

Darstellung von
 $H_3[Mn(CN)_5NO]$ und $H_3[Cr(CN)_5NO]$
und ihrer Ammoniumsälze

The Preparation of $H_3[Mn(CN)_5NO]$
 and $H_3[Cr(CN)_5NO]$ and their Ammonium Salts

B. MOHAI und A. HORVÁTH

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

(Z. Naturforsch. **31b**, 692–693 [1976]; eingegangen am 26. Januar 1976)

Mixed-ligand Complexes, Cyano Nitrosyl Manganates,
 Cyano Nitrosyl Chromates,
 Protonated Cyano Nitrosyl Complexes

The carmine-red $H_3[Mn(CN)_5NO]$ and the olive-green $H_3[Cr(CN)_5NO]$ were prepared in crystalline form by the acid treatment of the corresponding potassium compounds, and the ammonium salts of these by neutralizing the solutions of the above acids.

Der bekannteste Vertreter der Pentacyano-nitrosyl-Komplexe ist das $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$. Die entsprechende Wasserstoffverbindung, $H_2[Fe(CN)_5NO]$, sowie dessen Ammoniumsalz wurden von uns hergestellt und thermolytisch untersucht^{1, 2}.

Nun sollten zunächst die bisher unbekanntenen Säuren $H_3[Mn(CN)_5NO]$ und $H_3[Cr(CN)_5NO]$ in kristalliner Form dargestellt werden. Als Ausgangsmaterial diente das violette $K_3[Mn(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$ und das grüne $K_3[Cr(CN)_5NO] \cdot H_2O$, die wir nach den von HIEBER³ und COTTON⁴ bzw. von GRIFFITH und Mitarbeitern⁵ beschriebenen Verfahren erhielten. Bei der Umsetzung dieser Salze zu den entsprechenden Säuren wurden die bei 0 °C gesättigten wäßrigen Lösungen der Ausgangskomplexe mit konz. Salzsäure versetzt. Man läßt das Gemisch unter Eiskühlung und öfterem Umrühren etwa 1/2 Stunde stehen, dabei scheidet sich die Hauptmenge des Kaliumchlorids aus. Dieses wird abfiltriert. Dann werden die Lösungen mit Äther durchgeschüttelt, wobei drei Schichten entstehen: eine wäßrige, eine „ölige“ und eine ätherische. Sobald sich die mittlere, das Säuresolvat enthaltende Schicht klärt, werden sie voneinander getrennt. Der Äthergehalt und die anhaftende Salzsäure lassen sich mit einem kräftigen Luftstrom entfernen. (Man kann die Rohprodukte aus Methanol umkristallisieren, doch sei dies wegen der geringeren Beständigkeit der Verbindungen nicht empfohlen.)

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. B. MOHAI, Universität für Chemische Industrie, Postfach 28, H-8201 Veszprém.

Die Ausbeute beträgt im Falle der stabileren Manganverbindung 25 bis 30, beim Chromkomplex etwa 10%. Die karminroten Kristalle von $H_3[Mn(CN)_5NO]$ können in trockenem Stickstoffgas tagelang unverändert aufbewahrt werden; die Zersetzung des olivgrünen Chromkomplexes wird schon nach einigen Stunden merklich.

$H_3[Mn(CN)_5NO]$ ist in Wasser, Methanol, Äthanol gut, in Aceton weniger gut löslich. $H_3[Cr(CN)_5NO]$ löst sich in Wasser ziemlich schlecht. In Äther sind beide Verbindungen unlöslich und bilden unter Aufschwellung ein labiles Säureätherat.

Die Ammoniumsälze der obigen Säuren können in äthanolischer Lösung unmittelbar durch Neutralisieren mit konz. Ammoniumhydroxid hergestellt werden. Da die Ammoniumsälze in Äthanol unlöslich sind, scheiden sie sich sofort aus. Das bedeutend stabilere $H_3[Mn(CN)_5NO]$ kann man auch in wäßriger Lösung neutralisieren: die isolierten violetten Kristalle besitzen die Zusammensetzung des Monohydrats $(NH_4)_3[Mn(CN)_5NO] \cdot H_2O$. Die Ausbeute beträgt 50–70%.

Beide Ammoniumsälze sind in Wasser und Methanol gut löslich, aber unlöslich in Äthanol und Äther. Ihre wäßrigen Lösungen besitzen im Vergleich zu den freien Säuren eine erhebliche Stabilität. Kristallin bleiben sie im Exsikkator wochenlang unverändert.

Alle Verbindungen wurden analytisch (Tab. I) und spektrophotometrisch (Tab. II) untersucht und identifiziert. Nach Aufschließen mit einem halbkonz. HNO_3-HClO_4 -Gemisch wurde der Chromgehalt jodometrisch, der Mangangehalt permanganometrisch bestimmt. Aus Extraproben konnten auch die Wasserstoff- bzw. Ammoniumionen acidime-

Tab. I. Analysenwerte
 der Pentacyano-nitrosyl-manganate und -chromate.

Verbindung	Mn bzw. Cr (Gew.-%)		H ⁺ bzw. NH ₄ ⁺	HCN bzw. NH ₄ CN
	ber.	gef.	(n/Mol)	
$H_3[Mn(CN)_5NO]$	25,15	25,2	2,74	2,96
$H_3[Cr(CN)_5NO]$	24,2	25,6	1,83 (!)	2,6
$(NH_4)_3[Mn(CN)_5NO]$	19,2	19,15	2,92	2,98
$(NH_4)_3[Cr(CN)_5NO]$	19,5	20,2	2,74	2,76

Tab. II. CN- und NO-Valenzschwingungen in Pentacyano-nitrosyl-manganaten und -chromaten.

Verbindung	ν_{CN} [cm ⁻¹]	ν_{NO} [cm ⁻¹]
$K_3[Mn(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$	2100, 2135	1740
$K_3[Cr(CN)_5NO] \cdot H_2O$	2090, 2125	1645
$H_3[Mn(CN)_5NO]$	2110, 2170	1630, 1820
$H_3[Cr(CN)_5NO]$	(—) 2170	1630, 1735
$(NH_4)_3[Mn(CN)_5NO]$	2095, 2125	1660, 1755
$(NH_4)_3[Cr(CN)_5NO]$	2130, 2165	1625, 1710

trisch bestimmt werden. Zur weiteren Kontrolle der Zusammensetzung diente eine thermogravimetrische Analyse, wodurch die flüchtigen Bestandteile (HCN bzw. $\text{NH}_4\text{CN} = \text{HCN} + \text{NH}_3$) erkannt wurden.

Im Falle des $\text{H}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ist der titrimetrisch erhaltene Wasserstoffionen-Gehalt bedeutend kleiner, als der stöchiometrisch zu erwartende Wert. Die Ursache dafür ist nicht nur die stufenweise

Dissoziation der dreibasigen Säure und die Instabilität der Substanz, sondern vielmehr die starke $\text{H}\cdots\text{N}-\text{C}$ -Wechselwirkung. Diese Annahme wird auch von der schlechten Löslichkeit (polymere Struktur?), besonders aber von den ungewöhnlich hohen Wellenzahlen der CN- und NO-Valenzschwingungen gestützt (vgl. mit denen des Kaliumsalzes).

¹ B. MOHAI, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **62**, 217 u. 229 [1969].

² B. MOHAI und L. BAGYIN, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3311 [1971].

³ W. HIEBER, R. NAST und E. PROESCHEL, Z. Anorg. Allg. Chem. **256**, 167 [1948].

⁴ F. A. COTTON, R. R. MONCHAMP, R. J. M. HENRY und R. G. YOUNG, J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 28 [1959].

⁵ W. P. GRIFFITH, J. LEWIS und G. WILKINSON J. Chem. Soc. **1959**, 872.