

WOLFGANG BECK

Das IR-Spektrum des Fulminat-Ions

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 17. Juli 1961)

Die IR-Spektren von Natrium- und Kaliumfulminat wurden aufgenommen und die erhaltenen Frequenzen zugeordnet. Für das lineare Ion CNO^\ominus wurden die Kraftkonstanten berechnet und daraus der Bindungszustand des Fulminat-Ions abgeleitet. Bei vorsichtiger thermischer Zersetzung von Kalium- und Natriumfulminat wurde die Bildung des isomeren Cyanats OCN^\ominus als Zersetzungsprodukt festgestellt.

Im Verlauf von IR-spektroskopischen sowie präparativen Arbeiten über Fulminat-Komplexe der Übergangsmetalle wurde zunächst das IR-Spektrum des Fulminat-Ions CNO^\ominus untersucht. Die Darstellung der wasserfreien Natrium- und Kaliumfulminate erfolgte nach WÖHLER¹⁾ durch Schütteln von Knallquecksilber mit Natrium- bzw. Kaliumamalgam unter absol. Äthanol bzw. Methanol.

Für das Ion CNO^\ominus ist grundsätzlich lineare ($\text{C}_{\infty v}$) oder gewinkelte Struktur (C_s) möglich. Dementsprechend sind jeweils alle drei Grundschwingungen ($3 A'$ für C_s bzw. $2 \Sigma^+ + \Pi$ für $\text{C}_{\infty v}$) IR-aktiv. Eine gewinkelte Anordnung des Fulminat-Ions entbehrt jedoch einer theoretischen Grundlage und ist daher schon aus diesem Grund unwahrscheinlich.

Die IR-Spektren der Natrium- und Kaliumfulminate wurden in Aufschlammung mit Nujol bzw. Perfluorcarbon sowie in KBr vermessen. Bemerkenswert ist, daß die äußerst explosiven Substanzen bei entsprechend vorsichtiger Vorbehandlung beim Pressen in KBr keine merkliche Zersetzung erleiden. Auch war keine doppelte Umsetzung des Natriumfulminats mit KBr festzustellen.

Die mit großer Intensität auftretenden Banden lassen sich zwanglos den drei Grundschwingungen, die übrigen Frequenzen Kombinations- bzw. Oberschwingungen zuordnen (vgl. Tab. 1). Die Bezeichnung der Schwingungen erfolgte nach HERZBERG²⁾. Beim Kaliumsalz tritt die Deformationsschwingung ν_2 doppelt auf. Dies kann als Beweis für die lineare Anordnung des CNO^\ominus -Ions aufgefaßt werden, da nur bei $\text{C}_{\infty v}$ die entartete Deformationsschwingung der Rasse Π durch Störung im Kristall aufgespalten werden kann. Eine Aufspaltung von ν_2 wurde auch bei den linearen Kaliumsalzen KOCN ³⁾, KSCN ⁴⁾ und KSeCN ⁵⁾ festgestellt. Allerdings wurden beim festen Kaliumfulminat auch bei 1060/cm (ν_1) zwei Banden erhalten. Dafür kann vielleicht eine Kopplung von Ionen im Kristall verantwortlich gemacht werden. Die

1) L. WÖHLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 1354 [1905]; 62, 2742 [1929].

2) G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. II, Van Nostrand, New York 1945.

3) A. MAKI und J. C. DECIUS, J. chem. Physics 31, 772 [1959].

4) L. H. JONES, J. chem. Physics 25, 1069 [1956].

5) H. W. MORGAN, J. inorg. nucl. Chem. 16, 367 [1961].

auffallend hohe Intensität der Absorption, die der ersten Oberschwingung von ν_1 zuzuschreiben ist, deutet — besonders bei den Festsubstanzen — auf eine starke FERMI-Resonanz von $2\nu_1$ mit der gleichrassigen Schwingung ν_3 hin.

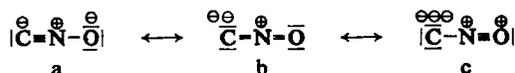
Wie bei anderen einfach gebauten Salzen weist das Natriumfulminat — im Vergleich zum Kaliumsalz — die höheren Frequenzen auf. Auch sind beim NaCNO — entsprechend dem größeren Ionenpotential des Natrium-Ions —, die Abweichungen von den Frequenzen der im Bereich von $2-15 \mu$ aufgenommenen wäßrigen Lösungen, in denen das weitgehend ungestörte Ion CNO^\ominus vorliegt, beträchtlich.

Mit dem einfachen Valenzkraft-Modell²⁾ errechnen sich mit den Frequenzen $\nu_1 = 1057/\text{cm}$ und $\nu_3 = 2052/\text{cm}$ die Kraftkonstanten k_1 ($k_{\text{C-N}}$) zu $13.7 \text{ mdyn}/\text{Å}$ und k_2 ($k_{\text{N-O}}$) zu $7.64 \text{ mdyn}/\text{Å}$. Bei Anwendung der allgemeineren quadratischen Potentialfunktion für ein lineares XYZ-Molekül⁴⁾ erhält man $k_1 = 15.6 \text{ mdyn}/\text{Å}$ und $k_2 = 6.81 \text{ mdyn}/\text{Å}$. Die Wechselwirkungskraftkonstante wurde dabei wie in anderen linearen dreiatomigen Molekülen zu $1.3 \text{ mdyn}/\text{Å}$ angenommen. Die Kraftkonstante für die C-N-Bindung ist damit von annähernd gleicher Größe wie diejenige des Cyanat- und Thiocyanat-Ions. Für die N-O-Bindung sind die Kraftkonstanten von einer größeren Zahl vergleichbarer Verbindungen bekannt (vgl. l. c.⁶⁾ und Tab. 2).

Tab. 2. Bindungsgrad und Kraftkonstante der N-O-Bindung in isoelektronischen linearen Verbindungen

| Molekül | k_{NO} mdyn/Å | N_{NO} |
|---------------------------|------------------------|-----------------|
| $\text{NO}_2^{\oplus 6)}$ | 17.0 | 2.0 |
| $\text{N}_2\text{O}^{7)}$ | 11.6 | 1.65 |
| CNO^\ominus | 6.8 | 1.2 |

Aus dem Vergleich der Kraftkonstanten kann geschlossen werden, daß von den möglichen mesomeren Formeln



vor allem die Grenzformel a den Bindungszustand des Fulminat-Ions beschreibt. Die Formel b dürfte zu ca. 20% an der Mesomerie beteiligt sein, während die Struktur c — unwahrscheinlich schon wegen der gleichsinnigen Ladung an den benachbarten N- und O-Atomen sowie der großen negativen Aufladung am C-Atom⁸⁾ — kaum in Betracht kommt.

Das Vorherrschen der mesomeren Struktur $|\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}|^\ominus$ wurde auch von K. SINGH⁹⁾ aus IR- und UV-spektroskopischen Untersuchungen an Hg-, Ag- und Pb-Fulminaten angenommen. Da diese Schwermetallsalze¹⁰⁾ jedoch zweifellos schon mehr unpolar gebaut sind, kann daraus nicht sicher auf die Struktur des reinen Fulminat-Ions geschlossen werden.

6) J. GOUBEAU, Angew. Chem. 73, 305 [1961].

7) J. BIGEISEN und L. FRIEDAM, J. chem. Physics 18, 1656 [1950].

8) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, New York 1960.

9) J. chem. Soc. [London] 1959, 459.

10) Über diese sowie speziell über die Fulminat-Komplexe der Übergangsmetalle wird demnächst eingehend berichtet.

Beim vorsichtigen Erhitzen einer Aufschlammung von Kaliumfulminat in Nujol unter Stickstoffatmosphäre konnte IR-spektroskopisch eindeutig die Bildung des isomeren Cyanats OCN^\ominus als Zersetzungsprodukt festgestellt werden. Die neu auftretenden, sehr scharfen Absorptionen¹¹⁾ (bei 2164 s, 1295 w, 1203 w, 664 w, 641 s und 632/cm s) lassen sich alle dem Kaliumcyanat zuordnen. Auch beim Natriumfulminat werden nach der Zersetzung neue Linien bei 2232 (s), 1212 (w) und 624/cm (s) beobachtet, die dem Natriumcyanat zukommen dürften.

Experimentelles: Zur Darstellung der wasserfreien Na- und K-Fulminate nach WÖHLER¹⁾ wurden jeweils ca. 0.5 g Knallquecksilber mit der zehnfachen Menge an 3-proz. Na- bzw. K-Amalgam unter absolutem Methyl- bzw. Äthylalkohol geschüttelt. Knallquecksilber wurde durch Eingießen der gesätt. ammoniakalischen Lösung in gekühlte verd. Essigsäure umkristallisiert. Nach Waschen mit Alkohol und Äther wurden die rein weißen Salze in kleinen Portionen i. Hochvak. getrocknet und sofort vermessen. Die Darstellung und Vorbereitung der Proben erfolgte unter N_2 -Atmosphäre; die wäßr. Lösungen wurden durch Auflösen in Eiswasser erhalten und in Polyäthylenbeuteln aufgenommen.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen, Mod. 21, mit NaCl- und CsBr-Optik registriert. In den Spektren des in Nujol oder Perfluorcarbon eingebetteten Kaliumfulminats wurden bei längerer Registrierdauer die intensiven Banden des festen Natriumfulminats beobachtet. Dies läßt sich auf einen bei Anwesenheit von Feuchtigkeit stattfindenden Austausch des Kaliumions im KCNO mit dem Natriumion der NaCl-Fenster zurückführen. Die angegebenen Frequenzen sind Mittelwerte aus mehreren Aufnahmen. Dabei wurden Substanzen aus verschiedenen Ansätzen untersucht.

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. W. HIEBER darf ich für die Unterstützung mit Institutsmitteln herzlich danken.

¹¹⁾ Zum Teil mit dem Perkin-Elmer-Infracord, Mod. 137b, aufgenommen.