(-)	
			Schmelzpunkt	(816,1)	mittel m., scharf, endo.
[Ph ₂ I] ₄ [Mo ^V (CN) ₈] (orangengelb)	100	820	(2+2)PhI	(309,4)	stark, scharf, exo
	125			(195,2)	mittel m., flach, exo.
	160			(107,9)	endotherrn
	~ 250	307	3 PhNC		endotherrn
	400–600	193	1 PhNC + 1,5(CN) ₂ + 0,5 N ₂		endotherrn
[Ph ₂ I] _{1,5} H _{2,5} [Mo ^V (CN) ₈] (gelb)	R ₇₀₀	107	1 MoC	(67,6)	mittel m., breit, endo.
	60	65,7	2,5 HCN	(435,3)	stark, scharf, exo
	120	440	{ 1,5 + PhI + 0,75 PhCN + + 1 (CN) ₂	(77,3)	schwach, breit, endo.
	~ 250	76,8	0,75 PhNC	(147,9)	
	R ₄₀₀	~ 145	1 Mo(CN) ₂		

Das thermische Verhalten des $[\text{Ph}_3\text{S}]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ unterscheidet sich vom dem des Methylderivates vor allem dadurch, dass seine Zersetzung bei 260°C unter gleichzeitigem Schmelzen beginnt (Abb. 1c). Der scharfe exotherme Peak bei 275°C —wie dies in unseren vorangehenden Arbeiten schon bewiesen wurde—wird durch die vorübergehende Ausbildung von Ph-NC-Fe Bindungen hervorgerufen. Sowohl das Dimethyl-, als auch das Diphenyl-Sulfo-Dicyano-Intermediär zersetzt sich im weiteren (680 bzw. 640°C) unter Abspaltung von Isocyaniden, und als Endprodukt bleibt schwarzes FeS zurück.

Die Zersetzung der protonierten Komplexe $[\text{Me}_3\text{S}]_2\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $[\text{Ph}_3\text{S}]\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Abb. 1b und d) beginnt—ähnlich den entsprechenden quartären Ammonium-Verbindungen [3]—mit der Abgabe von HCN . Die übrigen flüchtigen Zersetzungsprodukte sind mit denen der Normalverbindungen identisch. Der auffallendste Unterschied ist gegenüber den nicht-protonierten Komplexe, dass als fester Rückstand diesmal ferromagnetisches Fe_3C zurückbleibt [10]. Die kleinen exothermen Peaks um etwa 600°C können folgerungsweise der Zementitbildung zugeschrieben werden.

Beim thermischen Abbau des $[\text{Ph}_2\text{I}]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Komplexes wird in der ersten Zersetzungsstufe 4 Mol PhI freigesetzt (s. Tabelle 2). Die andere Phenylgruppe des Diphenyljodonium-Kations bindet sich vorübergehend an einen Cyanidliganden des Anions, und die Bildungswarme dieses Zwischenproduktes verursacht bei 155°C einen sehr starken exothermen Effekt (Abb. 2a). Die nachfolgende Abspaltung des auf diese Weise entstandenen Phenyl-Isocyanids verläuft schon unter endothermen Umständen. Der Rückstand bei 800°C besteht neben wenig Kohlenstoff hauptsächlich aus Fe_3C .

Bei der Zersetzung des $[\text{Ph}_2\text{I}]_2\text{H}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ kann im Vergleich zum Normalkomplex nur weniger PhNC entstehen, deswegen ist der exotherme Peak bei 130°C ziemlich klein (Abb. 2b).

Das $[\text{Ph}_2\text{I}]_4[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ schmilzt bei 100°C : seine flüchtigen Zersetzungsprodukte zwischen 125 und 250°C stimmen mit diesen der Eisenverbindung überein (Abb. 2c). Da aber der Molybdänkomplex ein hochwertiges Zentralatom besitzt, bildet sich infolge einer intramolekularen Redoxreaktion auch Dicyan. Das feste Endprodukt ist bei 700°C MoC .

Der thermische Zerfall des $[\text{Ph}_2\text{I}]_{1,5}\text{H}_{2,5}[\text{Mo}(\text{CN})_8]$ trifft schon bei 60°C mit einer wohlseparierten HCN -Stufe ein (Abb. 2d). Der exotherme Peak bei 120°C ist auch hier bedeutend kleiner als beim nicht-protonierten Komplex. Im Falle dieser Verbindung konnte bei 400°C auch das als Zwischenprodukt angenommene $\text{Mo}(\text{CN})_2$ identifiziert werden.

LITERATUR

- 1 K Gyoryova und B Mohai, Z. Anorg. Allg. Chem., 492 (1982) 175
- 2 B Mohai und L. Bagyin, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 92 (1977) 271

- 3 B. Mohai und L. Bagyin, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 92 (1977) 281
- 4 K. Gyoryová und B. Mohai, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 107 (1981) 67
- 5 K. Gyoryová und B. Mohai, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 107 (1981) 77
- 6 K. Gyoryová, *Kandidatenarbeit, Veszprém*, 1981
- 7 H.J. Emeléus und H.G. Heal, *J. Chem. Soc.*, (1946) 1126
- 8 B.S. Wildi, S.W. Taylor und H.A. Potratz, *J. Am. Chem. Soc.*, 73 (1951) 1965
- 9 M.F. Beringer, M. Drexler, E.M. Gindler und C.H. Lumpkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 2705.
- 10 B. Mohai und L. Bagyin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33 (1971) 3311.