

216. Intensitätsmessungen an den Carbonylbanden von Eisencarbonyl-Verbindungen, Kobaltcarbonylen, Nickelcarbonyl sowie Chrom-, Molybdän- und Wolframcarbonyl *)

von K. Noack

(20. VII. 62)

Einleitung. – Die Frequenzen der Carbonylbanden in Metallcarbonyl-Komplexen und Metallcarbonylen werden seit geraumer Zeit mit viel Erfolg zur Erforschung der Struktur und Bindungsverhältnisse solcher Verbindungen benutzt¹⁾. Soweit uns bekannt ist, sind jedoch die Intensitäten der Carbonylbanden bis vor kurzem noch nicht zu derartigen Untersuchungen herangezogen worden. Alle bisher veröffentlichten Arbeiten über die IR.-Spektren von Metall-Carbonylverbindungen enthalten höchstens qualitative Angaben der relativen geschätzten Intensitäten (sehr stark, stark, mittel usw.). Es schien daher von Interesse festzustellen, ob die Intensitäten in gleichem Masse wie die Frequenzen auf Strukturänderungen der Molekeln reagieren, über welche Größenbereiche sich solche Intensitätsänderungen erstrecken, von welchen Faktoren sie abhängen und welche Aussagen über die Molekelstruktur sie erlauben²⁾.

Messungen und Auswertung. – Die Spektren wurden mit einem Spektralphotometer, Modell 221 mit Gitter, von PERKIN-ELMER, aufgenommen. Die spektrale Spaltbreite betrug etwa $1,5 \text{ cm}^{-1}$. Als Lösungsmittel diente entweder Hexan oder Tetrachloräthylen. Einige Verbindungen wurden zur Kontrolle eines Lösungsmittelleffektes in beiden Lösungsmitteln untersucht. Dabei wurden Bandenverschiebungen von höchstens $+4 \text{ cm}^{-1}$ beim Übergang von C_2Cl_4 zu Hexan beobachtet (vgl. dazu auch ³⁾). Die beobachteten geringen Unterschiede der Integralabsorption liegen an der Grenze der Messgenauigkeit. Eine genaue Untersuchung eines Lösungsmittelleffektes auf die Intensitäten wäre sehr lohnend als Ergänzung der Arbeit von BOR³⁾, der den Einfluss des Lösungsmittels auf Frequenzen und Halbwertsbreiten untersucht hat. Im Gegensatz zu den Integralintensitäten sind die Halbwertsbreiten und maximalen Extinktionskoeffizienten stark vom Lösungsmittel abhängig. In Hexan sind die Banden am schärfsten, wie auch BOR beobachten konnte.

Die Konzentrationen c wurden mit Hilfe von Messkölbchen, deren Hals über einen Bereich von 20 Prozent ihres Inhaltes graduiert war, so eingestellt, dass $1/c \cdot l$ genau gleich 10000, bei schwächeren Banden gleich 5000, bei besonders starken gleich 5000 oder 80000 war; sie betrug also 10^{-2} bis 10^{-3} Mol/l bei Schichtdicken l von 0,01 bis 0,1 cm. Mit Hilfe eines logarithmischen Potentiometers wurde direkt die optische Dichte D registriert, so dass nach $\epsilon = D/c \cdot l$ die scheinbaren (d. h. nicht für die endliche Spaltbreite korrigierten) Extinktionskoeffizienten ϵ direkt auf dem Registrierpapier abgelesen werden konnten. Integriert wurde mit einem Polarplanimeter direkt auf der Registrierkurve. Die Intensitäten sind in Einheiten $l \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{Mol}^{-1}$ (log Basis 10)

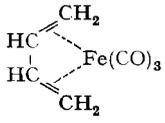
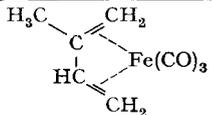
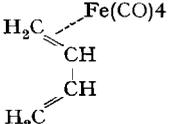
*) Auszugsweise vorgetragen auf der 61. Hauptversammlung der DEUTSCHEN BUNSEN-GESELLSCHAFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, am 2. 6. 1962 in Münster.

1) Siehe z. B. F. A. COTTON, in «Modern Coordination Chemistry», S. 301ff. Herausgeber: J. LEWIS, R. G. WILKINS, Interscience Publishers, New York 1960.

2) Nach Abschluss unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von zwei Arbeiten über die Intensitäten von Carbonylbanden in Metallcarbonylen: R. D. FISCHER, Dissertation Univ. München 1961, S. 37–39; R. E. NITZSCHMANN, Diplomarbeit TH München 1962.

3) a) G. BOR, Spectrochim. Acta 18, 817 (1962); b) G. BOR & L. MARKÓ, *ibid.* 16, 1105 (1960).

Tabelle 1. Carbonylbanden der Metallcarbonyl-Verbindungen

Nr.	Verbindung *)	ν_{max} [cm ⁻¹]	ϵ_{max} [l/Mol · cm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm ⁻¹]	$E \cdot 10^{-2}$ [l/Mol · cm ²]	$E \cdot 10^{-2}$ pro Carbonyl	
I	Fe(CO) ₅	[H]	2022	8000	5,8	1072	346
			2000	11000	7,0		
			1964	~400	—		
		[Cl]	2020	6250	8	705	1145
	1997	8200	10,5				
	1961	220	—				
II	Ni(CO) ₄	[Cl]	2043	12200	6,5	1450	363
			2004	~300	—		
III	Cr(CO) ₆	[H]	1987,5	52000	3,7	2790	465
			1955	~1000	—		
		[Cl]	1983,5	29500	8	3054	509
			1953	~600	—		
IV	Mo(CO) ₆	[H]	1989,5	54000	3,7	3005	501
			1957	~800	—		
		[Cl]	1985,5	28800	8,5	3111	519
			1955	~600	—		
V	W(CO) ₆	[H]	1983	56000	4	3316	553
			1952	~1200	—		
		[Cl]	1979	30500	8	3220	537
			1949	~800	—		
VI		[Cl]	2045	5700	4,3	342	409
			2035	~400	—		
			1975	6000	12	885	
			1971 sh	~5000			
			1937	~150	—		
		[Cl]	2054	4300	4	262	
VII		[H]	1990	6800	5	518	377
			1980	5200	5	351	
			2053	4000	5	258	854
		[Cl]	1985	4600	—		
			1975	3600	—		
VIII		[Cl]	2050	5000	5	325	407
			1982	5200	—	497	
			1971	4000	—	398	
IX		[Cl]	2084	1850	4,5	122	375
			2004	4400	—	1377	
			1981	3700	—		

*) [H] = gemessen in Hexanlösung; [Cl] = gemessen in C₂Cl₄-Lösung

Tabelle 1 (Fortsetzung)

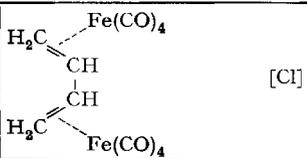
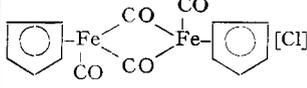
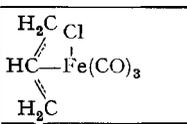
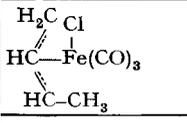
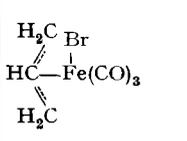
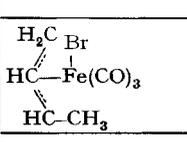
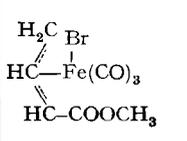
Nr.	Verbindung ^{*)}	ν_{max} [cm ⁻¹]	ϵ_{max} [l/Mol · cm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm ⁻¹]	$E \cdot 10^{-2}$ [l/Mol · cm ²]	$E \cdot 10^{-2}$ pro Carbonyl	
X	 [Cl]	2071 2004 1980	5800 6800 7800	4,5 10 9,5	395 1625 988	376	
XI	 [Cl]	2053 2002 1957,5 1786,5	~150 2700 4200 3700	— 6 8,5 12	— 234 475 549	355 275	
XII	Fe(CO) ₄ J ₂ [H]	2131 2086 2062 2047	2100 8200 3400 150	4 4,5 3 —	109 658 153	230	
XIII	Fe(CO) ₄ Br ₂ [H]	2150 2108 2098,5 2074	900 4400 3050 2500	4 5,0 5 6	65 285 195 190	184	
XIV	Fe(CO) ₄ Cl ₂ [Cl]	2164 2124 2108 2084	500 2600 2000 2200	6 6 5,5 7	58 226 142 231	166	
XV	 [H]	2096 2051 2012	4000 5400 4600	4 4 4,5	238 313 298	283	
XVI	 [H]	2089 2042 2003	4900 6400 5300	3,5 3,5 3,5	260 304 307	290	
XVII		[H]	2089 2044 2011	4300 5400 4300	4,5 4 4,5	254 320 275	283
		[Cl]	2089 2043 2011	3300 3100 2100	6 8 11	253 310 280	
XVIII	 [H]	2085 2039 2009sh 2004,5	4450 5200 ~1400 3900	4 4,5 — 4,5	243 323 273	280	
XIX	 [H]	2096 2085sh 2052,5 2032,5 2025sh 2010	4800 200 5700 3600 ~600 ~100	3,5 — 3,5 4 — —	247 269 234	250	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	Verbindung*)	ν_{max} [cm ⁻¹]	ϵ_{max} [l/Mol · cm]	$\Delta\nu_{1/2}$ [cm ⁻¹]	$E \cdot 10^{-2}$ [l/Mol · cm ²]	$E \cdot 10^{-2}$ pro Carbonyl	
XX	Fe ₃ (CO) ₁₂	[Cl]	2047	18000	9	3544	296
			2024	5400	—		
			1865	250	—	200	
		1834	310	—			
		[H]	2046	22000	7	3610	300
			2023	5200	—		
XXI	Co ₂ (CO) ₈	[H]	2071	5400	~7	2325	388
			2069				
			2059	1900	—		
			2044	7300	~7		
			2042				
			2031	4000	—		
			2022,5	6600	~6		
		[CCl ₄]	1866,5	1200	—	282	141
			1857,5	2000	~8		
		[CCl ₄]	2072	5100	~9	2320	387
			2069				
			2059	1600	—		
			2042	6500	—		
			2030	3400	—		
2022	4100		—				
1865	1000		—	323	162		
1851	1400	—					
XXII	Co ₄ (CO) ₁₂	[H]	2103	~200	—	2700	300
			2063	24000	3		
			2055	24400	4,5		
			2037,5	1900	~4,5		
			2027	2200	5,5		
			2018sh	~500	—		
			~1990	200	—		
		1898	150	—	703	234	
		1866,5	9500	5,5			
		1831	~200	—			
XXIII	Co(CO) ₄ ⁻	1885	6800	28	2120	530	

*) [H] = gemessen in Hexanlösung; [Cl] = gemessen in C₂Cl₄-Lösung

angegeben (von der Kommission für Molekelstruktur und Spektroskopie der IUPAC definierte «praktische Einheit»⁴). Der Einfluss der endlichen Auflösung (ca. 1,5 cm⁻¹) auf die integrierte Intensität kann neben den anderen Fehlern vernachlässigt werden. Bei Banden mit einer Halbwertsbreite < ca. 7 cm⁻¹ sind die beobachteten maximalen Extinktionskoeffizienten allerdings etwas zu niedrig⁵). Eine Korrektur für die Bandenflügel wurde nicht angebracht. Der relative

⁴) International Union of Pure & Applied Chemistry, Comptes Rendus de la XX^e Conférence, Butterworths Scientific Publications, London 1959, S. 187.

⁵) R. N. JONES, Spectrochim. Acta 9, 235 (1957); R. A. RUSSELL & H. W. THOMPSON, *ibid.* 9, 133 (1957).

Fehler der Intensitätsmessungen dürfte, ausser bei manchen sehr zersetzlichen Verbindungen, $\pm 4\%$ nicht übersteigen.

Zur Frequenzzeichnung wurde auf jede Registrierkurve ein Spektrum von Kohlenmonoxid und, wenn Carbonylbanden im Bereich von $1800\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$ vorhanden waren, auch ein Wasserdampfspektrum mit aufgenommen. Die Frequenzen sind daher auf $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$ genau.

Wir wählten für unsere Untersuchung einige reine einkernige Carbonyle (I bis V in Tab. 1), um einen ersten Überblick über den Einfluss des zentralen Metallatoms auf die Intensität zu bekommen. Sodann haben wir die Spektren einer Anzahl von Eisencarbonyl-Komplexen aufgenommen. Bei den ersten (VI–XI) sind eine oder zwei Carbonylgruppen des $\text{Fe}(\text{CO})_5$ durch π -gebundene ungesättigte Kohlenwasserstoffe ersetzt. Die Verbindung XI trägt neben endständigen auch Brückencarbonyle. Dann folgen in Tab. 1 die Carbonylhalogenide (XII–XIV), ferner die Verbindungen XV bis XIX, die neben drei Carbonylgruppen ein Halogenatom und einen π -gebundenen Allylrest am Eisen tragen. Sie stehen gewissermassen zwischen den beiden vorigen Gruppen. Schliesslich finden sich in Tab. 1 das Trieisen-dodekacarbonyl (XX) sowie das Dikobalt-octacarbonyl (XXI), Tetrakobalt-dodekacarbonyl (XXII) und Kobalttetracarbonyl-Anion (XXIII), die alle eine gewisse Sonderstellung einnehmen.

Einige der gemessenen Substanzen sind im Handel erhältlich, andere wurden nach bekannten Methoden dargestellt; der grösste Teil wurde uns jedoch von den Herren Dr. E. WEISS und Dr. H. D. MURDOCH überlassen. Die Darstellung dieser Verbindungen wurde an anderer Stelle beschrieben⁶⁾.

Folgendes ist zu den in Tab. 1 aufgeführten Verbindungen noch anzumerken: Butadieneisentetracarbonyl (IX) enthielt als Verunreinigung Butadieneisen-tricarbonyl. Dies wurde bei den in Tab. 1 angegebenen Intensitäten berücksichtigt. Die Genauigkeit der Intensitätswerte ist hier daher kleiner als bei den übrigen Verbindungen.

Manche der Substanzen, besonders IX, X, XII, XIII, XIV, XX und XXI, sind sehr instabil, vor allem gegen Lichteinwirkung. Bei ihrer Untersuchung wurde ein Siliciumfilter⁷⁾ in den Lichtstrahl eingeschaltet, das alles sichtbare Licht absorbiert und nur infrarote Strahlung durchlässt. Bei diesen Verbindungen war sehr schnelles Arbeiten wichtig. Die Küvette wurde für jede Bande mit neuer Lösung gefüllt und das Spektrum in wenigen Sekunden registriert. Die Darstellung von XIII und XIV erfolgte nach HIEBER & BADER⁸⁾, indem verdünnte Lösungen bekannter Konzentration von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und Br_2 bzw. Cl_2 in der Kälte zusammengegeben wurden. Es tritt sofort Farbumschlag und CO-Entwicklung ein, die nach wenigen Augenblicken beendet ist. Im Dunkeln und in der Kälte waren die Lösungen, auch die von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (XIV), einige Zeit beständig, zersetzten sich jedoch rasch in der Wärme und am Licht. Diese Lösungen wurden ohne Isolierung der Substanzen direkt zur Messung verwendet. Selbstverständlich wurde unter Luftausschluss mit gut entlüfteten Lösungsmitteln gearbeitet.

Ergebnisse und Diskussion. – Die verschiedenen untersuchten Komplexe haben eine durch ihre Symmetrie und die Anzahl der Carbonylgruppen bestimmte Zahl von Carbonylbanden. Um die Intensitäten der Carbonylbanden von Komplexen mit verschiedener Symmetrie und Carbonylgruppenzahl vergleichen zu können, haben wir jeweils die Gesamtintensität aller Carbonylbanden durch die Anzahl der vorhandenen Carbonylgruppen dividiert und so die Intensität pro Carbonylgruppe («spezifische Intensität») erhalten.

Ähnlich wurde zum Vergleich der Frequenzen von Verbindungen mit einer verschiedenen Anzahl von Carbonylbanden jeweils der «Frequenzschwerpunkt» bestimmt. Dieser ist der Frequenzwert des Schwerpunktes des ganzen Carbonylbandenkomplexes und wird näherungsweise ermittelt nach:

$$\text{Frequenzschwerpunkt} = \frac{\sum \nu_i \cdot E_i}{\sum E_i}$$

⁶⁾ H. D. MURDOCH & E. WEISS, *Helv.* **45**, 1156 (1962), und dieses Heft.

⁷⁾ Wir danken der Firma SÉCHERON, Genf, für die Überlassung des Filters.

⁸⁾ W. HIEBER & G. BADER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 1717 (1928).

Natürlich wird mit diesen Mittelwertsbildungen auf manche feinere Aussagemöglichkeit verzichtet. Für einen ersten Überblick und Vergleich verschiedener Verbindungen schien uns dieser Verzicht aber gerechtfertigt.

Wir untersuchen im folgenden die Einflüsse von Substituenten am Metallatom und des Metallatoms selbst auf diese «spezifische Intensität» und den «Frequenzschwerpunkt». Daneben wird natürlich auch die Lage, Intensität und Anzahl der einzelnen Carbonylbanden zur Diskussion herangezogen werden.

Tab. 1 gibt die Messergebnisse wieder. Bei ihrer Betrachtung sind vor allem folgende Punkte auffallend:

a) Die Banden sind oft bis zu 40mal intensiver als die Carbonylbanden in gesättigten Ketonen, die eine Intensität E von etwa $70 \cdot 10^2$ l/Mol \cdot cm 2 haben⁹⁾. Die *spezifischen Intensitäten* sind drei- bis siebenmal höher als in gesättigten Ketonen. Maximale Extinktionskoeffizienten grösser als 50000 wurden beobachtet. (In organischen Verbindungen gelten Banden mit $\epsilon < 1000$ schon als aussergewöhnlich intensiv [siehe z. B.¹⁰⁾].) Die Halbwertsbreiten sind im allgemeinen recht klein (≥ 3 cm $^{-1}$).

b) *Nickelcarbonyl (II)* und *Eisenpentacarbonyl (I)* haben die gleiche spezifische Intensität. Nickelcarbonyl hat aber eine beträchtlich höhere Carbonylfrequenz. *Chromhexacarbonyl (III)*, *Molybdänhexacarbonyl (IV)* und *Wolframhexacarbonyl (V)* zeigen eine höhere spezifische Intensität als I und II. In der Reihe Cr(CO) $_6$, Mo(CO) $_6$, W(CO) $_6$ steigt die spezifische Intensität an. Die Frequenzen zeigen keinen regelmässigen Gang mit der Periode des Zentralatoms: ν_{CO} (IV) $>$ ν_{CO} (III) $>$ ν_{CO} (V); sie sind aber alle tiefer als die von Ni(CO) $_4$ und Fe(CO) $_5$. Dabei ist allerdings nicht zu vergessen, dass die Symmetrien von I und II verschieden sind und die Banden jeweils verschiedenen Schwingungsklassen angehören. Streng genommen darf man nur Banden derselben Symmetrie bei isosteren Verbindungen vergleichen.

c) *Substitution von einer oder mehreren CO-Gruppen durch π -gebundene Olefinreste* ändert die spezifische Intensität der verbleibenden Carbonyle kaum (vgl. I und VI bis XI). Die Struktur des Olefins bzw. Diolefins hat in der untersuchten Reihe keinen Einfluss auf die Intensität.

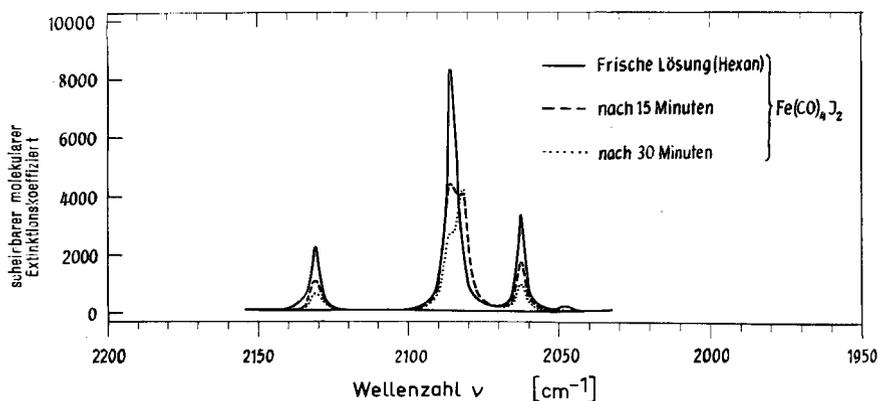
d) *Ersatz von Carbonylgruppen durch Halogen* erniedrigt die spezifische Intensität der verbleibenden Carbonylgruppen. Die Frequenzen der Carbonylbanden werden dabei erhöht (XII bis XIV). Die Frequenzen von Fe(CO) $_4$ J $_2$ wurden kürzlich von VOHLER¹¹⁾ und die von Fe(CO) $_4$ J $_2$ und Fe(CO) $_4$ Br $_2$ von NYHOLM und Mitarbeitern¹²⁾ veröffentlicht. Das Spektrum von Fe(CO) $_4$ Cl $_2$ ist von uns zum ersten Mal wiedergegeben. Für Fe(CO) $_4$ J $_2$ wurde von NYHOLM eine in Tab. 1 nicht aufgeführte Bande bei 2081 cm $^{-1}$ angegeben. Diese Bande erschien bei uns erst, wenn sich die Küvette ohne Siliciumfilter einige Minuten im Strahlengang befand. Sie ist demnach einem Zersetzungs- bzw. Umlagerungsprodukt zuzuschreiben (siehe Fig. 1). Dass dieses sich nur am Licht bildet, wird dadurch bewiesen, dass eine im Dunkeln bei Zimmertemperatur über Nacht aufbewahrte Lösung am folgenden Tage ein unverändertes

⁹⁾ R. MECKE & K. NOACK, Chem. Ber. 93, 210 (1960).

¹⁰⁾ R. N. JONES & C. SANDORFY, The Application of Infrared and Raman Spectroscopy, in: Technique of Organic Chemistry, Vol. IX, Interscience Publishers, New York 1956.

¹¹⁾ O. VOHLER, Dissertation TH München 1957.

¹²⁾ C. C. BARRACLOUGH, J. LEWIS & R. S. NYHOLM, J. chem. Soc. 1961, 2582.

Fig. 1. IR.-Carbonylbanden von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$

Spektrum ohne die Bande bei 2081 cm^{-1} lieferte. Diese erschien jedoch, nachdem sich die Lösung wenige Minuten lang ohne Filter im Strahlengang befand. Gleichzeitig nahm die Intensität der anderen Banden stark ab.

Zur Struktur dieser Eisencarbonylhalogenide lassen sich aus den vorliegenden Spektren folgende Schlüsse ziehen. diejenigen von VOHLER¹¹⁾ für das $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ bestätigen. Bei einer oktaedrischen Anordnung der Liganden können die Halogene *trans* oder *cis* zueinander stehen. Für die *trans*-Verbindung (Symmetrie D_{4h}) ist nur eine infrarot-aktive Carbonylbande zu erwarten, für das Isomere mit den Halogenen in *cis*-Stellung (Symmetrie C_{2v}) jedoch deren vier. In den Spektren von XIII und XIV treten auch vier starke Banden auf, bei XII aber nur drei. Jedoch hat in der Verbindung XII die Bande bei 2086 cm^{-1} eine etwas höhere Intensität als die beiden mittleren Banden von XIII bzw. XIV zusammengenommen. Dies legt den Schluss nahe, dass die Bande bei 2086 cm^{-1} aus einer Überlagerung von zwei Banden bestehen könnte. Vielleicht ist auch die schwache Bande bei 2047 cm^{-1} die vierte Carbonylbande. Das Infrarot-Spektrum spricht also in allen drei Verbindungen für eine *cis*-Anordnung der Halogene, und auch Dipolmomentmessungen an Verbindung XII, die ein Moment von $3,6 \text{ D}$ besitzt, stimmen damit überein¹³⁾. Die in $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ nach Belichtung erscheinende Bande bei 2081 cm^{-1} (vgl. Fig. 1) ist möglicherweise die (einzige) Carbonylbande der *trans*-Verbindung.

e) Eine merklich geringere spezifische Intensität als die der endständigen Carbonylgruppen hat die Carbonylbande der Brückencarbonyle in XI.

Das Triisen-dodecacarbonyl sowie die Cobaltcarbonyle verdienen eine ausführlichere Betrachtung.

f) Über die Struktur des $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ (XX) herrscht in der Literatur keine Übereinstimmung, und sogar die experimentellen Ergebnisse widersprechen sich.

SHELINE¹⁴⁾ gibt, gemessen mit NaCl-Prisma, zwei Banden für endständige ($2029, 2052 \text{ cm}^{-1}$) und zwei für Brückencarbonyle ($1830, 1860 \text{ cm}^{-1}$) an. COTTON &

¹³⁾ E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. 287, 223 (1956).

¹⁴⁾ R. K. SHELINE, J. Amer. chem. Soc. 73, 1615 (1951); J. W. CABLE & R. K. SHELINE, Chem. Reviews 56, 1 (1956).

WILKINSON¹⁵⁾ beobachteten dagegen mit der besseren Auflösung eines LiF-Prismas im Gebiet der Absorption endständiger Carbonylgruppen drei Banden (2043, 2020, 1997 cm^{-1}). Die Banden im Brückengebiet werden als ca. 20mal schwächer abgegeben und ihrer geringen Intensität wegen als Obertöne angesprochen. DAHL & RUNDLE¹⁶⁾ endlich finden am Einkristall eine sehr starke Bande bei 1875 cm^{-1} und beobachten, dass im Spektrum in KBr die Intensität der Banden bei 1840 cm^{-1} relativ zu den Banden oberhalb 2000 cm^{-1} viel höher ist als in Lösung. Die gleichen Autoren¹⁷⁾ haben eine RÖNTGEN-Strukturanalyse unternommen und kamen, im Gegensatz zu MILLS¹⁸⁾, zu einer trigonalen Anordnung der Fe-Atome. MILLS postuliert eine lineare Anordnung. – Soweit die sich widersprechenden Resultate.

Wir haben das IR.-Spektrum von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in verschiedenen Lösungsmitteln und bei verschiedenen Konzentrationen aufgenommen mit einer Auflösung, die mindestens der von COTTON & WILKINSON entspricht, wahrscheinlich aber um einen Faktor 2 besser ist. Tab. 2 zeigt die Ergebnisse, zusammen mit denen der anderen Autoren.

Tabelle 2. Carbonylbanden von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Diese Arbeit		CABLE & SHELIN ¹⁴⁾	COTTON & WILKINSON ¹⁵⁾		DAHL & RUNDLE ¹⁶⁾
Frequenz	ϵ_{max}	Frequenz	Frequenz	Rel. Intensität	Frequenz
2046 cm^{-1}	22000	2052 cm^{-1}	2043 cm^{-1}	10	1875 «sehr stark»
2023	5200	2029	2020	8	
			1997	~4	
1865	250	1860	1858	~0,5	
1834	310	1830	1826	~0,5	

Die von COTTON & WILKINSON bei 1997 cm^{-1} angeführte Bande fehlt in unserem Spektrum. Wir konnten jedoch beobachten, dass sich $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ -Lösungen am Licht zersetzen und dass die Bande bei $\sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ auch in unserem Spektrum erscheint, wenn man die Lösung eine Zeit lang im Spektrometer lässt. Fig. 2 gibt drei Spektren wieder, die im Abstand von jeweils zwei Stunden registriert sind. Dazwischen blieb die Küvette im Strahlengang. Die Bande bei 2000 cm^{-1} gehört sehr wahrscheinlich $\text{Fe}(\text{CO})_5$ an. Bei 2022 cm^{-1} absorbieren $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.

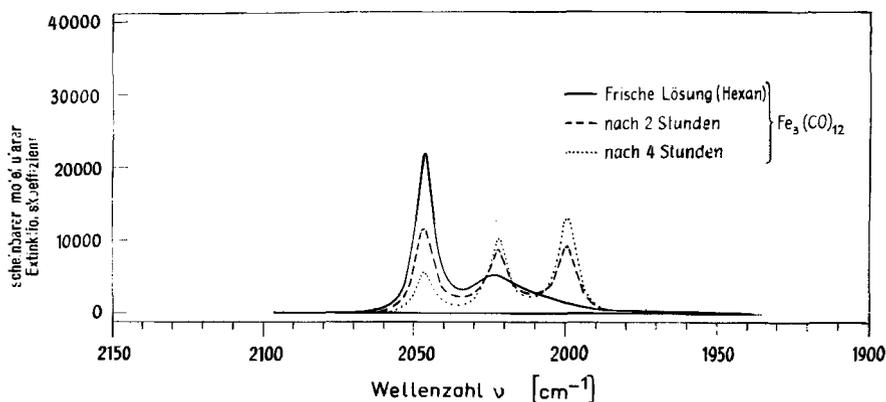
Für die in Lösung beobachteten, sehr schwachen Banden im Brückencarbonyl-Gebiet schliessen wir uns der Schlussfolgerung von COTTON & WILKINSON an, dass diese wegen ihrer geringen Intensität nicht als Grundtöne betrachtet werden können. Eine Struktur mit Brückencarbonyl-Gruppen sollte, wenn man gleichwertige Eisenatome annimmt, aus Symmetriegründen mindestens drei Brückencarbonyle haben. Dies würde einer spezifischen Intensität von nur $\sim 66 \times 10^2$ entsprechen, was uns nach den bisherigen Erfahrungen als zu niedrig erscheint (vgl. Verbindung XI und weiter unten $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [XXI]).

¹⁵⁾ F. A. COTTON & G. WILKINSON, J. Amer. chem. Soc. 79, 753 (1957).

¹⁶⁾ L. F. DAHL & R. E. RUNDLE, J. chem. Physics 27, 323 (1957).

¹⁷⁾ L. F. DAHL & R. E. RUNDLE, J. chem. Physics 26, 1751 (1957).

¹⁸⁾ O. S. MILLS, Chemistry & Ind. 1957, 73.

Fig. 2. IR.-Carbonylbanden von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Zum Spektrum des Einkristalls von DAHL & RUNDLE¹⁶⁾ kann man folgendes bemerken: Eine «sehr starke» Bande sollte mindestens einen maximalen Extinktionskoeffizienten von 1000 haben. Wenn für $\epsilon = 1000$ die Probe noch 10% Durchlässigkeit hat (das von DAHL & RUNDLE gezeigte Spektrum hat sogar noch mehr), dann sollte, wie eine Überschlagsrechnung leicht zeigt, der Kristall eine Dicke von nur $2,5 \mu$ besitzen. Es erscheint uns wenig wahrscheinlich, dass die genannten Autoren einen so dünnen Kristall in Händen hatten. Die scheinbare hohe Intensität der Bande bei 1875 cm^{-1} relativ zu derjenigen bei ca. 2030 cm^{-1} lässt sich damit erklären, dass der Kristall vielleicht den Lichtstrahl nicht völlig ausfüllte und dadurch die Nullprozent-Durchlässigkeitslinie gefälscht ist. Denselben Effekt konnten wir an Spektren von KBr-Presslingen beobachten. Es ist uns trotz vieler Mühe nicht gelungen, bei der notwendigen geringen Konzentration eine völlig homogene Verteilung des $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ im Kaliumbromid zu erreichen. Damit lässt sich die relativ höhere Intensität der schwachen Banden zwischen 1800 und 1900 cm^{-1} in Spektren von KBr-Tabletten erklären (von uns gemessenes Intensitätsverhältnis [bei 1834 und 2047 cm^{-1}]: $0,1$ – $0,2$, gegenüber $\sim 0,02$ in Lösung).

Wenn wir nach alledem nur endständige CO-Gruppen annehmen, so ist die spezifische Intensität etwa 20% niedriger als die von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und den Olefin-eisen-carbonyl-Komplexen (296×10^2 für $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und 370×10^2 für $\text{Fe}(\text{CO})_5$).

Trägt man die spezifischen Intensitäten der endständigen Carbonylbanden der untersuchten Eisenkomplexe gegen die Frequenzschwerpunkte auf, so fallen die Punkte nahezu auf eine Gerade (Fig. 3). Das heisst, dass die Einflüsse, die in der untersuchten Reihe die Frequenzen erhöhen, die spezifischen Intensitäten erniedrigen. Die Substanzen erscheinen in drei Gruppen: $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und olefin-substituierte Fe-Carbonyle, π -Allylkomplexe mit einem Halogen am Eisen, und schliesslich die Di-halogencarbonyle. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ liegt ebenfalls auf dieser Geraden in der zweiten Gruppe. Dies stützt die Ansicht, dass die Verbindung nur endständige Carbonylgruppen enthält und die schwachen Banden im Gebiet der Absorption der Brückencarbonyle keine Grundtöne sind, und macht die Annahme von Fe-Fe-Bindungen ohne Carbonylbrücken notwendig. Ein gleicher Gang der Frequenzen $\text{Fe}(\text{CO})_5 < \text{Fe}_3(\text{CO})_{12} \sim \text{C}_3\text{H}_5\text{-FeBr}(\text{CO})_3 < \text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ wird auch in einer ähnlichen Reihe von Manganverbin-

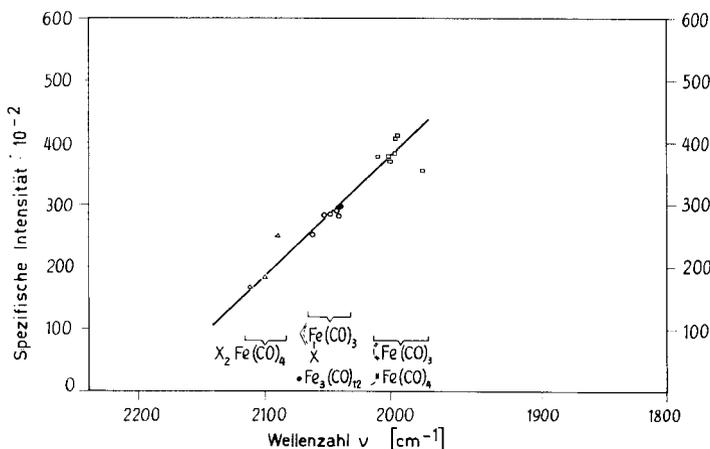


Fig. 3. Beziehung der spezifischen Intensitäten zu den Frequenzschwerpunkten der endständigen Carbonylbanden bei verschiedenen Eisencarbonyl-Verbindungen

dungen beobachtet (Fig. 4). Die Frequenzen von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{J}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ stammen aus¹⁹⁾, die von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_3$ aus²⁰⁾. Auch hier liegt die Verbindung mit der Metall-Metall-Bindung in der Mitte. Da für Mn-Verbindungen leider keine Intensitätsmessungen vorliegen, sind für diese nur die individuellen Frequenzen, für die Fe-Verbindungen jedoch auch die Frequenzschwerpunkte eingetragen.

Als mögliche Struktur für das $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, die auch mit den RÖNTGEN-Untersuchungen von DAHL & RUNDLE¹⁷⁾ im Einklang steht, kommt ein Dreiring der Fe-Atome in Frage, wobei jedes Fe-Atom von vier CO-Gruppen umgeben ist. Diese Struktur wurde schon von SHELINE¹⁴⁾ diskutiert, wegen der scheinbar von Brückencarbonylen herrührenden Banden zwischen 1800 und 1900 cm^{-1} aber zugunsten einer linearen Struktur mit vier Carbonylbrücken verworfen.

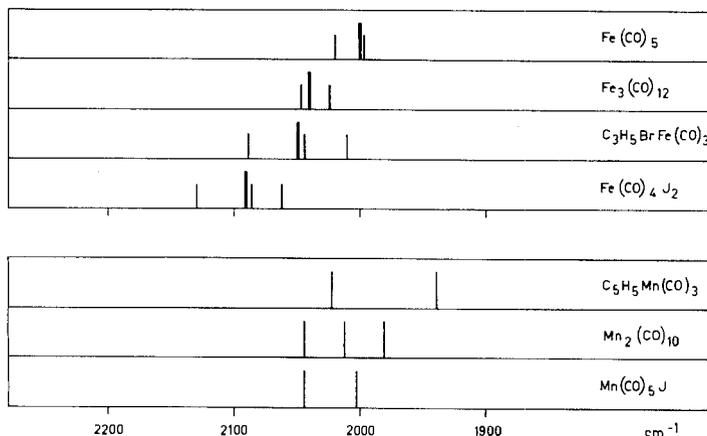


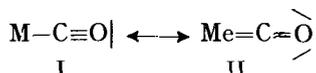
Fig. 4. Frequenzgang der Carbonylbanden bei Fe- und Mn-Carbonylen

¹⁹⁾ J. C. HILEMAN, D. K. HUGGINS & H. D. KAESZ, J. Amer. chem. Soc. 83, 2953 (1961).

²⁰⁾ F. A. COTTON, A. D. LIEHR & G. WILKINSON, J. nucl. inorg. Chemistry 7, 175 (1955).

Eine entsprechende Struktur mit einem Ring von drei Metallatomen wurde kürzlich auch für $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gefunden^{21) 22)}. Die beiden Verbindungen haben aber mehr als zwei Carbonylbanden²²⁾; jedoch könnte, wie die Autoren vermerken, das Triosmium-dodekacarbonyl noch eine Verunreinigung enthalten haben.

Wenn man die Fe-Komplexe als $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten mit verschiedenen Substituenten betrachtet, so ist klar, dass für $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ die Elektronen der Metall-Metall-Bindung aus Symmetriegründen gleichmässig zwischen den Eisenatomen verteilt sind. Ist der hinzutretende Substituent eine Carbonylgruppe, wie in I, so wird die Carbonylfrequenz erniedrigt und die Intensität erhöht. Die Carbonylgruppe ist ein stärkerer Elektronendonator und vergrössert die effektive negative Ladung des Fe-Atoms. Dieses wird dadurch zu stärkerer Rückgabe von d -Elektronen an die Carbonylgruppe befähigt, so dass die Resonanzform II an Gewicht gewinnt²³⁾. Ein Halogensubstituent (XII bis XIV) zieht dagegen Elektronen vom Fe-Atom ab, wodurch die Rückgabe von d -Elektronen erschwert wird: die Resonanzform I bekommt mehr Gewicht.



Dieses Verhalten ist durchaus dem von Carbonylgruppen in Ketonen analog. Hier werden durch elektronegative Substituenten am α -C-Atom die Carbonylfrequenzen ebenfalls erhöht und die Intensitäten erniedrigt²⁴⁾. Innerhalb der Reihe der Tetracarbonylhalogenide ist der Frequenzgang $\nu_{\text{CO}}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2 < \nu_{\text{CO}}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2 < \nu_{\text{CO}}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ derselbe, wie er von IRVING & MAGNUSSON²⁵⁾ für Platincarbonylhalogenide gefunden wurde. Die Schlussfolgerungen der genannten Autoren sind daher direkt auf die Eisenkomplexe übertragbar, d. h. die Halogene vermindern durch induktiven, und nicht durch mesomeren Effekt die effektive Elektronendichte am Fe in der Reihe zunehmender Wirksamkeit $\text{J} < \text{Br} < \text{Cl}$. Auch bei den π -Allylkomplexen hat jeweils die Chlorverbindung die höheren Frequenzen als die Bromverbindung (XV und XVII, XVI und XVIII). Die π -gebundenen Kohlenwasserstoffliganden haben für die Intensitäten etwa denselben Effekt wie eine Carbonylgruppe, denn die Intensitäten sind in VI bis XI dieselben wie in $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Die Frequenzen sind wegen der verschiedenen Symmetrie schlecht vergleichbar. Auch die drei Elektronen liefernden, π -gebundenen Allylreste (XV bis XIX) scheinen keine besonderen Effekte beizusteuern. Jedenfalls bewirkt das eine Halogenatom bei diesen Verbindungen etwa die halbe Intensitätsverminderung wie die zwei Halogenatome in XII bis XIV.

Auch bei ganz einfachen Verbindungen besteht ein ähnlicher Intensitätsgang beim Übergang von einer $\text{C}\equiv\text{O}$ -Dreifach- zu einer $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung (Tab. 3 gibt einige Beispiele). Die Intensitäten der ersten drei Verbindungen sind im Gaszustand gemessen und sind gegenüber den im flüssigen Zustand gemessenen um etwa ein Drittel zu niedrig²⁶⁾.

²¹⁾ E. R. COREY & L. F. DAHL, J. Amer. chem. Soc. 83, 2203 (1961).

²²⁾ W. BECK & K. LOTTES, Chem. Ber. 94, 2578 (1961).

²³⁾ R. S. NYHOLM, Proc. chem. Soc. 1961, 273.

²⁴⁾ T. L. BROWN, Chem. Reviews 58, 581 (1958).

²⁵⁾ R. J. IRVING & E. A. MAGNUSSON, J. chem. Soc. 1958, 2283.

²⁶⁾ W. B. PERSON, J. chem. Physics 28, 319 (1958).

Das Kohlenmonoxid mit der $C\equiv O$ -Dreifachbindung hat eine beträchtlich niedrigere Intensität als die Verbindungen mit $C=O$ -Doppelbindungen. Gesättigte Ketone sind wohl schlecht mit den endständigen Carbonylgruppen vergleichbar, da in ihnen der Kohlenstoff sp^2 -hybridisiert ist. Sie entsprechen eher den Brückencarbonylen.

Tabelle 3. Spezifische Intensitäten der ν_{CO} -Banden

Verbindung	$C\equiv O$ a)	CO_2 b)	SCO c)	$R_2C=O$ d)
$E \times 10^{-2}$	23,1	131	256	70
a) S. S. PENNER & D. WEBER, J. chem. Physics 19, 807 (1951). b) D. F. EGGERS & B. L. CRAWFORD JR., <i>ibid.</i> 19, 1554 (1951). c) D. Z. ROBINSON, <i>ibid.</i> 19, 881 (1951).				

g) Die Kobaltcarbonyle. – Dikobalt-octacarbonyl. Unsere Frequenzwerte von $Co_2(CO)_8$ und $Co_4(CO)_{12}$ sind in sehr guter Übereinstimmung mit den von BOR & MARKÓ angegebenen³⁾. Ebenso wie diese Autoren konnten wir eine starke Asymmetrie der beiden stärksten Banden des $Co_2(CO)_8$ beobachten. Das Intensitätsverhältnis der Komponenten ist lösungsmittelabhängig; in CCl_4 hat die Komponente mit der höheren Frequenz die höhere Intensität. COTTON & MONCHAMP²⁷⁾ hatten auf Grund des von ihnen beobachteten Spektrums, das fünf Banden für endständige und zwei für Brückencarbonyle zeigt, geschlossen, dass die Molekel höchstens eine Symmetrie C_{2v} haben kann. Dies würde mit der von MILLS & ROBINSON²⁸⁾ vorgeschlagenen Struktur mit sechs endständigen und zwei Brückencarbonylen übereinstimmen.

Die «spezifische Intensität» (Intensität pro Carbonylgruppe) ist für die Banden der endständigen Carbonyle mit 388×10^2 fast genau so gross wie die von Eisenpentacarbonyl (370×10^2), diejenige der Brückencarbonyle mit 141×10^2 merklich niedriger als die von $(C_5H_5)_2-Fe_2(CO)_4$ (275×10^2), der einzigen anderen von uns gemessenen Substanz mit Carbonylbrücken.

Die Intensitätswerte des $Co_2(CO)_8$ werden uns als Bezugswerte für die Diskussion der Struktur des $Co_4(CO)_{12}$ dienen.

Tetrakobalt-dodecacarbonyl. Für diese Verbindung wurde von CORRADINI²⁹⁾ eine Struktur vorgeschlagen, in der die Kobaltatome die vier Ecken eines Tetraeders besetzen. Drei von ihnen sind jeweils über eine Carbonylgruppe miteinander verbunden und tragen je zwei endständige Carbonylgruppen, das vierte Kobaltatom ist von drei endständigen Carbonylgruppen umgeben und nur über Metall-Metall-Bindungen mit den übrigen Co-Atomen verbunden. Für diese Struktur (Symmetrie C_{3v}) sind im Infrarot-Spektrum sechs Valenzschwingungsbanden der endständigen ($3 A_1$, $3 E$) und zwei der Brückencarbonyle (A_1 , E) zu erwarten. Im Bereich der Absorption endständiger Carbonylgruppen treten aber nur vier Banden mit Extinktionskoeffizienten > 200 und im Bereich der Brückencarbonyle nur eine Bande auf (vgl. Tab. 1). BOR³⁰⁾ konnte kürzlich zeigen, dass die schwachen Banden bei 2103 cm^{-1} und 1898 cm^{-1} wahrscheinlich die beiden bisher unbeobachteten A_1 -Schwingungen sind.

²⁷⁾ F. A. COTTON & R. R. MONCHAMP, J. chem. Soc. 1960, 1882.

²⁸⁾ O. S. MILES & G. ROBINSON, Proc. chem. Soc. 1959, 157.

²⁹⁾ P. CORRADINI, J. chem. Physics 31, 1676 (1959).

³⁰⁾ G. BOR, Proceedings VIIth International Conference on Coordination Chemistry, Stockholm 1962, S. 8.

Vergleicht man jedoch die spezifischen Intensitäten für diese Struktur mit neun endständigen und drei Brückencarbonylen (Tab. 1) mit denen des $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, so fällt auf, dass die Brückencarbonyle in $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ eine viel höhere, die endständigen aber eine niedrigere spezifische Intensität haben. Dies ist überraschend, jedenfalls im Hinblick auf die relative Konstanz der Carbonylintensität bei den Eisenkomplexen, und es ist die Frage, ob die von CORRADINI vorgeschlagene Struktur nicht doch einer Revision bedarf. Eine Struktur mit acht endständigen und vier Brückencarbonylen würde spezifische Intensitäten von 347×10^2 bzw. 176×10^2 liefern, was den Werten für $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ sehr viel näher käme. Eine Entscheidung kann aber nur eine verfeinerte RÖNTGEN-Strukturanalyse bringen.

Das *Kobalttetracarboxyl-Anion* (Spektrum aufgenommen in Pyridinlösung³¹⁾) hat eine einzige infrarot-aktive Carbonylbande recht tiefer Frequenz. Ihre spezifische Intensität ist, in Übereinstimmung mit den an Eisencarbonyl-Verbindungen gemachten Erfahrungen, beträchtlich höher als diejenige der anderen Kobaltcarbonyle; denn eine höhere negative Ladung am Metallatom fördert die Rückgabe von *d*-Elektronen an die Carbonylgruppen, wodurch die Metall-C-Bindung verstärkt, die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung aber geschwächt wird. Die Frequenz der ν_{CO} -Bande ist deshalb erniedrigt und ihre Intensität erhöht, besonders auch im Vergleich zum isosteren und isoelektronischen $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (II).

Die mitgeteilten Ergebnisse zeigen, dass quantitative Messungen der Intensitäten der Carbonylbanden von Metallcarbonylen nützliche und über die Messungen der Frequenzen hinausgehende Aufschlüsse über die Struktur und den Bindungszustand dieser Verbindungen erlauben. Die Untersuchungen sollten jedoch noch auf andere Metalle und andere Substituenten ausgedehnt werden.

Den Herren Dr. E. WEISS und Dr. H. D. MURDOCH bin ich zu grossem Dank verpflichtet für die Überlassung zahlreicher Substanzen und für fruchtbare Diskussionen.

SUMMARY

The integrated intensities per carbonyl group («specific intensities») of the carbonyl bands of the compounds investigated are from three to seven times higher than those of saturated ketones. $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and $\text{W}(\text{CO})_6$ have a higher, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ has about the same specific intensity as $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Substitution of one or two carbonyls in $\text{Fe}(\text{CO})_5$ by π -bonded hydrocarbons does not alter the specific intensity of the remaining CO-groups, but halogen substitution lowers it by a large amount. On a frequency-intensity diagram the points for the iron compounds lie on a straight line, indicating that influences which lower the intensity raise the frequency and *vice versa*. Bridging carbonyls have lower intensities than terminal ones. From the measurements on $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, it is concluded that this compound does not contain bridging carbonyls and a structure in accord with previous X-ray work is proposed.

The specific intensities of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ are in the same range as those of $\text{Fe}(\text{CO})_5$ and $\text{Ni}(\text{CO})_4$, but the terminal CO-groups of $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ have, if the proposed structure with three CO-bridges is correct, a much lower, and the bridging carbonyls a higher specific intensity than those of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ shows, as expected, a much higher specific intensity than the isosteric and isoelectronic $\text{Ni}(\text{CO})_4$.

Cyanamid European Research Institute, 91, route de la Capite, Cologny-Genève

³¹⁾ R. A. FRIEDEL, J. WENDER, S. L. SHUFLER & H. W. STERNBERG, J. Amer. chem. Soc. 77, 3951 (1955).