

Helmut Behrens, Ekkehard Lindner und Hermann Schindler

Zur Kenntnis der Chemie der Metallcarbonyle und der Cyanokomplexe in flüssigem Ammoniak, XIV^{1,2)}

Zur Kenntnis der Reaktionsweisen von $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ mit Alkalicyanid in flüssigem Ammoniak

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

(Eingegangen am 3. Februar 1966)

Bei der Umsetzung der Nitrosylcarbonyle des Kobalts und Eisens mit Lösungen von KCN in flüssigem NH_3 lassen sich gemäß Gl. (1) bzw. (4) sämtliche CO-Gruppen durch CN- zu $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ (2) bzw. zu $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$ (6) substituieren. Im Falle von $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ sind auch die Zwischenstufen $\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ (3) und $\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (4) zugänglich, wenn man bei 60° in stöchiometrischen Mengen arbeitet. — An Hand der IR-Spektren und der Kraftkonstanten werden die Strukturen und Bindungsverhältnisse dieser neuen Verbindungstypen diskutiert.

Mit der Frage der Substituierbarkeit von CO-Gruppen im $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$, speziell durch N-Liganden, wie Pyridin und 1.10-Phenanthrolin, haben sich bereits vor mehr als 30 Jahren Hieber und Anderson³⁾ befaßt. Malatesta und Araneo⁴⁾ sowie Hieber und Thalhofer⁵⁾ haben diese Versuche später auf Phosphin-, Arsin- und Stibinliganden ausgedehnt. In neuester Zeit wurden solche Substitutionsreaktionen von Hieber und Ellermann⁶⁾ unter anderen Gesichtspunkten wiederholt und frühere Ergebnisse teilweise berichtigt bzw. ergänzt.

Wie aus den vorliegenden Untersuchungen hervorgeht, lassen sich im $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ sämtliche CO-Gruppen durch die oben genannten ein- und zweizähligen N- und P-Liganden substituieren, während im $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ maximal nur zwei CO-Moleküle auf direktem Wege ersetzt werden können. Verwendet man dagegen mehrzählige Phosphinliganden, wie z. B. $\text{C}(\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_4$, so gelingt der vollständige Ersatz sämtlicher CO-Gruppen auch im $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ ⁷⁾. Verbindungen vom Typ CoNOL_3 sind im übrigen auch auf einem grundsätzlich anderen Wege, nämlich durch Schmelzen des dimeren Kobaltdinitrosylchlorids $(\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl})_2$ mit verschiedenen Phosphinliganden des Typs PR_3 ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5, \text{OC}_6\text{H}_5$ und OC_2H_5) zugänglich⁸⁾.

1) XIII. Mitteil.: H. Behrens und A. Müller, Z. anorg. allg. Chem. **341**, 124 (1965).

2) Über Teilergebnisse dieser Arbeit wurde anlässlich des „Second International Symposium on Organometallic Chemistry“ in Madison/USA, September 1965, berichtet.

3) W. Hieber und J. St. Anderson, Z. anorg. allg. Chem. **211**, 132 (1933).

4) L. Malatesta und A. Araneo, J. chem. Soc. [London] **1957**, 3803.

5) W. Hieber und A. Thalhofer, Angew. Chem. **68**, 679 (1956).

6) W. Hieber und J. Ellermann, Chem. Ber. **96**, 1643 (1963).

7) J. Ellermann und K. Dorn, Z. Naturforsch. **20b**, 920 (1965).

8) W. Hieber und K. Heinicke, Z. anorg. allg. Chem. **316**, 305 (1962).

Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen von *Beck* und *Lottes*⁹⁾ liegt das NO in den Nitrosylcarbonylen $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ wie auch in deren Substitutionsprodukten als koordinativ gebundenes NO^+ vor.

Im Anschluß an die genannten Substitutionsversuche an $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ und $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ schien es von Interesse, solche Versuche auch auf das mit CO und NO^+ isoelektronische CN^- -Ion auszudehnen.

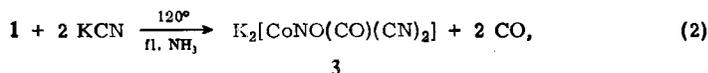
Nast und *Rohmer*¹⁰⁾ erhielten *Kalium-nitrosyldicarbonylcyanokobaltat* $\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$ durch Umsetzung von $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ mit KCN in Methanol unter Entweichen von 1 Mol CO/Mol $\text{CoNO}(\text{CO})_3$. Wegen der großen Zersetzlichkeit dieser Verbindung waren die Analysenwerte jedoch ungenau, IR-Daten liegen nicht vor.

Nachdem das flüssige NH_3 als Reaktionsmedium für die präparative Darstellung verschiedener Carbonylcyanometallate, speziell der 6. Nebengruppe, infolge seiner geringen Protonenaktivität besonders geeignet ist, lag es nahe, Substitutionsversuche an Nitrosylcarbonylen mit KCN in das Ammonosystem zu übertragen, zumal letzteres in diesem Lösungsmittel ausgezeichnet löslich ist und darin nicht solvolysiert wird.

Bringt man $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ (**1**) mit überschüssigem KCN in flüssigem NH_3 bei 120° zur Reaktion, so werden sämtliche drei CO-Moleküle durch CN^- ersetzt; dabei wird in quantitativer Ausbeute *Trikalium-nitrosyltricyanokobaltat* (**2**) gebildet:



2 bildet tiefdunkelrote bis violette Kristalle, die nicht nur in flüssigem NH_3 , sondern auch in sämtlichen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Von Wasser wird die Verbindung spontan zersetzt. Bei höheren CO-Drucken, d. h. wenn das entbundene CO nicht entfernt wird, bildet sich bevorzugt *Dikalium-nitrosylcarbonyldicyanokobaltat* (**3**):



wobei genau 2 Mol CO/Mol **1** freigesetzt werden.

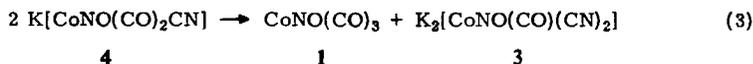
Wie weit **2** oder **3** gebildet wird, ist also eine Frage des CO-Druckes und hängt somit von der Größe des Reaktionsgefäßes und der eingewogenen Menge $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ ab.

Die dunkelrotbraune Dicyanoverbindung **3** ist präparativ leichter zugänglich, wenn man $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ (**1**) und KCN in flüssigem NH_3 im Molverhältnis 1:2 bei 60° zur Reaktion bringt. Im Gegensatz zur Tricyanoverbindung **2** ist **3** in polaren Lösungsmitteln, wie THF, Äther, Aceton usw. gut löslich. Hierbei fällt auf, daß sich das jeweilige Lösungsmittel auch im Hochvakuum bei höheren Temperaturen nicht mehr vollkommen entfernen läßt. Dagegen kann man die Verbindung aus flüssigem NH_3 ohne weiteres umkristallisieren.

9) *W. Beck* und *K. H. Lottes*, Chem. Ber. **98**, 2657 (1965).

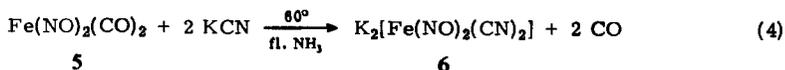
10) *R. Nast* und *M. Rohmer*, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 271 (1956).

Wir versuchten nun auch, *Kalium-nitrosyldicarbonylcyanokobaltat* (4) zu isolieren. Dies ist möglich, wenn man $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ (1) und KCN im Molverhältnis 1:1 bei 60° in flüssigem NH_3 umsetzt. Die verhältnismäßig instabile ziegelrote Verbindung, die IR-spektroskopisch grundsätzlich gesichert werden konnte, zersetzt sich besonders bei Anwesenheit von Feuchtigkeit unter CO-Disproportionierung in 1 und 3:



Diese Zersetzung ist für die Monocyanoverbindung 4 charakteristisch und läßt sich IR-spektroskopisch leicht nachweisen (S. 2402), weil nach kurzer Zeit anstelle der für 4 charakteristischen C—O- und C—N-Absorptionen die entsprechenden Frequenzen von 1 und 3 erscheinen. Die diamagnetischen Substitutionsverbindungen 2—4 sind äußerst luftempfindlich und, mit Ausnahme von 4, sonst aber verhältnismäßig stabil.

Setzt man $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})_2$ (5) mit KCN im Molverhältnis 1:2 bei 60° in flüssigem NH_3 um, so ist auch hier die Substitution sämtlicher CO-Gruppen durch CN^- möglich:



Das dunkelgrüne *Dikalium-dinitrosyldicyanoferrat* (6) ist in flüssigem NH_3 im Gegensatz zu $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ (2) leicht löslich, so daß man zur Reindarstellung von 6 wegen der besonders starken Löslichkeit von KCN unbedingt genau stöchiometrische Mengen nach (4) einsetzen muß. Die diamagnetische, äußerst luftempfindliche, sonst aber recht stabile Verbindung ist ferner in den meisten polaren Solventien wie THF, Alkohol, Aceton löslich; Wasser zersetzt 6 alsbald.

Das Monosubstitutionsprodukt $\text{K}[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CO})\text{CN}]$, noch wesentlich unbeständiger als 4, ist nicht mehr isolierbar.

Diskussion der IR-Spektren

Nach *McDowell, Horrocks, jr.* und *Yates*¹¹⁾ liegt in dem Neutralkomplex $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ (1) C_{3v} -Struktur vor. Durch den Eintritt von 1 oder 2 Cyanoresten wird die Symmetrie des Moleküls erniedrigt (Punktgruppe C_s), damit werden sämtliche 21 Grundschwingungen IR-aktiv. In Übereinstimmung mit der pseudotetraedrischen Anordnung der vier Liganden um das Kobaltatom (sp^3 -Hybrid) zeigt das IR-Spektrum von $\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (4) eine intensive Absorption, die der N—O-Valenzschwingung (A') zuzuordnen ist, eine C—N-Bande der Rasse A' sowie zwei C—O-Valenzfrequenzen ($A' + A''$). Im Spektrum von $\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ (3) beobachtet man erwartungsgemäß eine N—O-Absorption (A'), zwei C—N-Absorptionsbanden der Rassen A' und A'' , entsprechend den symmetrischen und asymmetrischen C—N-Valenzfrequenzen, sowie eine C—O-Absorption der Rasse A' . Werden schließlich sämtliche CO-Liganden durch CN^- ersetzt, so wird die Symmetrie des Anions $[\text{CoNO}(\text{CN})_3]^{3-}$ wieder erhöht (Punktgruppe C_{3v}). Im IR-Spektrum von

¹¹⁾ R. S. McDowell, W. D. Horrocks, jr. und J. T. Yates, J. chem. Physics 34, 530 (1961).

$K_3[CoNO(CN)_3]$ (2) erscheinen demnach eine intensive N—O-Absorption (A_1) und zwei C—N-Valenzschwingungen ($A_1 + E$). Dabei erscheint die *längerwellige* E-Bande deutlich *intensitätsstärker* als die *kürzerwellige* total-symmetrische A_1 -Schwingung¹²⁾. Unter diesem Gesichtspunkt wurde auch die Zuordnung getroffen.

Tab. 1. IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von Nitrosylcarbonyl- und Nitrosylcyanoverbindungen des Kobalts und Eisens

Verbindung	Phase	ν_{NO}	ν_{CN}	ν_{CO}
$CoNO(CO)_3$ (1)	Gas	1822 sst (A_1)		2108 st (A_1) 2047 sst (E)
$K[CoNO(CO)_2CN]$ (4)	fest/KBr	1728 sst (A')	2097 m (A')	2030 st—sst (A') 1963 sst (A'')
$K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ (3)	fest/KBr	1645 sst (A')	2070 st—sst (A') 2061 sst (A'')	1903 sst (A')
$K_3[CoNO(CN)_3]$ (2)	fest/KBr	1485 sst (A_1)	2048.5 st (A_1) 2023 sst (E)	
$Fe(NO)_2(CO)_2$ (5)	Lsg. Cyclohexan	1811.2 st (A_1) 1768.8 sst (B_2)		2083.5 st (A_1) 2035.1 sst (B_1)
$K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ (6)	fest/KBr	1659 st (A_1) 1584 sst (B_2)	2089 st—sst (A_1) 2082 sst (B_1)	

Besonders bemerkenswert ist in den betreffenden Substitutionsverbindungen die Abstufung der Verschiebung der einzelnen N—O-, C—N- und C—O-Valenzfrequenzen nach langen Wellen, wie ein Vergleich in Tab. 1 zum Ausdruck bringt. Die Verschiebung der Banden nach langen Wellen erklärt sich durch die schrittweise Verdrängung der CO-Moleküle durch die CN⁻-Liganden, wobei die formale negative Aufladung des Metallatoms jedes Mal erhöht wird, entsprechend einer Zunahme der dativen π -Rückbindung. Da das NO⁺-Kation infolge seiner positiven Ladung als besonders guter π -Acceptor fungiert und sich die negative Aufladung des Kobaltatoms, insbesondere im $K_3[CoNO(CN)_3]$ (2), praktisch nur auf die eine NO-Gruppe verteilt, ist der Rückkopplungseffekt in der Co—N—O-Bindung in diesem Falle besonders groß. Interessant ist auch ein IR-Vergleich zwischen den isoelektronischen Verbindungen $[NiNO(CN)_3]^{2-}$ ¹³⁾ und $[CoNO(CN)_3]^{3-}$ (Tab. 1): in der Kobaltverbindung sind sowohl die N—O- als auch die C—N-Valenzschwingungen infolge der höheren negativen Aufladung des Metallatoms beträchtlich nach langen Wellen verschoben.

Die oben (S. 2401) erwähnte Disproportionierung von $K[CoNO(CO)_2CN]$ (4) in $CoNO(CO)_3$ (1) und $K_2[CoNO(CO)(CN)_2]$ (3) läßt sich IR-spektroskopisch recht gut verfolgen: in dem Maße wie die charakteristischen Banden (Tab. 1) von 4 verschwinden, treten diejenigen von 1 und von 3 auf.

In Übereinstimmung mit der Punktgruppe C_{2v} zeigt das IR-Spektrum der in KBr gemessenen Verbindung $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ (6) zwei N—O-Absorptionen ($A_1 + B_2$) sowie zwei C—N-Valenzfrequenzen ($A_1 + B_1$). Dabei werden die kürzerwelligen, intensitätsschwächeren N—O- bzw. C—N-Banden den symmetrischen Valenz-

¹²⁾ M. A. El-Sayed und H. D. Kaesz, J. molecular Spectroscopy 9, 310 (1962); Inorg. Chem. 2, 158 (1963).

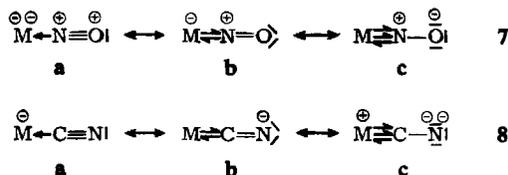
¹³⁾ R. Nast und E. Proeschel, Z. anorg. allg. Chem. 256, 145 (1948).

schwingungen zugeordnet. Damit ergeben sich, wie bei der Berechnung der Kraftkonstanten gezeigt wird, für die Wechselwirkungskonstanten der N—O- bzw. C—N-Valenzschwingungen positive Werte.

Erwartungsgemäß liegen die N—O- und C—N-Absorptionen von $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ (6) bei kürzeren Wellen als diejenigen von $K_3[CoNO(CN)_3]$ (2), da das Eisen durch die zwei CN⁻-Liganden formal nur 2fach negativ aufgeladen ist und sich die d-Elektronen des Zentralatoms, die die Metall-Ligand-Rückgabebindung bewirken, praktisch auf zwei koordinativ gebundene NO⁺-Kationen verteilen.

Es erschien daher sinnvoll, die Kraftkonstanten von $K_3[CoNO(CN)_3]$ (2) und von $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ (6) zu berechnen, um sie mit denjenigen von $CoNO(CO)_3$ (1) bzw. $Fe(NO)_2(CO)_2$ (5) zu vergleichen. Aus den berechneten Kraftkonstanten wurden mit den von *Siebert*¹⁴⁾ angegebenen Beziehungen die NO- und CN-Bindungsgrade (*N*) abgeschätzt und mit den Werten von 1¹⁵⁾ und 5 bzw. von NO⁺, CN⁻ und CO¹⁶⁾ verglichen.

Wie die Ergebnisse in Tab. 2 zeigen, ist bei 2 infolge der negativen Aufladung des Co-Atoms ein deutliches Absinken sowohl der N—O- als auch der C—N-Kraftkonstanten zu ersehen. Somit läßt sich für die N—O-Bindung im $K_3[CoNO(CN)_3]$ (2) eine 1^{1/2}-fach-Bindung, für die C—N-Bindung eine 2^{1/2}-fach-Bindung diskutieren. Von den möglichen mesomeren Grenzformeln kommen daher den Strukturen 7b und



7c sowie 8a und 8b etwa gleiche Bedeutung zu, wenn auch die Formel 8a — im Einklang mit den verminderten π -Elektronen-Acceptoreigenschaften des CN⁻ gegenüber dem CO — erhöhtes Gewicht besitzt.

Die für die N—O- bzw. C—N-Bindung im $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ (6) berechneten Kraftkonstanten stehen im Einklang mit der kürzerwelligen Lage der N—O- und C—N-Valenzschwingungen der Eisenverbindung im Vergleich zum $K_3[CoNO(CN)_3]$ (2) (S. 2402). Daher erhält man für die N—O- und die C—N-Valenzschwingung höhere Werte, entsprechend einer größeren Bindungsfestigkeit der N—O- und C—N-Bindungen. Auf Grund der abgeschätzten Bindungsgrade nach *Siebert*¹⁴⁾ resultiert für die N—O- bzw. C—N-Bindung im $K_2[Fe(NO)_2(CN)_2]$ (6) der Bindungsgrad 1.6 bzw. 2.8. Somit kommt den mesomeren Grenzformeln 7b und 8a größere Bedeutung zu.

Die genannten Berechnungen für 2 und 6 regten dazu an, die M—N-Valenzschwingungen (M = Co, Fe) sowie die im langwelligen IR auftretenden M—N—O- bzw. M—C—N-Deformationsschwingungen zuzuordnen. Bekanntlich erscheinen die

¹⁴⁾ H. *Siebert*, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 170 (1953).

¹⁵⁾ W. *Beck*, Chem. Ber. **94**, 1214 (1961).

¹⁶⁾ Die Werte für die Kraftkonstanten und Bindungsgrade von NO⁺ bzw. CO wurden der Arbeit von H. *Siebert*¹⁴⁾ entnommen; das IR-Spektrum des KCN wurde von G. E. *Leroi* und W. *Klemperer*, J. chem. Physics **35**, 774 (1961), im gasförmigen Zustand vermessen. Die in Tab. 2 angegebenen Werte für ν_{CN} und f_{CN} entstammen dieser Arbeit.

Tab. 2. Vergleichende Übersicht der N—O-, C—N- und C—O-Kraftkonstanten (mdyn/Å) und der abgeschätzten Bindungsgrade von Nitrosyl-carbonyl- bzw. Nitrosylcyanoverbindungen des Kobalts und Eisens sowie der Liganden NO⁺, CN⁻ und CO

Verbindung	νNO [cm ⁻¹]	νCN [cm ⁻¹]	νCO [cm ⁻¹]	f _{NO}	f _{CN}	f _{CO}	f _{NO-NO}	f _{CN-CN}	f _{NO-CN}	M _{NO*}		M _{CN*}		M _{CO*}	
										a)	b)	a)	b)	a)	b)
CoNO(CO) ₃ (1)	1822 (A ₁)		2108 (A ₁) 2047 (E)	~14.6		~17.3			1.97	1.90	2.58	2.58	2.58	2.58	
K ₃ [CoNO(CN) ₃] (2)	1485 (A ₁)	2048 (A ₁) 2023 (E)		9.71	15.69		0.12	0.12	1.43	1.54	2.66				
Fe(NO) ₂ (CO) ₂ (5)	1811.2 (A ₁) 1768.8 (B ₂)		2083.5 (A ₁) 2035.1 (B ₁)	14.08		17.14			1.91				2.55		
K ₃ [Fe(NO) ₂ (CN) ₂] (6)	1659 (A ₁) 1584 (B ₂) 2220	2089 (A ₁) 2082 (B ₁)		11.41	16.65	0.47	0.16	0.32	1.62	2.80					
NO ⁺				23.86					2.98						
CN ⁻	2158			17.5									2.92		
CO	2143					18.76								2.74	

* Die Angaben a), b) und c) beziehen sich auf die von H. Sieber¹⁴⁾ aufgestellten Näherungsgleichungen, dort (15), (14) und (16).

Metall-Liganden-Schwingungen im Gegensatz zu den entsprechenden Deformations-schwingungen äußerst intensitätsschwach. Dieser Gesichtspunkt kann als Zuordnungshilfe dienen. Normalerweise ordnet man die im Bereich von 700 bis 500/cm auftretenden Absorptionsbanden in den reinen Nitrosylverbindungen den M—N-Valenz- bzw. M—N—O-Deformationsschwingungen zu. Bei den Nitrosyl-carbonyl- und Nitrosyl-cyano-Komplexen folgen den M—N-Valenz- und M—N—O-Deformations-schwingungen etwa unterhalb 550/cm die M—C-Valenzschwingungen¹⁷⁾.

Zur Unterscheidung der M—N—O- von den M—C—N-Absorptionen kann man von der Annahme ausgehen, daß in diesen Komplexen der Bindungsgrad der M—N-Bindung größer ist als der der M—C-Bindung, somit also die M—N-Valenz- und M—N—O-Deformationsschwingungen die höheren Frequenzen zeigen¹⁸⁾.

Tab. 3. Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) von Nitrosylcarbonyl- und Nitrosylcyanoverbindungen des Kobalts und Eisens im langwelligen IR-Bereich (M = Co, Fe)

Verbindung	Punktgruppe	Phase	$\nu_{\text{M-N}}$	$\nu_{\text{M-C}}$	$\delta_{\text{M-N-O}}$	$\delta_{\text{M-C-N}}$	$\delta_{\text{M-C-O}}$
$\text{CoNO}(\text{CO})_3$ (1)	C_{3v}	Gas	594 (A_1)	390 (A_1) 528 (E)	565 (E)		483 (A_1) 467 (E) 442 (E)
$\text{K}[\text{CoNO}(\text{CO})_2\text{CN}]$ (4)	C_6	Nujol	690 (A')				
$\text{K}_2[\text{CoNO}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ (3)	C_6	Nujol	700 (A'')				
$\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ (2)	C_{3v}	Nujol	797 (A_1)	310 (A_1) 440 (E)	580 (E)		
$\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$ (6)	C_{2v}	Nujol	694 (A_1) 675 (B_2)	317 (A_1) 250 (B_1)	643 599 561	440 407 380	($\text{A}_1 + \text{B}_1 + \text{B}_2$)

Erwartungsgemäß ist $\nu_{\text{Co-N}}$ für die Tricyanoverbindung **2** ungewöhnlich hoch, nachdem sich für die Co—N-Bindung eine $2^{1/2}$ -fach-Bindung ergibt. Vom $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ (1) bis zum $\text{K}_3[\text{CoNO}(\text{CN})_3]$ (2) sind somit alle Übergänge der Co—N-Valenzschwingungen zu beobachten.

Im $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{CN})_2]$ (6) findet man die Fe—N- und Fe—C-Valenzschwingungen dagegen wieder bei etwas niedrigeren Frequenzen, entsprechend der geringeren formalen Aufladung des Eisenatoms und der damit verminderten Rückkopplung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen, sind wir für die großzügige Unterstützung unserer Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

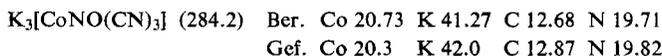
Bei allen Umsetzungen ist der völlige Ausschluß von Luftsauerstoff und -feuchtigkeit unerläßliche Voraussetzung; ebenso müssen die verwendeten Lösungsmittel vollständig wasserfrei sein. Die Reaktionen selbst werden in dickwandigen Einschlußrohren von ca. 50 ccm Inhalt durchgeführt; bis 60° werden diese in stählernen Schutzhülsen, oberhalb 60° in Handautoklaven mit flüss. NH_3 als Gegendruck erwärmt.

Trikalium-nitrosyltricyanokobaltat (2): 330 mg (1.9 mMol) $\text{CoNO}(\text{CO})_3$ (1) werden mit überschüss. KCN in ca. 20 ccm flüss. NH_3 7 Tage auf 120° erwärmt. Bei größeren Einwaagen (bei denen naturgemäß mit höheren Gasdrücken zu rechnen ist) empfiehlt es sich, zur Ver-

¹⁷⁾ H. Stammreich, K. Kawai, Y. Tavares, P. Krumholz, J. Behmoiras und S. Brill, J. chem. Physics **32**, 1482 (1960).

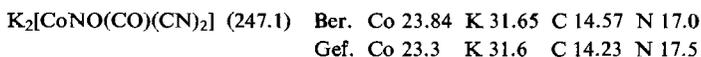
¹⁸⁾ K. H. Lottes, Dissertat., Techn. Hochschule München 1963.

meidung der Bildung von Zwischenprodukten zunächst einige Tage auf Raumtemp. zu erwärmen und das bis dahin entstandene CO abzupumpen. Nachdem man die Reaktion bei 120° beendet und die dann noch entstandene Gasmenge quantitativ bestimmt hat, wird das Lösungsmittel abgedampft und das überschüss. KCN durch mehrmaliges Waschen mit flüss. NH₃ entfernt. Die zurückbleibende, in flüss. NH₃ unlösliche, dunkelrote, schön kristallisierte Verbindung erweist sich als analysenreines **2**. Ausb. quantitativ.



Gasanalyse: 127 ccm CO (5.7 mMol), entspr. 2.98 Mol/Mol **1** (ber. 3 Mol)

Dikalium-nitrosylcarbonyldicyanokobaltat (**3**): 980 mg (5.7 mMol) **1** werden mit 740 mg (11.4 mMol) KCN in ca. 20 ccm flüss. NH₃ 2 Tage bei 60° umgesetzt. Nach dem Abpumpen des entstandenen CO und Abdampfen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt erneut in flüss. NH₃ gelöst und von entstandenen Nebenprodukten abfiltriert. Schließlich wird das Lösungsmittel abgedampft und die Verbindung durch kurzes Trocknen i. Hochvak. analysenrein erhalten. Ausb. ca. 90–95%.



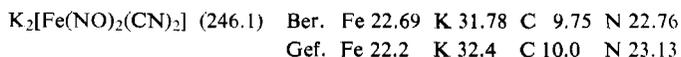
Gasanalyse: 233 ccm CO (10.4 mMol), entspr. 1.8 Mol/Mol **1** (ber. 2 Mol)

Kalium-nitrosyldicarbonylcyanokobaltat (**4**): 590 mg (3.4 mMol) **1** setzt man mit 220 mg (3.4 mMol) KCN in ca. 20 ccm flüss. NH₃ 2 Tage bei 60° um. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei **3**.

Gasanalyse: 75 ccm CO (3.4 mMol), entspr. 1 Mol/Mol **1** (ber. 1 Mol).

Da nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemp. eine CO-Disproportionierung in **1** und **3** erfolgt, waren keine zuverlässigen Analysenwerte erhältlich. Die Existenz von **4** ist jedoch durch das IR-Spektrum gesichert (S. 2402).

Dikalium-dinitrosyldicyanoferrat (**6**): 842 mg (4.9 mMol) Fe(NO)₂(CO)₂ (**5**) und 635 mg (9.8 mMol) KCN werden in 20 ccm flüss. NH₃ bei 60° 5 Tage zur Reaktion gebracht. Die Aufarbeitung wie bei **3** erbringt ca. 90–95% Ausb.



Gasanalyse: 201 ccm (9.0 mMol), entspr. 1.8 Mol/Mol **5** (ber. 2 Mol)

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman IR-7-Doppelstrahl-Spektralphotometer aufgenommen; für den langwelligen Bereich wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Nachdem **2** in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, war es aus Vergleichsgründen notwendig, sämtliche IR-Spektren in KBr aufzunehmen.

Die Säkulargleichungen wurden nach dem Verfahren von Wilson¹⁹⁾ unter Verwendung von F- und G-Matrizen aufgestellt. Es wurden nur die N—O- und C—N-Kraftkonstanten sowie deren Wechselwirkungskraftkonstanten berücksichtigt^{9,15,20,21)}. Diese vereinfachte Näherungsmethode entspricht der Trennung von hohen und niederen Frequenzen¹⁹⁾. Für die NO—NO-, CN—CN- und CN—NO-Wechselwirkungskraftkonstanten wurden positive Werte vorausgesetzt²⁰⁾. Bei der Berechnung der Kraftkonstanten des K₃[CoNO(CN)₃] wurde in erster Näherung $f_{\text{CN}-\text{NO}} = f_{\text{CN}-\text{CN}}$ gesetzt.

¹⁹⁾ E. B. Wilson, jr., J. C. Decius und P. C. Cross, „Molecular Vibrations“, McGraw-Hill, New York 1955.

²⁰⁾ F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Amer. chem. Soc. **84**, 4432 (1962); Inorg. Chem. **2**, 533 (1963), **3**, 702 (1964) und die dort zit. Lit.

²¹⁾ W. Beck und R. E. Nitzschmann, Z. Naturforsch. **17b**, 577 (1962).