

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

104. Jahrg. Nr. 6

S. 1709—2034

Reinhard Nast und Dieter Rehder

Cyanokomplexe des Vanadins(III, II und I)

Aus dem Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
(Eingegangen am 10. Februar 1971)

Durch Umsetzung von Vanadin(III)-Verbindungen mit KCN bzw. NaCN werden die Komplexe $K_4[V(CN)_7]$ und $Na_3[V(CN)_6]$ analysenrein dargestellt. Durch Reduktion einer Suspension von $K_4[V(CN)_7]$ in flüssigem Ammoniak mit Kalium wurden die Cyanokomplexe $K_4[V(CN)_6]$ und $K_5[V(CN)_6]$ rein erhalten. — Die magnetischen Momente und IR-Spektren der durchweg luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen werden diskutiert.

Cyano Complexes of Vanadium(III, II and I)

The complexes $K_4[V(CN)_7]$ and $Na_3[V(CN)_6]$ are prepared in analytical pure state from vanadium(III) compounds and KCN or NaCN, resp. Reduction of a suspension of $K_4[V(CN)_7]$ in liquid ammonia with potassium leads to the formation of pure $K_4[V(CN)_6]$ and $K_5[V(CN)_6]$. The magnetic moments and the i. r. spectra of these compounds are discussed.

Die in der älteren Literatur gemachten Angaben über Cyanokomplexe von Vanadin, über die kürzlich zusammenfassend berichtet wurde^{1,2)}, sind analytisch nicht belegt und zum Teil widersprüchlich. Es wurde daher die Reindarstellung und Charakterisierung von Cyanokomplexen niederer Oxydationsstufen des Vanadins erneut versucht.

1. Cyanokomplexe von Vanadin(III)

Wegen der schon früher festgestellten Zersetzlichkeit wäßriger Lösungen von Cyanovanadaten(III) wurde die Darstellung solcher Verbindungen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln versucht. Man erhält das Kalium-heptacyanovanadat(III) durch Umsetzung von Lösungen des Vanadin(III)-acetats und Kaliumcyanids in wasserfreiem Methanol unter N_2 -Atmosphäre gemäß Gleichung (1).



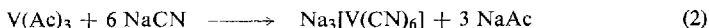
¹⁾ D. Nicholls, *Coordinat. Chem. Rev.* **1**, 379 (1966).

²⁾ B. M. Chadwick und A. G. Sharpe, *Advances inorg. Chem. Radiochem.* **8**, 84 (1966).

Der ockerfarbene, rotstichige Niederschlag läßt sich bei 100° im Hochvakuum zum solvatfreien, grau-violetten $K_4[V(CN)_7]$ abbauen. Beide Komplexe zersetzen sich an feuchter Luft innerhalb einer Minute unter HCN-Abspaltung und Verfärbung nach Braunviolett. Da sich die violetten wäßrigen Lösungen der Verbindung, selbst unter N_2 -Atmosphäre, innerhalb von Sekunden braun färben und schließlich braune Fällungen abscheiden, erscheint die Existenz des in der Literatur postulierten ²⁾ Dihydrats $K_4[V(CN)_7] \cdot 2H_2O$ fraglich.

Das $K_4[V(CN)_7]$ besitzt erwartungsgemäß ein magnetisches Moment von 2.7 BM, entsprechend zwei ungepaarten Elektronen. Die IR-Spektren beider Komplexe stehen nicht im Widerspruch zur Annahme einer pentagonal-bipyramidalen Anordnung der sieben Liganden.

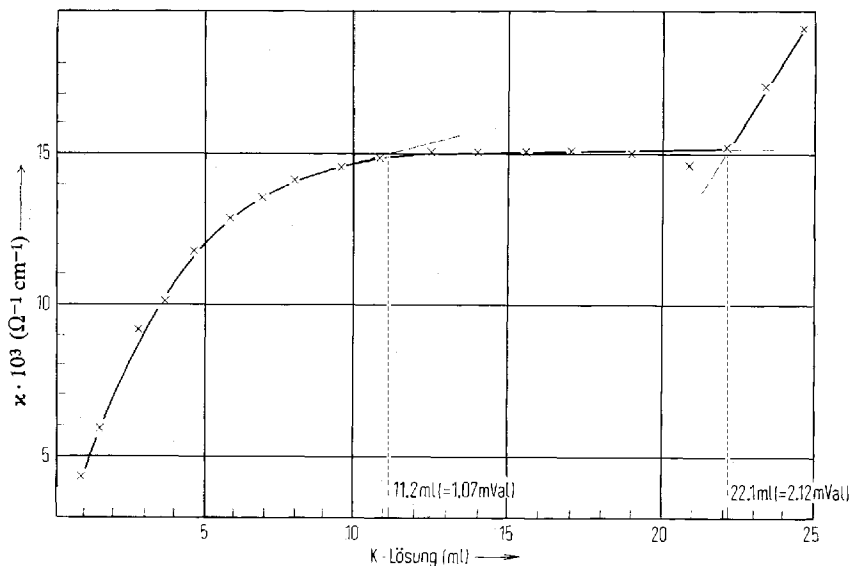
Natrium-hexacyanovanadat(III) schließlich wird durch die in flüssigem Ammoniak durchgeführte Umsetzung (2)



als blauviolett Pulver rein dargestellt. Bezüglich seiner Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit gleicht die Verbindung dem $K_4[V(CN)_7]$.

2. Cyanokomplexe von Vanadin(II und I)

Zur ersten Orientierung über die Existenz von Cyanokomplexen niederer Oxydationsstufen des Vanadins wurde die Reduktion einer Suspension von $K_4[V(CN)_7]$ in flüssigem Ammoniak mit einer Kaliumlösung bekannten Gehaltes konduktometrisch verfolgt.



Konduktometrische Titration einer Suspension von 402.7 mg (1.034 mMol) $K_4[V(CN)_7]$ in 70 ccm fl. NH_3 mit einer 0.0956 n K-Lösung (-75°)

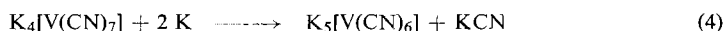
Die Kurve (Abbild.) zeigt je eine Unstetigkeit bei einem Verbrauch von 1 bzw. 2 Val K/Grammatom V, entsprechend der Bildung eines Komplexes von Vanadin(II) und Vanadin(I). Der in neuerer Zeit beschriebene Vanadin(0)-Komplex $K_5[V(CN)_5]^{3)}$ wird hierbei nicht gebildet.

Zur Darstellung des V^{II} -Komplexes wurde eine Suspension des grau-violetten $K_4[V(CN)_7]$ mit 1 Val Kalium in flüssigem Ammoniak gemäß (3) umgesetzt. Hierbei wandelt sich der V^{III} -Komplex in heterogener Reaktion in das in NH_3 gleichfalls schwerlösliche, gelbbraune Kalium-hexacyanovanadat(II) um. Dieses wurde kürzlich



auch durch eine Disproportionierungsreaktion von $V(CO)_6$ mit KCN in fl. NH_3 rein dargestellt⁴⁾ und bildet unter Luftabschluß zunächst eine braune, wäßrige Lösung, die sich innerhalb weniger Minuten unter HCN-Abspaltung und Abscheidung brauner Fällungen jedoch zersetzt. Die Existenz des in der älteren Literatur beschriebenen Trihydrats dieser Verbindung ist daher fragwürdig. Das $K_4[V(CN)_6]$ zeigt erwartungsgemäß einen Paramagnetismus von 3 ungepaarten Elektronen ($\mu = 3.5$ BM).

Zur Darstellung des V^I -Komplexes wurde eine Suspension von $K_4[V(CN)_7]$ in fl. NH_3 mit überschüssiger Kaliumlösung reduziert. Gemäß Gleichung (4)



bildet sich hierbei das schokoladenbraune, extrem luftempfindliche Kalium-hexacyanovanadat(I), das sich bei Luftzutritt augenblicklich unter HCN-Abspaltung nach Gelbweiß verfärbt. In allen untersuchten Solventien ist die Verbindung entweder unlöslich, oder sie zersetzt sich (H_2O , Methanol, $CHCl_3$). Der Paramagnetismus der Verbindung mit 2.85 BM weist diese als einen low-spin-Komplex mit d^{2sp^3} -Hybridisierung aus.

3. IR-Spektren der Komplexe⁵⁾

Alle Absorptionsbanden sind in der Tabelle zusammengefaßt.

IR-Frequenzen (cm^{-1}) der Komplexe in Nujol im CsJ-Bereich (Intensitätsskala: vst = sehr stark, st = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit)

| | $\nu_{C\equiv N}$ | ν_{V-C} | δ_{V-C-N} | nicht zugeordnete Banden |
|-----------------|----------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| $K_4[V(CN)_7]$ | 2096 vst 2073 m | 363 st 340 st | 477 m 448 m | |
| $Na_3[V(CN)_6]$ | 2077 st 2110 w sh | 338 m | 446 m | |
| $K_4[V(CN)_6]$ | 2065 vst | 329 st | 406 m | 360 w 440 w |
| $K_5[V(CN)_6]$ | 1910 vst br | 720 m br | 800 st br | |

³⁾ D. F. Banks und J. Kleinberg, Inorg. Chem. **4**, 959 (1965).

⁴⁾ H. Behrens und K. Lutz, Z. anorg. allg. Chem. **354**, 184 (1967).

⁵⁾ Herrn Dr. R. Kramolowsky danken wir für seine Hilfe bei der Diskussion der IR-Spektren.

Das Auftreten von je zwei ν_{CN} , ν_{VC} und δ_{VCN} im $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$ ist zwar mit einer pentagonal-bipyramidalen Anordnung der sieben Liganden (Symmetrie D_{5h}) in Übereinstimmung, jedoch nicht unbedingt für diese Struktur beweisend, da auch für eine Gitterverbindung $\text{K}_3[\text{V}(\text{CN})_6] \cdot \text{KCN}$ (Symmetrie O_h) eine Aufspaltung der drei genannten Frequenzen im Kristall theoretisch möglich ist. Trotzdem ist der erstgenannte Strukturvorschlag vorzuziehen, da eine Aufspaltung der ν_{CN} -Frequenzen in oktaedrischen Cyanokomplexen dreiwertiger Metalle nicht beobachtet wurde⁶⁾.

Die hier getroffene Zuordnung der ν_{CN} - und δ_{VCN} -Frequenzen folgt der in der Literatur üblichen⁷⁾.

In Übereinstimmung mit vielen Befunden an anderen Cyanokomplexen sinken mit abnehmender Oxydationszahl, d. h. wachsender formaler negativer Ladung des zentralen Metallatoms, die ν_{CN} -Frequenzen ab, während die ν_{VC} - und δ_{VCN} -Frequenzen ansteigen, wie vor allem ein Vergleich dieser Banden von $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_6]$ einerseits und $\text{K}_3[\text{V}(\text{CN})_6]$ andererseits zeigt. Dies ist mit einer verstärkten $d_{\pi}\text{-p}_{\pi}$ -Rückbindung vom Metall zum CN-Liganden zwanglos zu deuten.

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir dem *Verband der Chemischen Industrie* sowie der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik AG*, Ludwigshafen.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden in geschlossenen Apparaturen unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Zur Analyse der Verbindungen wurden diese mit H_2SO_4 /Perhydrol aufgeschlossen, die Alkali-Ionen flammenphotometrisch und Vanadin komplexometrisch bestimmt. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Stickstoff erfolgte durch Halbmikro-Elementaranalyse.

Kalium-heptacyanovanadat(III), $\text{K}_4[\text{V}(\text{CN})_7]$: Eine Lösung von 2.34 g *KCN* (36.0 mMol) in 125 ccm absol. Methanol wird mit einer grünen Lösung von 1.37 g *Vanadin(III)-acetat* (6.0 mMol) in 25 ccm Methanol versetzt. Aus der gebildeten rotbraunen Lösung beginnt nach einigen Min. ein rötlich-brauner Niederschlag zu fallen. Nach 20 Stdn. Rühren wird filtriert, der Niederschlag viermal mit je 50 ccm Methanol gewaschen und 15 Stdn. bei Raumtemp. sowie 6 Stdn. bei 100° i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.5 g (65%).

$\text{K}_4\text{C}_7\text{N}_7\text{V}$ (389.5) Ber. K 40.20 C 21.55 N 25.20 V 13.06
Gef. K 39.6 C 21.8 N 25.2 V 12.9

Natrium-hexacyanovanadat(III), $\text{Na}_3[\text{V}(\text{CN})_6]$: Auf ein Gemisch von 1.71 g *Vanadin(III)-acetat* (7.5 mMol) und 2.75 g *NaCN* (56.3 mMol) werden 20 ccm flüssiges Ammoniak kondensiert. Dann wird aufgekocht, die entstandene braunviolette Lösung nach Filtrieren eingedampft, der intensiv violette Rückstand 30 Min. bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet, fünfmal mit je 50 ccm absol. Äther/absol. Methanol (4:3) und schließlich mit 30 ccm absol. Äther gewaschen. Nach mehrstdg. Trocknen i. Vak. bei 80° liegt $\text{Na}_3[\text{V}(\text{CN})_6]$ als intensiv blauviolett Pulver vor. Ausb. 1.7 g (83%).

$\text{Na}_3\text{C}_6\text{N}_6\text{V}$ (276.1) Ber. Na 24.99 C 26.11 N 30.44 V 18.45
Gef. Na 24.9 C 25.9 N 30.1 V 18.0

⁶⁾ A. Hidalgo und J.-P. Mathieu, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci **249**, 233 (1959).

⁷⁾ L. H. Jones, J. chem. Physics **36**, 1209 (1962); Inorg. Chem. **2**, 777 (1963); J. chem. Physics **41**, 856 (1964).

Kalium-hexacyanovanadat(II), $K_4[V(CN)_6]$: Eine Suspension von 520 mg $K_4[V(CN)_7]$ (1.3 mMol) in 50 ccm fl. NH_3 wird mit 25 mg dest. *Kalium* (1.4 mg-Atom) 20 Min. bei -35° gerührt. Das augenblicklich gebildete braungelbe $K_4[V(CN)_6]$ wird viermal mit je 25 ccm NH_3 gewaschen und einige Stdn. bei 75° i. Vak. getrocknet. Ausb. ca. 100%.

$K_4C_6N_6V$ (363.5) Ber. K 42.10 C 19.84 N 23.15 V 14.02
Gef. K 40.9 C 19.9 N 23.2 V 14.3

Kalium-hexacyanovanadat(I), $K_5[V(CN)_6]$: Eine Suspension des vorstehend aus 520 mg $K_4[V(CN)_7]$ erhaltenen $K_4[V(CN)_6]$ in 70 ccm fl. NH_3 wird zur weiteren Reduktion 3 Stdn. mit 324 mg dest. *Kalium* (8 mg-Atom) bei -35° gerührt. Nach Filtrieren und zweimaligem Waschen mit je 15 ccm fl. NH_3 bei -60° wird das schokoladenbraune, pulvrige $K_5[V(CN)_6]$ 10 Stdn. bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet. Ausb. ca. 100%.

$K_5C_6N_6V$ (402.6) Ber. K 48.60 C 17.91 N 20.87 V 12.66
Gef. K 47.8 C 18.0 N 20.7 V 13.0

Magnetische Messungen wurden an den frisch dargestellten Komplexen i. Hochvak. nach der Zylindermethode durchgeführt. Die Molsuszeptibilitäten wurden bei drei verschiedenen Temperaturen und unter Variierung der Feldstärke von 2540 bis 9700 Gauss gemessen und mit den Pascalschen Inkrementen korrigiert.

| | $K_4[V(CN)_7]$ | $K_4[V(CN)_6]$ | $K_5[V(CN)_6]$ |
|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| $\chi_{Mol} \cdot 10^6$ | | | |
| 295° K | 2755 | 4014 | 2927 |
| 195° K | 4202 | 5204 | 4254 |
| 90° K | 7683 | 10438 | 8580 |
| Θ | -26 | -52 | -28 |
| μ [BM] | 2.7 | 3.5 | 2.85 |