

Achim Müller, Peter Werle, Ekkehard Diemann und Pedro J. Aymonino

## Notiz über $K_4[V(CN)_7] \cdot 2 H_2O$ und $K_4[V(CN)_6NO] \cdot H_2O$

Aus dem Institut für Chemie der Universität Dortmund und  
der Cathedra de Quimica Inorganica, Universidad Nacional, La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 9. Februar 1972)

Zwei kürzlich erschienene Arbeiten<sup>1,2)</sup> über Cyanokomplexe des Vanadins veranlassen uns, unsere Ergebnisse<sup>3)</sup> ebenfalls mitzuteilen. Die Angaben in der älteren Literatur über Cyanovanadate sind sehr widersprüchlich<sup>4,5)</sup>, und in den kürzlich erschienenen Arbeiten werden unterschiedliche Ansichten zur Existenz von  $K_4[V(CN)_7] \cdot n H_2O$  geäußert.

Wir konnten nach einer neuen einfachen Methode durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine cyanidhaltige Vanadat(V)-Lösung rotbraunes kristallines  $K_4[V(CN)_7] \cdot 2 H_2O$  (1) darstellen. Bei der gleichen Reaktion bildet sich in Gegenwart von Hydroxylamin das bisher unbekannte, neuartige hellgelbe  $K_4[V(CN)_6NO] \cdot H_2O$  (2), eine dem Prussiat-Typ ähnliche Verbindung, in der wie in 1 eine für die erste Übergangsperiode seltene Koordinationszahl  $> 6$  des Zentralatoms vorliegt. 1 und 2 wurden durch Elementaranalysen, magnetische Messungen, IR- und Elektronenspektren sowie durch röntgenographische Untersuchungen charakterisiert.



1 hat bei Raumtemperatur ein magnetisches Moment von 2.8 B. M. Das Festkörper-IR-Spektrum zeigt im Bereich von 4000–200/cm die folgenden Banden (in  $cm^{-1}$ , st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter):  $\nu(OH) \sim 3633$  (m),  $\sim 3515$  (s),  $\nu(CN)$  2103 (m), 2093 (st), 2088 (Sch),  $\delta(H_2O)$  1623 (m),  $\delta(VCN)$  479 (m), 448 (m),  $\nu(VC)$  369 (m-st), 342 (m-st), 336 (Sch). Das Festkörperelektronenspektrum in MgO zeigt Maxima bei 22000 und 28600/cm. Die Auswertung des Pulverdiffraktogramms ergibt für die intensivsten Reflexe die folgenden Netzebenenabstände (in Å): 6.72, 6.49, 4.58, 3.82, 3.75, 2.98, 2.94, 2.89, 2.50, 2.47. Während die Existenz dieses gegenüber früheren Arbeiten<sup>1,4)</sup> auf verschiedenen Wegen dargestellten Komplexes als gesichert gelten darf, können über die Struktur der Verbindung, besonders hinsichtlich der Frage, ob  $H_2O$  ebenfalls am Vanadin koordiniert ist, keine Angaben gemacht werden (vgl. auch die Diskussion bei l. c.<sup>2)</sup>).

2 ist diamagnetisch, sein Festkörper-IR-Spektrum zeigt die folgenden Bandenlagen (in  $cm^{-1}$ ):  $\nu(OH)$  3608 (m),  $\sim 3475$  (Sch),  $\nu(CN)$  2100 (Sch), 2095 (st),  $\delta(H_2O)$  1621 (s),  $\nu(NO)$  1508 (st),  $\delta(VNO)$  631 (s), 620 (s),  $\delta(VCN)$  458 (s), 422 (s),  $\nu(VC)$  368 (m), 322 (s). Das Elektronenspektrum in wäßriger Lösung zeigt lediglich eine sehr breite Bande zwischen 33000 und 27000/cm. Das Pulverdiagramm von 2 ließ sich pseudokubisch mit  $a = 9.09$  Å indizieren, die Netzebenenabstände sind (in Å): 6.45, 4.47, 3.71, 2.88, 2.43, 2.03, 1.94. Einkristalluntersuchungen konnten jedoch zeigen, daß 2 tetragonal mit  $a = 9.03 \pm 0.03$  Å und  $c = 9.10 \pm 0.03$  Å kristallisiert. Entsprechend wie bei 1 können auch bei diesem Komplex keine Angaben über die Struktur gemacht werden. Aus der Lage der  $\nu(NO)$ -Valenzschwingung kann jedoch auf das Vorliegen von  $NO^+$  als Ligand geschlossen werden. Daraus folgt, daß in 2

<sup>1)</sup> R. Nast und D. Rehder, Chem. Ber. 104, 1709 (1971).

<sup>2)</sup> B. G. Bennett und D. Nicholls, J. chem. Soc. [London] A 1971, 1204.

<sup>3)</sup> P. Werle, Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1970.

<sup>4)</sup> B. M. Chadwick und A. G. Sharpe, Advances inorg. Chem. Radiochem. 8, 93 (1966).

<sup>5)</sup> D. Nicholls, Coordinat. Chem. Rev. [Amsterdam] 1, 379 (1966).

einwertiges Vanadin mit  $d^4$ -Konfiguration vorliegt. Der Diamagnetismus läßt sich durch die Annahme sieben- oder achtfach koordinierten Vanadins der Oxydationsstufe +1 mit niedriger Symmetrie des Koordinationspolyeders deuten. Diamagnetische Komplexe mit siebenfach koordiniertem Wolfram ( $d^4$ -Konfiguration) sind schon seit längerer Zeit bekannt<sup>6)</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

### Beschreibung der Versuche

*Tetrakalium-heptacyanovanadat(III) · 2 Wasser (1)*: Zu einer Lösung von 5.0 g  $NH_4VO_3$  und 20 g  $KOH$  in 70 ccm Wasser werden 27 g  $KCN$  gegeben und dann solange *Schwefelwasserstoff* eingeleitet, bis das anfangs stark erwärmte Reaktionsgemisch wieder zu erkalten beginnt. Es wird warm filtriert und das Filtrat langsam auf 0° gekühlt. Es kristallisiert rot-braunes **1**, das mit Methanol und Äther gewaschen und i. Vak. über  $P_4O_{10}$  getrocknet wird.

$K_4[V(CN)_7] \cdot 2 H_2O$  (425.5) Ber. C 19.76 H 0.95 N 23.04 V 11.97 K 36.76  
Gef. C 19.81 H 0.9 N 23.4 V 12.0 K 37.0

*Tetrakalium-hexacyanonitrosylvanadat(I) · 1 Wasser (2)*: In eine Lösung von 5 g  $NH_4VO_3$ , 20 g  $KOH$ , 25 g  $KCN$  und 8 g *Hydroxylammoniumchlorid* in 70 ccm Wasser wird ca. 2 Stdn. *Schwefelwasserstoff* eingeleitet. Es wird vom Unlöslichen filtriert und das Filtrat einige Stdn. sich selbst überlassen. Es fallen gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, aus Wasser mit Methanol umgefällt, erneut filtriert, mit Äthanol und Äther gewaschen und über  $P_4O_{10}$  getrocknet werden.

$K_4[V(CN)_6NO] \cdot H_2O$  (411.5) Ber. C 17.51 H 0.49 N 23.82 V 12.38 K 38.01  
Gef. C 17.60 H 0.5 N 23.6 V 12.4 K 37.7

<sup>6)</sup> J. Lewis, R. S. Nyholm, C. S. Pande und M. H. B. Stiddard, J. chem. Soc. [London] 1963, 3600.