

kristallisiert; zur Reinigung wird mehrfach mit Petroläther gewaschen. Die Verbindung ist in Aceton und Wasser sehr gut, in THF und Äther mäßig löslich; in Benzol und Petroläther ist sie unlöslich.

$\text{Na}[\text{V}(\text{CO})_5\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 3 (\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (650.2) Ber. P 4.76 V 7.84 Gef. P 4.82 V 7.78

Leitfähigkeit (20°): 15.2 mg Subst. in 20 ccm Aceton:  $\nu = 859 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ;  $\kappa = 1.76 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ;  $\mu = 150 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$ .

## WOLFGANG BECK und KARLHEINZ LOTTES

### IR-Absorptionsmessungen an einigen Carbonylen der Edelmetalle

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 26. Mai 1961)

Die im IR beobachteten CO-Valenzfrequenzen von einigen Edelmetallcarbonylen des Rhodiums, Osmiums und Rutheniums werden diskutiert und mit denjenigen der entsprechenden Metallcarbonylverbindungen der Eisenreihe verglichen.

Schon vor längerer Zeit wurde über die Carbonyle der Edelmetalle berichtet<sup>1)</sup>. Hingegen sind bisher Struktur und Bindungsverhältnisse dieser Verbindungen weitgehend unbekannt. Es war daher von Interesse, Infrarot-Absorptionsmessungen an Carbonylen der Edelmetalle durchzuführen und speziell die IR-Spektren mit denjenigen der Carbonyle der Eisenreihe von bereits bekanntem Bau zu vergleichen. Zunächst wurden die in der Literatur erwähnten Rhodiumcarbonyle der Summenformel  $\text{Rh}(\text{CO})_3$  und  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$ , sowie die Osmium- und Rutheniumtetracarbonyle,  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  bzw.  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ , untersucht.

#### *Rotes Rhodiumtricarbonyl*

Das IR-Spektrum der Lösung des roten Rhodiumtricarbonyls in Petroläther zeigt im  $5 \mu$ -Gebiet intensive Absorptionen bei 2074, 2068 und 2043/cm, sowie eine Schulter bei 2061/cm.

Diese Banden können Valenzschwingungen endständiger CO-Gruppen zugeordnet werden. Dagegen ist die Absorption bei 1885/cm charakteristisch für brückenartig gebundenes Kohlenoxyd. Zudem sind noch drei Banden bei 2106, 1999 und 1849/cm mit nur geringer Intensität zu beobachten, die Kombinationsschwingungen darstellen dürften. Interessant ist der Vergleich (Abbild. 1) mit dem IR-Spektrum von Kobalttricarbonyl ( $\text{Co}(\text{CO})_3$ )<sub>4</sub>, dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden konnte<sup>2)</sup>. Danach besetzen die vier Co-Atome die Ecken eines Tetra-

<sup>1)</sup> W. MANCHOT und W. J. MANCHOT, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 388 [1936]; W. HIEBER und H. LAGALLY, ebenda **251**, 96 [1943]; W. HIEBER und H. STALLMANN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 288 [1943].

<sup>2)</sup> P. CORRADINI und R. ERCOLI, Abs. XVIII. Internat. Congress, Pure a. Applied Chem., München 1959.

eders; die drei  $\text{Co}(\text{CO})_2$ -Einheiten auf der Basisfläche sind durch jeweils eine CO-Brücke verknüpft, während das „Spitzen-Kobalt“ von drei endständigen CO-Gruppen umgeben ist. Obwohl eine Molekulargewichtsbestimmung beim  $(\text{Rh}(\text{CO})_3)_n$  wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht möglich war, darf aus der weitgehenden Übereinstimmung der Spektren von Kobalt- und Rhodiumtricarbonyl angenommen werden, daß beiden Verbindungen die gleiche Struktur zukommt.

Entsprechend tetramerem Bau wurde für  $(\text{Rh}(\text{CO})_3)_4$  Diamagnetismus festgestellt. Gegen eine höher polymere Struktur des Carbonyls spricht noch die Tatsache, daß sich die Substanz im Hochvakuum bei ca.  $65^\circ$  (unter teilweiser Zersetzung) sublimieren läßt.

	2200	2000	← $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-O}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$(\text{Rh}(\text{CO})_3)_4$ in Petroläther				2074, 2068, 2061 (sh), 2043, 1885
$(\text{Co}(\text{CO})_3)_4$ <sup>3)</sup> in n-Fentan				2070, 2062, 2045, 2033, 1869

Abbild. 1. CO-Valenzfrequenzen von Rhodium- und Kobaltricarbonyl

Das Auftreten von jeweils nur 5  $\nu_{\text{C-O}}$  im Spektrum der Co- und Rh-Verbindungen wird bei Anwendung der „method of local symmetry“<sup>4)</sup>, d. h. Vernachlässigung der Kopplung der  $\text{M}(\text{CO})_2$ - und  $\text{M}(\text{CO})_3$ -Einheiten, sowie der Brücken-CO verständlich. Danach sind in Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum nur 5 CO-Valenzfrequenzen zu erwarten, und zwar für  $\text{M}(\text{CO})_3$  ( $\text{C}_{3v}$ ) zwei CO-Valenzschwingungen der Rassen  $\text{A}_1$  und E, für  $\text{M}(\text{CO})_2$  ( $\text{C}_{2v}$ )  $\text{A}_1$  und  $\text{B}_1$ , sowie für  $\text{M}-\text{C}-\text{M}$  ( $\text{C}_{2v}$ ) eine  $\text{A}_1$ .



Das IR-Spektrum des festen roten Rhodiumtricarbonyls konnte durch Aufschlännen der fein verteilten Substanz mit Nujol erhalten werden. Beim Verreiben und Pressen mit KBr trat dagegen Zersetzung unter Bildung des schwarzen Rhodiumcarbonyls „ $\text{Rh}_4(\text{CO})_{11}$ “ auf. Im Spektrum der Festsubstanz treten zu den in Lösung erhaltenen Banden neue CO-Valenzfrequenzen auf (Abbild. 2). Dies kann durch

	2200	2000	← $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C-O}}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$(\text{Rh}(\text{CO})_3)_4$ fest in Nujol				2089 (sh), 2079, 2056 (sh), 2043 (sh), 2035, 1919, 1875

Abbild. 2. CO-Valenzfrequenzen des festen Rhodiumtricarbonyls

<sup>3)</sup> F. A. COTTON und R. R. MONCHAMP, J. chem. Soc. [London] 1960, 1982.

<sup>4)</sup> F. A. COTTON, A. LIEHR und G. WILKINSON, J. inorg. nucl. Chem. 2, 141 [1956].

Symmetriestörung der Einzelmolekel im Kristallgitter erklärt werden. Insbesondere können dabei entartete Schwingungen aufgespalten werden.

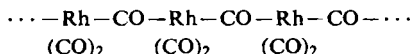
*Schwarzes „Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub>“*

Wegen der äußerst geringen Löslichkeit in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln konnte die bisher als Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub> formulierte schwarze Substanz<sup>1)</sup> nur in festem Zustand vermessen werden. Das Spektrum (Abbild. 3) zeigt zwei Valenzfrequenzen endständiger CO-Gruppen bei 2073 und 2026/cm sowie eine Bande im Absorptionsgebiet von „Brücken“-CO ( $\nu_{C-O} = 1800/cm$ ).

	2200	2000	← cm <sup>-1</sup>	$\nu_{C-O}$ [cm <sup>-1</sup> ]
Schwarzes Rhodiumcarbonyl Rh <sub>4</sub> (CO) <sub>11</sub> in KBr				2073, 2026, 1800

Abbild. 3. C—O-Valenzfrequenzen von Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub>

Das Auftreten von nur 3  $\nu_{C-O}$  bei dem schwarzen Rhodiumcarbonyl läßt auf eine höher polymere Struktur mit relativ einfachen, untereinander gleichen Bauelementen schließen. Möglicherweise stellt diese Verbindung eine weitere Modifikation des Rhodiumtricarbonyls dar, zumal eine Entscheidung zwischen Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub> und Rh<sub>4</sub>(CO)<sub>11</sub> analytisch nur schwer zu treffen ist. Ein Modell im Sinne von



wäre mit den Meßergebnissen vereinbar.

*Tri-osmium- und Tri-rutheniumdodecacarbonyl, Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>*

Nach den Untersuchungen von H. H. POWELL und R. V. G. EWENS<sup>5)</sup>, sowie R. K. SHELLE und K. S. PITZER<sup>6)</sup> sind Struktur und IR-Spektrum des Eisenneacarbonyls Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> bekannt. Bemerkenswert ist dabei die starke Absorption bei 1828/cm, die den brückenartig zwischen den beiden Metallatomen eingebauten CO-Gruppen zugeschrieben wird. Es ist nun besonders auffallend, daß die IR-Absorptionsspektren der bisher als Di-osmium- und Di-rutheniumneacarbonyl formulierten Verbindungen (Abbild. 4) keine Absorption im Bereich von etwa 1800/cm zeigen.

Demzufolge muß diesen Carbonylen eine völlig andere Struktur als der entsprechenden Eisenverbindung zukommen.

*Nachtrag b. d. Korr.:* Vor kurzem haben nun L. F. DAHL und E. R. COREY<sup>6a)</sup> über Röntgenstrukturuntersuchungen an den genannten Carbonylen von Ruthenium und Osmium berichtet. Danach handelt es sich bei diesen Verbindungen tatsächlich um dreikernige Tetracarboyle entspr. (Ru(CO)<sub>4</sub>)<sub>3</sub> und (Os(CO)<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; dies

<sup>5)</sup> J. chem. Soc. [London] 1939, 286.    <sup>6)</sup> J. Amer. chem. Soc. 72, 1107 [1950].

<sup>6a)</sup> J. Amer. chem. Soc. 83, 2203 [1961] und persönliche Mitteilung.

wird auch durch eine inzwischen an dem Rutheniumcarbonyl durchgeführte Totalanalyse bestätigt. Die Schwermetallatome befinden sich in den Tetracarbonylen an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks und sind von jeweils 4 *endständigen* CO-Gruppen umgeben<sup>6a)</sup>. Die von uns experimentell ermittelten Dichten stimmen mit

	2200	2000	← cm <sup>-1</sup>	$\nu_{C-O}$ [cm <sup>-1</sup> ]
<b>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub></b> in KBr				2080 (b), 2034 (b), 1828 (b)
<b>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub></b> in KBr				2064, 2057, 2037, 2026, 2014, 1995, 1986
<b>Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub></b> in CCl <sub>4</sub>				2085, 2070, 2038, 2033 (sh), 2018, 2006
<b>Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub></b> <sup>7)</sup> in CCl <sub>4</sub>				2061, 2032, 2015

Abbild. 4. C—O-Valenzfrequenzen der Carbonyle von Fe, Os, Ru

den für Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> und Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> aus den röntgenographischen Daten berechneten Werten gut überein. Auch die IR-Spektren sind mit dieser Struktur vereinbar. Unter Zugrundelegen der Formulierung als Tetracarbonyle mit einer Symmetrie der Punktgruppe D<sub>3h</sub> fordert die Schwingungsanalyse 4 C—O-Valenzschwingungen der Rassen A<sub>2</sub>' und 3 E'. Die mit geringer bis mittlerer Intensität beobachtete Absorptionsstelle bei 2085/cm im Lösungsspektrum des Osmiumcarbonyls ist wahrscheinlich einer weiteren festen Osmiumcarbonylverbindung (Os(CO)<sub>5</sub>?) zuzuschreiben<sup>8)</sup>. Das Vorliegen des Os<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> im Gemisch mit einem CO-reicheren Osmiumcarbonyl würde auch die früher<sup>1)</sup> mitgeteilte Analyse erklären.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. WALTER HIEBER danken wir aufrichtig für sein förderndes Interesse sowie die Unterstützung durch Institutsmittel. Ebenso danken wir Herrn Professor L. F. DAHL für wertvolle Diskussionen und Herrn Dipl.-Chem. K. BITTLER für die Überlassung des Osmiumcarbonyls.

<sup>7)</sup> Mit NaCl-Optik aufgenommen.

<sup>8)</sup> Diesbezügliche Untersuchungen sind im Gange.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infrarot-Doppelstrahlspektrophotometer Modell 21 bei Raumtemperatur mit LiF-Optik aufgenommen.

Die Darstellung der Rhodiumcarbonyle erfolgte durch Hochdrucksynthese aus wasserfreiem  $\text{RhCl}_3$  nach HIEBER und LAGALLY<sup>1)</sup>.

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>9)</sup> (641.2) Ber. Ru 47.58 C 22.47 O 29.95 Gef. Ru 47.7 C 22.5 O 30.0

Bestimmung der Dichte [ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]:

$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  Ber. nach<sup>6a)</sup> 3.49 Gef. 3.48

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  Ber. nach<sup>6a)</sup> 2.47 Gef. 2.44

*Messung der Suszeptibilitäten*

(Nach Arbeiten von TH. KRUCK und R. KRAMOLOWSKY)

In der Tabelle sind  $\chi_g$  in  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  und  $\chi_{\text{Mol}}$  in  $\text{cm}^3\text{Mol}^{-1}$  angegeben.

		295°K	195°K	77°K
1. $(\text{Rh}(\text{CO})_3)_4$	$\chi_g \cdot 10^6$	$-0.405 \pm 14\%$	$-0.419 \pm 16\%$	$-0.488 \pm 14\%$
	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	-303	-313	-365
2. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$\chi_g \cdot 10^6$	$-0.323 \pm 6\%$	$-0.286 \pm 6\%$	$-0.282 \pm 8\%$
	$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	-293	-259	-256

In beiden Fällen stimmen die gemessenen Molsuszeptibilitäten recht gut mit den aus den PASCALSchen Inkrementen berechneten Werten überein.

<sup>9)</sup> *Nachtrag b. d. Korr.*: Die Durchführung der Analyse sowie die Dichtebestimmung wurden von Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. W. HIEBER veranlaßt, nachdem das bisher als Enneacarbonyl erachtete Präparat aus früheren Versuchen vorlag.