

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

99. Jahrg. Nr. 12

S. 3721—4009

Wolfgang Beck, Alexander Melnikoff und Robert Stahl

Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen, IX¹⁾

IR-Intensitäten von CO- und NO-Valenzschwingungen und Bindungswinkel in Metallcarbonylen und -nitrosylen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 18. Mai 1966)



Aus dem Verhältnis der Intensitäten der IR-aktiven CO- und NO-Valenzschwingungen läßt sich der Bindungswinkel zwischen äquivalenten CO- und NO-Gruppen ermitteln. Für eine Reihe von Metallcarbonyl- und -nitrosyl-Verbindungen stimmen die nach dieser Methode erhaltenen Winkel gut mit den erwarteten bzw. aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannten Werten überein.



Die relativen Intensitäten der Carbonylbanden von Metallcarbonylen wurden in letzter Zeit häufig zur Zuordnung der CO-Schwingungen zu den einzelnen Symmetrierassen herangezogen²⁾; dadurch läßt sich in vielen Fällen die Punktgruppe dieser Verbindungen widerspruchsfrei bestimmen³⁾. Wie bereits kurz berichtet¹⁾, kann aus dem Intensitätsverhältnis der CO-Schwingungen der *Winkel zwischen äquivalenten CO-Gruppen* abgeschätzt werden. Im folgenden werden nun die Ergebnisse an einer größeren Anzahl von Metallcarbonyl- sowie -nitrosyl-Verbindungen mitgeteilt.

Die integrale Intensität A_i einer Normalschwingung i ist

$$A_i = \left(\frac{\nu_i}{\omega_i} \right) \frac{N \pi g_i}{3 c^2} \left(\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \right)^2, \quad (1)$$

¹⁾ VIII. Mittel.: *W. Beck, A. Melnikoff und R. Stahl*, *Angew. Chem.* **77**, 719 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 692 (1965).

²⁾ *L. E. Orgel*, *Inorg. Chem.* **1**, 25 (1962).

³⁾ *A. Reckziegel und M. Bigorgne*, *J. Organometall. Chem.* **3**, 341 (1965).

wobei \mathbf{p} der Dipolmomentvektor der Molekel, Q_i die Normalkoordinate, g_i der Entartungsgrad der Schwingung i , ν_i und ω_i die Absorptions- bzw. die harmonische Frequenz darstellen⁴⁾.

Unter der Annahme, daß die CO- bzw. NO-Valenzschwingungen streng lokalisierte Schwingungen sind, kann man die wirklichen Schwingungsformen, die Normalkoordinaten, den Symmetriekoordinaten S_i gleichsetzen:

$$\frac{\partial \mathbf{p}}{\partial Q_i} \sim \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial S_i} . \quad (2)$$

Diese Annahme ist gerade bei CO- und NO-Valenzschwingungen gut gerechtfertigt; die CO- und NO-Gruppen heben sich als dynamische Einheiten durch ihre großen Kraftkonstanten heraus. Für $\text{Co}(\text{CO})_3\text{NO}$ z. B. wurde nur eine sehr geringe Kopplung der CO- und NO-Valenzschwingungen mit anderen gleichrassigen Schwingungen festgestellt⁵⁾. Zudem wird im folgenden stets nur das *Intensitätsverhältnis* von Schwingungen verwendet, die *verschiedenen* Symmetrierassen angehören.

Zwischen den inneren Koordinaten R_j (den Abstandsänderungen der Atome bzw. Veränderungen der Valenzwinkel) und den Symmetriekoordinaten S_i besteht die Beziehung:

$$R_j = \sum_i (U^{-1})_{ji} S_i . \quad (3)$$

Die Koeffizienten $(U^{-1})_{ji}$ sind die Elemente der Matrix U^{-1} , welche zur Matrix U , die die Symmetrie- und inneren Koordinaten durch die Transformation $S = UR$ (oder $R = U^{-1}S$) verknüpft, invers ist⁴⁾.

Bei Molekülen mit günstiger Symmetrie, wenn die Dipolmomentsänderung bei Schwingungen einer Rasse nur auf eine Koordinatenrichtung beschränkt ist⁴⁾, gilt mit Gleichung (3) (z. B. für die x -Komponente des Dipolmomentvektors):

$$\frac{\partial p_x}{\partial S_i} = \sum_j \frac{\partial p_x}{\partial R_j} \cdot \frac{\partial R_j}{\partial S_i} = \sum_j (U^{-1})_{ji} \frac{\partial p_x}{\partial R_j} , \quad (4)$$

und wenn die Matrix U orthogonal ist und ihre Elemente normiert sind

$$(U^{-1})_{ji} = U_{ij} \\ \text{und} \quad \frac{\partial p_x}{\partial S_i} = \sum_j U_{ij} \frac{\partial p_x}{\partial R_j} . \quad (5)$$

Unter der Annahme der Gültigkeit der sog. Bindungsmomenthypothese⁴⁾ besteht für Valenzschwingungen eine einfache geometrische Beziehung zwischen $\frac{\partial p_x(y,z)}{\partial R_j}$ und $\frac{\partial \mu_k}{\partial r_k}$, der Ableitung des Bindungsmoments μ_k nach dem Bindungsabstand r_k ⁴⁾.

So ergibt sich z. B. für Metalltricarbonylverbindungen der Punktgruppe C_{3v} (vgl. Abbild. 1) für die A_1 -CO-Valenzschwingung ($\alpha =$ Winkel zwischen CO-Bindung und dreizähliger Achse):

$$\frac{\partial p_x}{\partial R_1} = \frac{\partial p_x}{\partial R_2} = \frac{\partial p_x}{\partial R_3} = \cos \alpha \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}} ,$$

⁴⁾ Zusammenfassende Darstellung über IR-Intensitäten: *M. Davies*, *Infra-Red Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, Amsterdam 1963; *D. Steele*, *Quart. Reviews* **18**, 21, (1964). Vgl. auch: *D. G. Williams*, *W. B. Person* und *B. Crawford jr.*, *J. chem. Physics* **23**, 179 (1955).

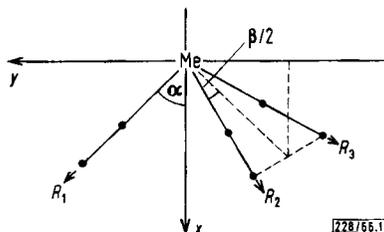
⁵⁾ *R. S. McDowell*, *W. D. Horrocks jr.* und *J. T. Yates*, *J. chem. Physics* **34**, 530 (1961).

und für die E-Schwingung

$$\frac{\partial p_y}{\partial R_3} = \frac{\partial p_y}{\partial R_2} = -\frac{\sin \alpha}{2} \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}}; \quad \frac{\partial p_y}{\partial R_1} = \sin \alpha \cdot \frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}}$$

Mit (5) und den Koeffizienten U_{ij} (Tab. 1) sowie (1) und (2) erhält man für das Verhältnis der E- und A_1 -CO-Valenzschwingungen (unter Berücksichtigung der zweifachen Entartung der E-Schwingung und Vernachlässigung der Anharmonizität der Schwingungen):

$$\frac{I_{(E)}}{I_{(A_1)}} = \frac{\sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha}$$



Abbild. 1. Koordinaten für $\text{Me}(\text{CO})_3$ - bzw. $\text{Me}(\text{NO})_3$ -Gruppen

In Tab. 1 sind die Symmetriekoordinaten, der geometrische Zusammenhang zwischen $\frac{\partial p_x(y,z)}{\partial S_i}$ und $\frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}}$ sowie das entsprechende Intensitätsverhältnis der CO- bzw. NO-Schwingungen für die untersuchten Verbindungstypen angegeben.

Tab. 1. Symmetriekoordinaten, $\frac{\partial p_x(y,z)}{\partial S_i}$ und Intensitätsverhältnisse für Dicarbonyl-, Tricarbonyl- bzw. Nitrosyl-Komplexe (α = Winkel zwischen CO-(NO)-Gruppen und n-zähliger Achse)

Verbindungs- typ	Punkt- gruppe	Symmetriekoordinaten	$\frac{\partial p_x(y,z)}{\partial S_i}$	Verh. der Intensitäten I_1/I_2
- Me(CO) ₂ - Me(NO) ₂	C _{2v} bzw. C _s	$S_{A_1(A')} = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_1 + R_2)$ $S_{B_1(A'')} = \frac{1}{\sqrt{2}} (R_1 - R_2)$	$\sqrt{2} \cos \alpha \frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}}$ $\sqrt{2} \sin \alpha \frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}}$	} $\text{tg}^2 \alpha$
- Me(CO) ₃ - Me(NO) ₃	C _{3v}	$S_{A_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (R_1 + R_2 + R_3)$ $S_E = \frac{1}{\sqrt{6}} (2R_1 - R_2 - R_3)$	$\sqrt{3} \cos \alpha \frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}}$ $\sqrt{\frac{3}{2}} \sin \alpha \frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}}$	
[Me(NO) ₂ X] ₂	D _{2h}	$S_{B_{2u}} = \frac{1}{2} (R_1 + R_2 - R_3 - R_4)$ $S_{B_{1u}} = \frac{1}{2} (R_1 - R_2 + R_3 - R_4)$	$2 \cos \alpha \frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}}$ $2 \sin \alpha \frac{\partial \mu_{\text{CO}}}{\partial r_{\text{CO}}}$	

Die integralen Intensitäten wurden in Lösungen der Verbindungen in *unpolaren* Lösungsmitteln bestimmt. In diesen Lösungsmitteln zeigen die CO- und NO-Banden die kleinsten Halbwertsbreiten⁶⁻⁸⁾; ferner ist der Einfluß von unpolaren Solventien wie n-Hexan auf die Integralintensität^{7,9)} sicher nur gering. Für die tetraedrisch gebauten Nitrosylcarbonyle von Mangan, Eisen und Kobalt sowie für eine Reihe von Derivaten, in denen ein oder zwei CO-Gruppen durch Phosphine ersetzt sind, stimmen die aus dem Intensitätsverhältnis erhaltenen Winkel β zwischen den CO- bzw. NO-Gruppen gut mit der Erwartung des Tetraederwinkels von 109.5° überein (Tab. 2).

Tab. 2. Tetraedrische Verbindungen
(β = Winkel zwischen äquivalenten CO- bzw. NO-Gruppen)

Verbindung	Lösungs- mittel	$\nu(\text{CO})$ bzw. $\nu(\text{NO})$ ν_1	ν_2 [cm ⁻¹]	I_1/I_2	β
Co(CO) ₃ NO ^{a)}	THF	2032	2100	8.06	109°
[Fe(CO) ₃ NO] ^{-b)}	THF	1878	1983	9.40	111°
Mn(NO) ₃ CO ^{c)}	C ₆ H ₁₂	1734	1822	7.87	109°
Mn(NO) ₃ P(C ₆ H ₅) ₃ ^{d)}	n-Hexan	1693	1784	9.51	111°
Co(CO) ₂ (NO)P(C ₆ H ₁₁) ₃ ^{e)}	n-Hexan	1969	2027	1.81	107°
	CCl ₄	1966	2024	1.76	106°
Co(CO) ₂ (NO)As(C ₆ H ₅) ₃ ^{e)}	CCl ₄	1982	2038	1.95	109°
Fe(NO) ₂ (CO) ₂ ^{a,b)}	gasf.	2048	2091	1.96	109°
		1785	1822	1.96	109°
Fe(NO) ₂ (CO)P(C ₆ H ₁₁) ₃ ^{f)}	n-Hexan	1718	1757	2.06	110°
Fe(NO) ₂ (CO)P(C ₆ H ₅) ₃ ^{f)}	n-Hexan	1728	1768	1.74	106°
Fe(NO) ₂ (CO)Sb(C ₆ H ₅) ₃ ^{f)}	n-Hexan	1734	1774	1.62	104°
Fe(NO) ₂ [P(OC ₆ H ₅) ₃] ₂ ^{f)}	n-Hexan	1723	1775	2.26	112°
Fe(NO) ₂ (PF ₃) ₂ ^{g)}	gasf.	1793	1839	2.64	117°!
Ni(CO) ₂ [P(C ₆ H ₅) ₃] ₂ ^{h)}	Benzol	1944	2003	1.65	104°

^{a)} F. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 269, 40 (1952); G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie Bd. II, S. 1524, Verlag Enke, Stuttgart 1962.

^{b)} W. Hieber und H. Beutner, Z. anorg. allg. Chem. 320, 101 (1963).

^{c)} W. Beck und K. Lottes, Chem. Ber. 98, 2673 (1965).

^{d)} W. Hieber und H. Tengler, Z. anorg. allg. Chem. 318, 136 (1962).

^{e)} W. Hieber und J. Eltermann, Chem. Ber. 96, 1643 (1963).

^{f)} W. Hieber und A. Thalhofer, Angew. Chem. 68, 679 (1956); L. Malatesta und A. Areaneo, J. chem. Soc. [London] 1957, 3803.

^{g)} Th. Kruck und W. Lang, Angew. Chem. 76, 787 (1964).

^{h)} W. Reppe und W. J. Schweckendiek, Liebigs Ann. Chem. 560, 104 (1948); L. S. Meriwether und M. L. Fiene, J. Amer. chem. Soc. 81, 4200 (1959).

Für Eisennitrosylcarbonyl wird für das Intensitätsverhältnis der beiden CO- und NO-Schwingungen der gleiche Wert gefunden, der exakt den Tetraederwinkel liefert.

Auch für weitgehend oktaedrisch gebaute Verbindungen (Tab. 3) wie für Benzol-, Hexamethylbenzolchromtricarbonyl, Mesitylenmolybdäntricarbonyl sowie Cyclopentadienylmangantricarbonyl wird gute Übereinstimmung mit den aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannten Winkeln (β gef.) gefunden. Die CO-Intensitäten der Verbindungen C₆H₆Cr(CO)₃, C₅H₅Mn(CO)₃¹⁰⁾ und ButadienFe(CO)₃⁷⁾ wurden bereits früher angegeben. Ebenso betragen die Winkel für die oktaedrische *cis*-Dicar-

⁶⁾ G. Bor, Spectrochim. Acta [London] 18, 817 (1962).

⁷⁾ K. Noack, Helv. chim. Acta 45, 1847 (1962).

⁸⁾ W. Beck und K. Lottes, Z. Naturforsch. 19b, 987 (1964).

⁹⁾ W. Beck und R. E. Nitzschmann, Z. Naturforsch. 17b, 577 (1962).

¹⁰⁾ R. D. Fischer, Spektrochim. Acta [London] 19, 842 (1963).

bonylisenverbindung und das planare *cis*-Dichlorodicarbonylplatin(II) wie erwartet etwa 90°.

Bemerkenswert sind die erhaltenen Winkel für die Dinitrosylverbindungen $\text{Fe}(\text{NO})_2(\text{PF}_3)_2$ (Tab. 2), $\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{J}_2$ und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$ (Tab. 3), die wesentlich von den erwarteten Werten abweichen. Bei Nitrosyl-Verbindungen ist jedoch aus Röntgenstrukturuntersuchungen bekannt, daß die Metall-N-O-Bindung im Gegensatz zur Me-C-O-Bindung stark gewinkelt sein kann. So wurden vor kurzem im kristallinen Cyclopentadienyldinitrosylchromchlorid, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$, für die Cr-N-O-Bindungen Winkel von 166° und 171° gefunden¹¹⁾. Es erscheint hier möglich, daß die Bindungswinkel im freien Molekül von denen im Kristall abweichen können (Tab. 3).

Tab. 3. Oktaedrische und planare Verbindungen

Verbindung	Lösungsmittel	$\nu(\text{CO})$ ν_1	bzw. $\nu(\text{NO})$ ν_2 [cm^{-1}]	I_1/I_2	β	β gef.
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3^{\text{d)}$	C_6H_{12}	1917	1987	1.80	88°	89° a)
$\text{C}_6(\text{CH}_3)_6\text{Cr}(\text{CO})_3^{\text{e)}$	n-Hexan	1887	1961	1.83	88°	88.6°; 89.2°; 90.1° b)
<i>sym</i> - $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{Mo}(\text{CO})_3^{\text{e)}$	n-Hexan	1904	1976	1.74	87°	
$\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3^{\text{f)}$	C_6H_{12}	1949	2035	2.80	96°	91°; 94° c)
<i>cis</i> - $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Br}_2^{\text{h)}$	CS_2	1986	2035	0.95	88°	
<i>cis</i> - $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^{\text{b)}$	C_6H_6	2133	2176	1.06	92°	
$\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{OP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{J}_2^{\text{d)}$	CS_2	1717	1841	2.74	118°!	
$\text{Cr}(\text{NO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Cl}^{\text{k)}$	CS_2	1706	1812	1.95	109°!	93° e)
Butadien $\text{Fe}(\text{CO})_3^{\text{l)}$	n-Hexan	1990	2054	3.32	98°	93°; 102° d)
		1980				

a) P. Corradini und G. Allegra, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2271 (1959).

b) M. F. Bailey und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **4**, 1298 (1965).

c) A. F. Berndt und R. E. Marsh, Acta crystallogr. [London] **16**, 118 (1963).

d) O. S. Mills und G. Robinson, Acta crystallogr. [London] **16**, 758 (1963).

e) I. c.¹¹⁾

f) I. c.¹⁰⁾

g) E. O. Fischer, K. Oefele, H. Essler, W. Fröhlich, J. P. Mortensen und W. Semmlinger, Chem. Ber. **91**, 2763 (1958).

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

i) J. M. Lutton und R. W. Parry, J. Amer. chem. Soc. **76**, 4271 (1954).

j) W. Beck und K. Lottes, Chem. Ber. **96**, 1046 (1963).

k) G. Wilkinson und T. S. Piper, J. inorg. nuclear Chem. **2**, 38 (1956).

l) I. c.⁷⁾

Auch bei dem dimeren Dinitrosyleisenkomplex mit Schwefelbrücken $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5]_2$, dem Ester des roten Roussinschen Salzes, sind die Metall-N-O-Bindungen gewinkelt (166–167°)¹²⁾. Wenn man im letzteren Fall diese Abweichung von der Linearität berücksichtigt, stimmt der aus den Intensitäten gefundene Winkel exakt mit den Kristallstrukturuntersuchungen überein (Tab. 4). Dies könnte darauf hinweisen, daß auch in Lösung die NO-Gruppen wegen der Metall-NO- π -Rückbindung um die Metall-N-Achse nicht frei drehbar sind.

Die Dipolmomente von $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5]_2$ und der analogen Selenverbindung $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SeC}_2\text{H}_5]_2$ wurden bereits früher bestimmt¹³⁾; danach kommt dem Komplex mit

11) O. L. Carter, A. T. Mc. Phail und G. A. Sim, Chem. Commun. **1966**, 49. Herrn Prof. G. A. Sim danken wir für die Übersendung der ausführlichen Strukturdaten von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Cr}(\text{NO})_2\text{Cl}$.

12) J. T. Thomas, J. H. Robertson und E. G. Cox, Acta Crystallogr. [London] **11**, 599 (1958).

13) W. Hieber und W. Beck, Z. anorg. allg. Chem. **305**, 274 (1960).

Tab. 4. Zweikernige Dinitrosyl-Kobalt- und -Eisenverbindungen

Verbindung	Lösungsmittel	$\nu(\text{NO})$		$I_{B_{1u}}/I_{B_{2u}}$	β
		B_{1u}	B_{2u}		
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2^{\text{a}}$	n-Hexan	1795	1860	2.19	112°
$[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SCN}]_2^{\text{b}}$	n-Hexan	1795	1855	1.92	108°
$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5]_2^{\text{c}}$	n-Hexan	1754	1778	1.07	92° (gef. 92)
$[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SeC}_2\text{H}_5]_2^{\text{c}}$	n-Hexan	1753	1774	1.02	91°

a) W. Hieber und R. Marin, Z. anorg. allg. Chem. 240, 241 (1939); l. c.¹³⁾.

b) W. Hieber, I. Bauer und G. Neumair, Z. anorg. allg. Chem. 335, 250 (1965); W. Beck und K. Lottes, Z. anorg. allg. Chem. 335, 258 (1965).

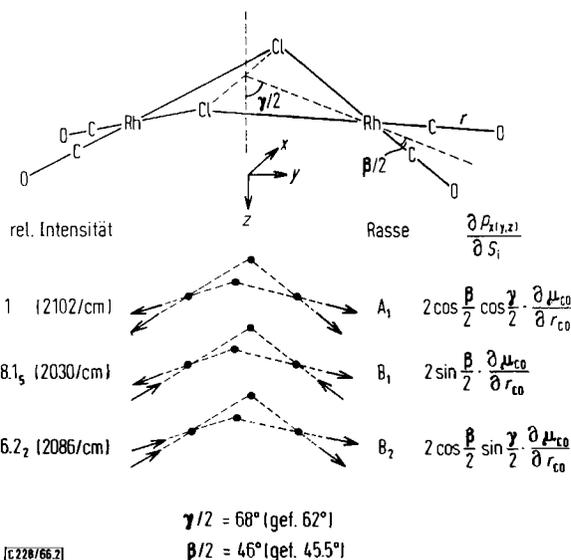
c) l. c.¹³⁾.

S-Brücken ein größeres Moment ($\mu_D = 1.88$ D) als der Selenverbindung ($\mu_D = 0.92$ D) zu. Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SC}_2\text{H}_5]_2$ zeigt nun in C_6D_6 -Lösung für die Methylprotonenresonanz 8 Linien; in Deuteroacetone wird für die Methylprotonen ein Sextett gefunden. Dies kann auf das Vorliegen von *cis*- und *trans*-Isomeren (*cis*- bzw. *trans* bezüglich der Äthylgruppen am Schwefel) zurückgeführt werden. Eine ähnliche *cis-trans*-Isomerie wurde kürzlich an der Verbindung $\text{Pt}(\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3)\text{Cl}_2$ beobachtet¹⁴⁾.

Die Selenverbindung $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{SeC}_2\text{H}_5]_2$ liegt dagegen, wie sich aus den Dipolmomenten ergibt, vermutlich überwiegend in der *trans*-Form vor. Offensichtlich ist für das Umklappen der Äthylgruppen am Selen eine höhere Energieschwelle als am Schwefel zu überwinden.

Plausible Winkel ergeben sich aus den Intensitäten für die Dinitrosylkobaltverbindungen $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ und $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{SCN}]_2$, die Chloro- bzw. Rhodano-Brücken und vermutlich tetraedrische Umgebung an den Kobaltatomen besitzen (Tab. 4).

Ein interessanter Fall ist schließlich das dimere Rhodiumdicarbonylchlorid¹⁵⁾, in dem die beiden $\text{Rh}(\text{CO})_2$ -Einheiten über Cl-Brücken verknüpft sind. Nach Röntgen-



Abbild. 2. Strukturmodell von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (C_{2v})

14) E. W. Abel, R. P. Bush, F. J. Hopton und C. R. Jenkins, Chem. Commun. 1966, 58.

15) W. Hieber und H. Lagally, Z. anorg. allg. Chem. 251, 96 (1943).

untersuchungen¹⁶⁾ sowie Dipolmomentmessungen¹⁷⁾ ist der Vierring $\text{Rh} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \diagdown \\ \diagdown \text{Cl} \diagup \end{array} \text{Rh}$ nicht planar; damit wird die Symmetrie von D_{2h} nach C_{2v} erniedrigt, und es treten wie erwartet im IR-Spektrum drei CO-Banden auf¹⁷⁾. Da die drei CO-Schwingungen mit den in Abbild. 2 angegebenen Schwingungsformen bzw. Symmetriekoordinaten verschiedenen Symmetrierassen angehören, kann eine Kopplung, die die Anwendung dieser Methode einschränken würde, aus Symmetriegründen nicht erfolgen. Es ist somit möglich aus den Intensitätsverhältnissen (gemessen in n-Hexan-Lösung) die beiden Winkel γ und β (vgl. Abbild. 2) zu bestimmen. In Klammern sind die röntgenographisch ermittelten Winkel angegeben; auch hier ist das Ergebnis befriedigend.

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für die Überlassung von Institutsmitteln. Der eine von uns (A. M.) ist der *Salters' Company*, London, für die Gewährung eines Stipendiums zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Die Verbindungen wurden nach Literaturangaben (vgl. Zitate unter den Tabellen) dargestellt¹⁸⁾. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrographen Mod. 21 mit LiF-Optik sowie einem Beckman Gerät IR 7 in Extinktion aufgenommen. Die spektralen Spaltbreiten waren stets wesentlich kleiner als die beobachteten Halbwertsbreiten der IR-Banden. Da nur das Intensitätsverhältnis interessierte, wurde auf eine Korrektur für endliche Spaltbreite sowie auf „wing-correction“ verzichtet. Eine Korrektur der Intensitäten auf Anharmonizität der Schwingungen erfolgte nicht. Die Bandenflächen wurden direkt auf der Registrierkurve mit einem Polarplanimeter bestimmt. Konzentration und Schichtdicke der Küvetten wurden so gewählt, daß die Maximalextinktionen der Banden 0,5–0,8 betragen. Im Falle der Verbindungen $[\text{Co}(\text{NO})_2\text{Cl}]_2$ und $\text{Pt}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, bei denen die beiden NO- bzw. CO-Banden etwas überlappen, wurden die Integralintensitäten aus Maximalextinktion \times Halbwertsbreite ermittelt.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit einem Protonenresonanz-Spektrometer A-60 der Fa. Varian Associates registriert.

¹⁶⁾ L. F. Dahl, C. Martell und D. L. Wampler, J. Amer. chem. Soc. 83, 1761 (1961).

¹⁷⁾ C. W. Garland und J. R. Wilt, J. chem. Physics 36, 1094 (1962).

¹⁸⁾ Herrn Professor Dr. E. O. Fischer und Herrn Dozent Dr. Th. Kruck und Mitarbb. danken wir für die Überlassung von Substanzen.