

BINDUNGSPROBLEME DER CYANIDKOMPLEXE DER ÜBERGANGSMETALLEN IM LICHT E IHRER INFRAROTSPEKTREN

Von G.BCR

Forschungsinstitut für Erdöl- und Erdgaschemie, Veszprém

Einleitung

Bezüglich der Bindungsart der Liganden in den Komplexverbindungen kann man auf molekülspektroskopischem Wege zu wertvollen Ergebnissen gelangen. Falls wir Verbindungen von gleicher oder nahezu gleicher Molekülsymmetrie vergleichen, kann das umständliche Berechnen der Kraftkonstante vermieden werden, und können schon aus der unmittelbaren Nebeneinanderstellung der Valenzschwingungsfrequenzen wertvolle Schlüsse über die Verschiebung des Bindungscharakters gezogen werden [1].

Das Wichtigste der Feigerungen, die aus den X-Y Frequenzen der Komplexe von Typ $[M(XY)_m]^n$ gezogen werden können, beziehen sich auf die Werte der Bindungsgraden [2]. Da zwischen Bindungsstärke und Bindungsgrad der folgende Zusammenhang besteht [3]:

Bindungsstärke = Bindungsgrad · σ -Hybrid-Bindungsstärke und damit die Frequenz der X-Y Schwingung werden im Falle von Komplexen, bei denen die Hybridisation der Ligandatomen dieselbe ist, nur vom Bindungsgrad bestimmt. Das ist der Fall z.B. bei den Metallcarbonylen und Cyanokomplexen, bei denen das Kohlenstoffatom eine $[sp]$ Hybrid- σ -Bindung besitzt. Demzufolge können aus den Molekülspektren dieser Verbindungen unmittelbare Näherungsgaben über die Anteilnahme der beiden mesomeren Grenzformeln:



bzw. über den durchschnittlichen Bindungsgrad der X-Y Bindung gewonnen werden.

Aus den publizierten C-N Valenzschwingungsfrequenzen der Cyanokomplexen ist die eindeutige Wirkung der Koordinationszahl, der Oxydationszahl und der Periodenzahl des Metallatoms auf die C-N Frequenz, d.h. auf den Bindungsgrad zu beobachten:

höher	←	Frequenz (Bindungsgrad)	→	niedriger
niedriger	←	Koordinationszahl	→	höher
höher	←	Oxydationszahl	→	niedriger
höher	←	Periodenzahl	→	niedriger

Die Einwirkung der Koordinationszahl und der Oxydationszahl wurde unlängst von EL-SAYED und SHELINE [4] behandelt. Um allgemeine Folgerungen bezüglich auf den Zusammenhang zwischen C-N Frequenz und der Lage des Komplexbildners im Periodensystem ziehen zu können, sind die bisher publizierten spektralen Angaben noch ungenügend. Doch sind einige Tendenzen schon zu bemerken. Bei den Hexacyanokomplexen der dreiwertigen Metalle Cr(III), Mn(III), und Fe(III) ist eine geringe Abnahme der C-N Frequenz in der Richtung Cr \rightarrow Fe zu beobachten. Die Frequenzen der beiden isoelektronischen Hexacyanokomplexen des Mn(II) und Fe(II) mit Edelgaskonfiguration stimmen praktisch überein.

Bei den Tetracyanokomplexen der Ni-, Pd-, Pt-Gruppe und auch bei den Komplexen der Cu-, Ag-, Au-Gruppe mit verschiedenen Koordinationszahlen ist eine deutliche Zunahme der C-N Frequenz in der Richtung der schwereren Komplexbildner zu beobachten, was darauf hinweist, dass je weniger kompakt der Aufbau der Elektronenhülle des Komplexbildners ist, desto niedriger die Anteilnahme der Struktur mit Doppelbindungen ist. Es ist interessant darauf hinzuweisen, dass die Wirkung der Lanthanidenkontraktion um so stärker zu bemerken ist, je weniger die d-Schale des Metallatoms aufgefüllt ist, infolgedessen besteht zwischen den C-N Frequenzen der analogen Komplexe der 3d- und 4d-Metalle ein grösserer Unterschied, als zwischen den der 4d- und 5d-Metalle; als jedoch die d-Schale ganz besetzt ist, werden diese Unterschiede praktisch gleich.

Diesen Themenkreis möchten wir nach der Untersuchung der noch fehlenden Spektren an anderer Stelle eingehender behandeln. Diesmal soll nur daran hingewiesen werden, dass aus den Frequenzangaben wir zu dem Ergebnis gelangen können, dass der C-N Bindungsgrad in den Cyanokomplexen einen Wert zwischen 2,6 und 2,8 hat, d.h. die Struktur mit Dreifachbindungen einen Anteil von 60-30 %, die mit Doppelbindungen einen von 20-40 % hat. Der Komplex des nullwertigen Nickels besitzt eine Sonderstellung von einem etwa 2,5 wertigen Bindungsgrad.

Infrarotspektren des Nitrosyl- und Carbonylpentacyanoferrat-Ions

HERINGTON und KYNASTON [5] untersuchten die Infrarotspektren einiger Pentacyanoferrat-Komplexe vom Typ $M_n^I [Fe(CN)_5X]$. Sie bewiesen, dass die Substitution neutraler X-Liganden (z.B. H_2O, NH_3) den Wert der CN-Frequenz des Komplexes praktisch nicht beeinflusst. Das Eintreten einer NO-Gruppe verschiebt dagegen stark die Frequenz der C-N Schwingung in höherer Werte Richtung.

Die von diesen Autoren für das Natriumnitroprussiat angegebenen Frequenzwerte schienen uns aber nicht befriedigend, zu sein weil nach schwingungsanalytischen Überlegungen mehrere CN-Banden im Ultrarotspektrum dieses Komplexes zu erwarten sind. Sie gaben dagegen nur eine CN-Frequenz bei 2152 cm^{-1} und eine NO-Frequenz bei 1938 cm^{-1} an. Die Genauigkeit dieser Frequenzwerte wurde als $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ angegeben.

Wir haben das Spektrum des Natriumnitroprussiat mit den Spektren vom $K_3[Fe(CN)_6]$, $K_4[Fe(CN)_6]$ und $Na_3[Fe(CN)_5CO]$ zusammen neuerlich untersucht. Das Spektrum dieses letzteren Komplexes wurde unseres Wissens bisher noch nicht veröffentlicht.

Die oktaedrische $[M(CN)_6]^{n-}$ Komplexionen gehören zur Punktgruppe O_h . Es treten drei Normalschwingungen auf, die den Charakter einer C-N Valenzschwingung haben [6]. Daraus sind ν_1 und ν_3 infrarotaktiv und treten nur im Raman-Spektrum auf. Die dreifach entartete ν_6 -Schwingung ist dagegen infrarotaktiv und ist im Raman-Effekt verboten.

Bei der Substitution einer CN-Gruppe mit einer CO- oder NO-Gruppe vermindert sich die Symmetrie und das resultierende Ion wird zur Punktgruppe C_{4v} gehören. Der Übergang der Schwingungsklassen (-rassen) des Hexacyanokomplexes in die des NO- bzw. CO- Pentacyanokomplexes sind in der Tab. 1. zusammengestellt.

Tabelle 1

$[M(CN)_6]^{n-}; O_h$			$[M(CN)_5XY]^{n-}; C_{4v}$				
2 A_{1g}	R	→	2 A_1	---	---	---	---
2 E_g	R	→	2 A_1	---	2 B_1	---	---
1 F_{1g}	inakt.	→	---	A_2	---	---	E
4 F_{1u}	iR.	→	4 A_1	---	---	---	4 E
2 F_{2g}	R.	→	---	---	---	2 B_2	2 E
2 F_{2u}	inakt.	→	---	---	2 B_1	---	2 E
			8 A_1	A_2	4 B_1	2 B_2	9 E
			R. + IR.	ia.	R.	R.	R. + IR.

Daraus folgt, dass die NO- bzw. CO-Prussiatkomplexe statt drei, fünf solche Normalschwingungen besitzen, die den Charakter einer C-N und N-O (bzw. C-O) Valenzschwingung haben (Tab. 2).

Tabelle 2

O_h			C_{4v}		
Normal Schwingung	Schwingungs klasse	Aktivität	Normal Schwingung	Schwingungs klasse	Aktivität
ν_1	A_{1g}	R. \longrightarrow	ν_1	A_1	R. + IR.
ν_3	E_g	R. $\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right.$	ν_2 ν_{10}	A_1 B_1	R. + IR. R
ν_6	F_{1u}	IR. $\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right.$	ν_3 ν_{16}	A_1 E	R. + IR. R. + IR.

Daraus sind vier infrarot- und Raman-aktiv und zwar drei C-N-Schwingungen und ein N-O, bzw. C-O Valenzschwingung.

Beim $Na_2 [Fe(CN)_5 NO]$ konnten erwartungsgemäss vier Absorptionsbanden beobachtet werden, von welchen drei nebeneinander, der vierte dagegen bei niedrigerer Wellenzahl auftrat. Die gemessenen Wellenzahlenwerte sind:

$Na_2 [Fe(CN)_5 NO] \cdot 2H_2O$	2174 cm^{-1}	} $\nu(C \equiv N)$
	2159 "	
	2141 "	
	1940 "	

Beim $Na_3 [Fe(CN)_5 CO]$ treten nur zwei starke Absorptionsbanden auf, deren Wellenzahlenwerte 2088 und 2037,5 cm^{-1} sind. Die folgenden drei Argumente unterstützen die Ansicht, dass die zuerstgenante Bande zur C=O Schwingung, die Bande von der Wellenzahl 2037,5 cm^{-1} zur C-N Schwingung gehört.

1./ Obwohl im Spektrum drei separierte C-N Banden nicht zu wahrnehmen sind, weist die Banden von 2037,5 cm^{-1} bei ungefähr 2025 und 2050 cm^{-1} zwei "Schultern" auf.

2./ Der Wellenzahlenwert von 2037,5 cm^{-1} stimmt sehr gut mit den für andere Pentacyanoeisen(II)-Verbindungen angegebenen Werten überein [5].

3./ Der Wert von 2037,5 cm^{-1} wäre für eine Carbonylbande in einem Komplex mit +2-wertigem Metallatom zu niedrig.

Demzufolge halten wir die folgende Zuordnung für sehr wahrscheinlich:

$Na_2 [Fe(CN)_5 CO]$	2088 cm^{-1}	$\nu(C=O)$
	~ 2050 "	} $\nu(C=N)$
	2037,5 "	
	~ 2025 "	

Beim Hexacyanoferrat(III) wurde für die Frequenz der einzigen scharfen C-N Bande 2005 cm^{-1} gemessen. Das Spektrum des Hexacyanoferrat(II)-Komplexes weist eine sehr breite Absorptionsbande auf. Das Maximum liegt zwischen $2040\text{--}2052\text{ cm}^{-1}$. Die breite Bande entsteht offensichtlich aus der Überlappung mehrerer naheliegenden Banden, die infolge der durch Kristallkräfte verursachten Symmetrieverminderung und Aufspaltung der entarteten Normalschwingungen auftreten [7].

Diese Ergebnisse beweisen, dass der Carbonylpentacyanokomplex in jeder Hinsicht tatsächlich als Eisen(II)-Verbindung anzusehen ist, und der Bindungsgrad der übrigen fünf C-N Gruppen trotz des partiell doppelten Charakters der Fe-CO Bindung durch das Eintreten der CO-Gruppe in das Anion nicht beeinflusst wird.

Demgegenüber beweist das Spektrum der Nitroprussiatverbindung, dass in der vielumstrittenen Frage der Wertigkeit des Eisenatoms in dieser Verbindung [8], [9] zugunsten der Oxydationszahl von +3 entschieden werden muss. Die Tatsache, dass die Frequenz der C-N Valenzschwingung noch höher als im Hexacyanoferrat(III) liegt, weist darauf hin, dass das Eisenatom noch überdies eine positive Ladung besitzt, und das Komplexion derart polarisiert ist, dass das negative Ende des Dipols in der Richtung der NO-Gruppe liegt. Dasselbe wurde früher auch im Falle des $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ sowie durch Dipolmessungen [10], [11] als auch durch Infrarotuntersuchung [2] bewiesen.

Literatur

- [1] Irving, R.J., E. A. Magnusson: J. Chem.Soc. 1958, 2283 .
- [2] Bor, G.: Vortr. Tagung d. Vereines ung. Chemiker, Budapest, Mai 1958.
- [3] El-Sayed, M.F.A., R.K.Sheline: J.Am.Chem.Soc. 80, 2047 (1958).
- [4] El-Sayed, M.F.A., R.K.Sheline: J.Inorg. Nucl.Chem. 6, 137 (1958).
- [5] Herington, E.F.G., W.Kynaston: J.Chem.Soc. 1955, 3555.
- [6] Hawkins, N.J., H.C.Maitraw, W.W.Sabol, D.R.Carpenter: J.Chem.Phys. 23, 2422 (1955).
- [7] Bonino, G.B., G.Fabrizi: Atti accad.naz. Lincei. Rend. 20, 414 (1956).
- [8] Remy, H.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. 6.Aufl.Bd.II., S.282.
- [9] Seel, F.: Z. anorg. allg. Chem. 249, 308 (1942).
- [10] Malatesta, L., A.Sacco: Z. anorg. allg.Chem. 274, 341 (1953).
- [11] Hieber, W., E.Weiss: Z. anorg. allg. Chem. 287, 223. (1956).