

Enrique J. Baran<sup>1)</sup> und Achim Müller

## Über Kalium-pentacyanonitroruthenat(II) und verwandte Verbindungen

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 23. Juni 1969)

Über die Darstellung von  $K_4[Ru(CN)_5NO_2] \cdot 2 H_2O$  (2a) sowie sein IR-Spektrum und Festkörper-Elektronenspektrum wird berichtet. Das Schwingungsspektrum wird mit denjenigen von  $K_2[Ru(CN)_5NO]$  und  $K_4[Ru(CN)_6]$  und mit den entsprechenden Eisen-Komplexen verglichen. Die Bindungsverhältnisse in den angegebenen Verbindungen werden diskutiert.

In früheren Arbeiten<sup>2,3)</sup> haben wir uns mit spektroskopischen Untersuchungen verschiedener Prussiate des Typs  $[Fe^{II}(CN)_5L]^{n-}$  ( $L = NO^+$ ,  $NO_2^-$ ,  $NH_3$  und  $SO_3^{2-}$ ) beschäftigt und Eigenschaften (Spektren, Bindungsverhältnisse usw.) der Ionen  $[M(CN)_5NO]^{2-}$  (mit  $M = Fe, Ru, Os$ ) beschrieben<sup>4)</sup>. Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten erschien es interessant, die entsprechenden Verbindungen des Typs  $[M(CN)_5NO_2]^{4-}$  darzustellen und in gleicher Weise zu untersuchen.

Während  $K_4[Fe(CN)_5NO_2]$  schon seit längerer Zeit bekannt ist<sup>5)</sup>, sind die analogen Verbindungen des Rutheniums und Osmiums noch nicht beschrieben worden.

### I. Darstellung und Eigenschaften von $K_4[Ru(CN)_5NO_2] \cdot 2 H_2O$

Wenn man eine wäßrige Lösung von  $Na_2[Fe(CN)_5NO]$  stark alkalisch macht, bildet sich bekanntlich die entsprechende Nitroverbindung<sup>5-7)</sup>. Wir versuchten, in ähnlicher Weise den Pentacyanokomplex des zweiwertigen Rutheniums zu erhalten. Dies gelang jedoch nicht, da die entsprechende Rutheniumverbindung in Wasser sehr wenig löslich ist. Daher haben wir eine Suspension von  $K_2[Ru(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$  in

<sup>1)</sup> Forschungsstipendiat der „Alexander von Humboldt-Stiftung“, aus La Plata (Argentinien).

<sup>2)</sup> E. J. Baran, A. Müller und E. Diemann, X. Congreso Latinoamericano de Química, San José de Costa Rica, Feb. 1969.

<sup>3)</sup> E. J. Baran und A. Müller, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

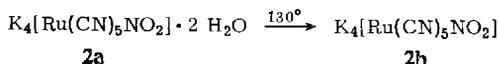
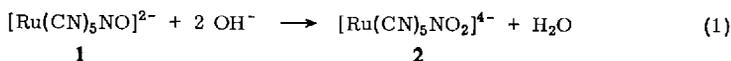
<sup>4)</sup> E. J. Baran und A. Müller, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

<sup>5)</sup> K. A. Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 312, 1 (1900).

<sup>6)</sup> L. Cambi und L. Szegö, Gazz. chim. ital. 58, 71 (1928).

<sup>7)</sup> J. H. Swinehart, Coord. Chem. Rev. 2, 385 (1967).

20proz. Kalilauge längere Zeit sich selbst überlassen. Hierbei ändert die suspendierte Substanz ihre Farbe von Rot nach Dunkelgelb, wobei sich der ursprüngliche Festkörper (entspr. 1) in  $K_4[Ru(CN)_5NO_2] \cdot 2 H_2O$  (**2a**) umwandelt:



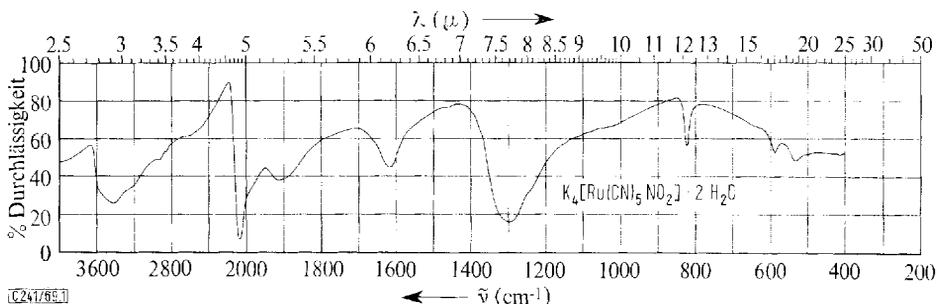
**2a** erwies sich wie auch  $Na_4[Fe(CN)_5NO_2]$  als röntgenamorph und ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich. Auch starke Oxydationsmittel (wie z. B.  $H_2O_2 + H_2SO_4$ ,  $KBrO_3 + H_2SO_4$  und Königswasser) vermögen **2a** nicht zu lösen. Im sauren Medium bildet sich nämlich wieder der Nitrosylkomplex **1** (in Umkehrung von Reaktionsgleichung (1)), der gegenüber Oxydationsmitteln sehr stabil ist. Entsprechendes Verhalten zeigt auch  $Na_4[Fe(CN)_5NO_2]$  in saurem Medium<sup>5)</sup>.

Die wasserfreie Verbindung  $K_4[Ru(CN)_5NO_2]$  (**2b**) ist durch mehrstündiges Erhitzen des Hydrates im Trockenschrank auf  $130^\circ$  erhältlich. Ihre Eigenschaften sind denen des Hydrates analog.

Setzt man dagegen  $K_2[Os(CN)_5NO]$  mit 20proz. Kalilauge um, so bildet sich auch nach mehreren Stunden selbst beim Erhitzen nicht der gewünschte Nitrokomplex. Möglicherweise ist dies durch die geringere Löslichkeit der Osmiumnitrosylverbindung gegenüber der Rutheniumnitrosylverbindung bedingt.

## II. IR-Spektrum

Abbild. 1 zeigt das IR-Spektrum<sup>8)</sup> von **2a** im Bereich  $4000-400/cm$ . Aus Tab. 1 ist die Zuordnung der Banden zwischen  $4000$  bis  $33/cm$  zu entnehmen. Zum Vergleich sind in dieser Tabelle auch die für  $Na_4[Fe(CN)_5NO_2]$  gemessenen Werte<sup>9)</sup> mit angegeben. Die Spektren beider Substanzen stimmen gut überein. Alle Schwingungen liegen im Erwartungsbereich.



Abbild. 1. IR-Spektrum von  $K_4[Ru(CN)_5NO_2] \cdot 2 H_2O$  (**2a**) im Bereich  $4000$  bis  $400/cm$  (KBr-Preßling)

<sup>8)</sup> Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer 125 ( $4000-400/cm$ ) und Beckman IR 11 ( $400-33/cm$ ) gemessen.

<sup>9)</sup> D. X. West, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 1163 (1967).

Die IR-Spektren bzw. die Lage der Schwingungen der  $\text{NO}_2$ -Gruppe machen deutlich, daß die Bindung der Gruppe an das Metallatom durch den Stickstoff und nicht durch den Sauerstoff erfolgt (vgl. l. c.<sup>10)</sup>), d. h., daß es sich hier um einen Nitro- und nicht um einen Nitrito-Komplex handelt.

Tab. 1. IR-Spektren von  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**2a**) zwischen 4000–33/cm und von  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$  zwischen 4000–400/cm<sup>9)</sup>

$\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( <b>2a</b> )	$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$	Zuordnung
3580, 3430	—	$\nu(\text{OH})$
2065	2060	$\nu(\text{CN})$
1915	—	vgl. Text
1620	—	$\delta(\text{HOH})$
1300	1320	$\nu_{\text{as}}(\text{NO})$
1245	1238	$\nu_{\text{s}}(\text{NO})$
825	840	$\delta(\text{NO}_2)$
595	626	$\gamma(\text{NO}_2)$
535	568	$\delta(\text{CN})$
440	420	$\nu(\text{MC})$
170	(220) <sup>11)</sup>	vgl. Text

Die Bande bei 1915/cm ist wahrscheinlich ein Kombinationston von  $\nu_{\text{as}}(\text{NO}) + \gamma(\text{NO}_2)$ . Grundsätzlich könnte die Bande auch auf eine kleine Verunreinigung zurückzuführen sein. Dagegen spricht allerdings, daß sie auch nicht bei sehr langer Einwirkung von KOH auf  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]$  verschwindet.

Die Bande bei 170/cm (die entsprechende Bande liegt beim  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$  bei 220/cm) soll hier nicht eindeutig zugeordnet werden. Grundsätzlich könnte es sich um die  $\nu(\text{Ru}-\text{N})$ -Schwingung handeln. Dagegen spricht aber die Tatsache, daß diese Schwingung in reinen Nitrokomplexen zwischen 300 und 400/cm liegt, und daß andererseits dort die NO-Bindung stärker ist als in den gemischten Cyanonitrokomplexen (vgl. die folgenden Seiten).

Interessant erschien ein Vergleich der  $\nu(\text{CN})$ -Schwingungsfrequenz mit denen in verwandten Ruthenium-Cyanokomplexen und mit den entsprechenden Eisenverbindungen. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, ergibt sich für  $\nu(\text{CN})$  ein eindeutiger Gang in der Reihe  $[\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-} > [\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-} > [\text{M}(\text{CN})_5\text{CN}]^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ).

Dies bestätigt, daß das  $\text{NO}^+$  das weitaus größte  $\pi$ -Acceptorvermögen besitzt (vgl. l. c.<sup>12)</sup>). Hierbei gewinnt von den wichtigsten Valenzstrukturen<sup>12,13)</sup>



Struktur **B** in der obigen Reihe von links nach rechts zunehmendes Gewicht. Das  $\pi$ -Acceptorvermögen von  $\text{CN}^-$  und  $\text{NO}_2^-$  sollte hiernach ähnlich sein. Dies steht wohl im Gegensatz zu der üblichen Auffassung. Eine kürzlich durchgeführte MO-Rechnung

<sup>10)</sup> J. L. Burmeister, Coord. Chem. Rev. 3, 225 (1968).

<sup>11)</sup> Eigene Messung.

<sup>12)</sup> H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag 1966.

<sup>13)</sup> M. F. Amr El Sayed und R. K. Sheline, J. inorg. nuclear Chem. 6, 187 (1958).

am  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Ion<sup>14)</sup> ergab jedoch, daß die Beteiligung von  $\pi^*\text{CN}$  an dem  $2b_2$  MO verschwindend klein ist.

Tab. 2.  $\nu(\text{CN})$ -Valenzschwingungen verschiedener Eisen(II)- und Ruthenium(II)-Komplexe

	$\nu(\text{CN})$	Literatur	
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ (1)	2205 2157 2110	4)	
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ (2)	2065		
$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$	2050		12)
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	2137 2162 2156 2144	4)	
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$	2060		9)
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2041		12)

Auf Grund des größeren  $\pi$ -Acceptorvermögens der  $\text{NO}^+$ - gegenüber der  $\text{NO}_2^-$ -Gruppe liegen auch die  $\nu(\text{Ru}-\text{N})$ - und  $\nu(\text{Fe}-\text{N})$ -Schwingungen in Nitrosylkomplexen höher als in den Nitrokomplexen (vgl. l. c.<sup>12)</sup>).

Die abgeschätzten Kraftkonstanten für die Liganden sind aus Tab. 3 zu entnehmen. Sie wurden für die  $\text{CN}^-$ - und die  $\text{NO}_2^-$ -Gruppen unter Vernachlässigung von Kopplungen mit den restlichen Schwingungen nach der P. E. D.-Methode<sup>15,16)</sup> berechnet.

Tab. 3. Kraftkonstanten  $[\text{mdyn}/\text{Å}]$  der Liganden im  $[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$  (2). (Für den Liganden  $\text{NO}_2^-$  wurde ein  $\text{N}-\text{O}$ -Abstand von 1.24 Å und ein Bindungswinkel von  $115^\circ$  angenommen. Die Werte in Klammern wurden für einen Winkel von  $120^\circ$  berechnet). Zum Vergleich sind die entsprechenden Werte von anderen Verbindungen mit angeführt worden

	$f_{\text{CN}}$	$f_{\text{NO}}$	$f_{\text{NO}/\text{NO}}$	$f_{\text{ONO}}$	$f_{\text{NO}/\text{ONO}}$
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ (2)	16.2	7.4 (7.5)	1.1 (1.4)	1.5 (1.5)	0.4 (0.4)
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$	16.2	7.4	1.0	1.6	0.5
„freies“ $\text{NO}_2^-$		7.7	1.8	1.5	0.4
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$		8.4	1.3	1.6	0.4

Mit der  $L$ -Matrix-Methode<sup>17,18)</sup> ergibt sich für  $f_{\text{ONO}}$  der gleiche Wert.

Während in reinen Nitrokomplexen wie z. B. im  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  die  $f_{\text{NO}}$ -Kraftkonstanten wesentlich größer als im  $\text{NO}_2^-$ -Ion sind (vgl. Tab. 3 sowie l. c.<sup>12)</sup>), berechnet man für gemischte Cyanonitrokomplexe Werte, die in der gleichen Größenordnung liegen wie im Nitrit-Ion bzw. etwas kleiner sind (vgl. Tab. 3). Dieser Effekt, d. h. die Schwächung der  $f_{\text{NO}}$ -Kraftkonstante durch die Gegenwart von  $\text{CN}^-$ -Liganden, ist signifikant, da einerseits  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$  repräsentativ für reine Nitrokomplexe ist<sup>12)</sup> und die unterschiedlichen  $f_{\text{NO}}$ -Werte außerhalb der Fehlergrenze der Näherungs-

<sup>14)</sup> P. T. Manoharan und H. B. Gray, Inorg. Chem. **5**, 823 (1966).

<sup>15)</sup> H. J. Becher und K. Ballein, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **54**, 302 (1967).

<sup>16)</sup> M. Pfeiffer, Z. physik. Chem. [Frankfurt/M.] **61**, 253 (1968).

<sup>17)</sup> A. Müller, Z. physik. Chem. [Leipzig] **238**, 116 (1968).

<sup>18)</sup> C. J. Peacock und A. Müller, J. molecular Spectroscopy **26**, 454 (1968).

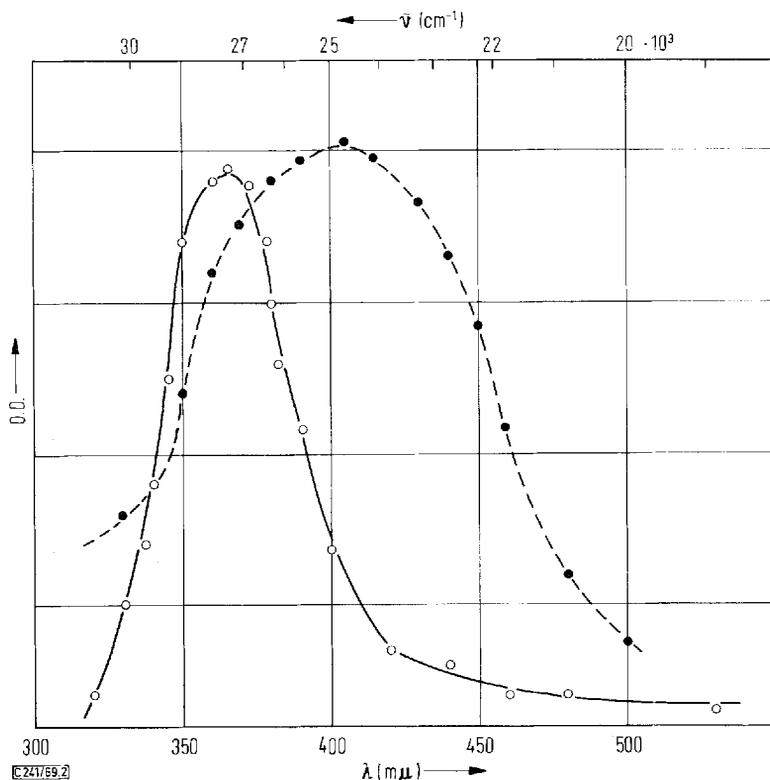
rechnung liegen. Den gleichen Gang wie die  $f_{\text{NO}}$ -Werte, nämlich  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} > \text{NO}_2^- > [\text{M}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ ), zeigen auch erwartungsgemäß die gemittelten Valenzschwingungsfrequenzen  $1/2 [\nu_s(\text{NO}) + \nu_{\text{as}}(\text{NO})]$ , wie aus Tab. 4 ersichtlich ist.

Tab. 4. Schwingungsfrequenzen der  $\text{NO}_2^-$ -Gruppe (in  $\text{cm}^{-1}$ )

	$1/2 [\nu_s + \nu_{\text{as}}]$	$\nu_s(\text{NO})$	$\nu_{\text{as}}(\text{NO})$	$\delta(\text{NO}_2)$	$\gamma$	Lit.
$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$	1359	1328	1390	833	626	12)
„freies“ $\text{NO}_2^-$	1346	1323	1269	837	—	12)
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$	1279	1238	1320	840	625	9)
$[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ (2)	1272	1245	1300	825	595	

### Elektronenspektrum

Das Festkörper-Elektronenspektrum von **2a** geht aus Abbild. 2 hervor. Zum Vergleich ist das Spektrum von  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$  ebenfalls angegeben<sup>19)</sup>.



Abbild. 2. Festkörper-Elektronenspektren von **2a** (—) und  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$  (---) im Bereich zwischen 16700 und 33300/ $\text{cm}$

<sup>19)</sup> Die Spektren wurden mit einem PMQ II-Gerät der Fa. Zeiss (Remissionszusatz RA 2) aufgenommen; als Weiß-Standard wurde MgO benutzt. Nähere Einzelheiten über das Spektrum von  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$  sind unserer früheren Arbeit<sup>3)</sup> zu entnehmen.



### Beschreibung der Versuche

a) *Tetrakalium-pentacyanonitroruthenat(II)-dihydrat (2a)*: Als Ausgangssubstanz diente  $K_2[Ru(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  (entspr. **1**), dargestellt nach *Manchot* und *Düsing*<sup>22)</sup> aus käuflichem  $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$  (Fa. Degussa). 1 g  $K_2[Ru(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$  (entspr. **1**) wurde in 40 ccm 20proz. *Kalilauge* suspendiert und eine Stde. unter Rühren stehengelassen. Die Lösung färbte sich anfangs etwas grünlichgelb. Die rötliche Farbe des Pentacyanonitrosyl-Komplexes änderte sich hierbei schnell. Die Suspension wurde anschließend durch eine G4-Fritte filtriert. Das durchlaufende Filtrat war farblos, der zurückbleibende Niederschlag wurde mit kaltem Wasser alkalifrei gewaschen. Hierbei änderte sich die Farbe nach Dunkelgelb bis Braun. Abschließend wurde noch zweimal mit wasserfreiem Äther gewaschen und 24 Stdn. im Exsikkator über  $P_4O_{10}$  getrocknet. Ausb. quantitativ.

$K_4[Ru(CN)_5NO_2] \cdot 2H_2O$  (469.5) Ber. C 12.79 H 0.85 N 17.89 K 33.31  
Gef. C 12.78 H 0.88 N 18.05 K 33.1

Durch Erhitzen im Trockenschrank auf 130° wurde der Wassergehalt bestimmt: Gef. 7.73 (ber. 7.76).

b) *Tetrakalium-pentacyanonitroruthenat(II) (2b)*: Durch Erhitzen von **2a** im Trockenschrank auf 130° wurde **2b** erhalten. Ausb. quantitativ.

$K_4[Ru(CN)_5NO_2]$  (433.5) Ber. C 13.84 N 19.37 K 36.08 Gef. C 13.80 N 19.45 K 35.9

<sup>22)</sup> *W. Manchot* und *J. Düsing*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 1226 (1930).