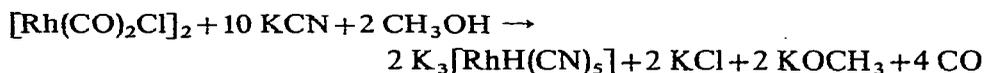


PRELIMINARY COMMUNICATION

Hydridopentacyanorhodate

Nach der Synthese von $[\text{IrH}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Komplexen¹ suchten wir die analoge Rhodium-Verbindung. Wir setzten $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ² in wasserfreiem, siedendem Methanol mit einem Überschuß an trockenem KCN um und erhielten mit 90% Ausbeute $\text{K}_3[\text{RhH}(\text{CN})_5]$:



Aus der Darstellung und dem Fehlen von H_2O -Banden im IR-Spektrum folgt, daß der Komplex kein H_2O enthält. Das Salz ist sehr hygroscopisch und zeigt nach dem Umkristallisieren aus Wasser oder wässrigem Methanol H_2O -Banden im IR-Spektrum, die bei 80° im Feinvakuum nicht verschwinden. Läßt man die wässrige Lösung 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so enthält der Rückstand nach dem Eindunsten geringe rötliche Anteile. Das Guinier-Pulverdiagramm stimmt aber mit dem der Ausgangssubstanz $\text{K}_3[\text{RhH}(\text{CN})_5]$ überein. Es ist im übrigen analog dem von $\text{K}_3[\text{IrH}(\text{CN})_5]$ ¹, so daß beide Substanzen isomorph sein dürften. Hätte sich mit H_2O $\text{K}_2[\text{RhH}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]$ ³ gebildet, so müßte sich ein anderes Röntgendiagramm zeigen. Wir vermuten daher, daß die H_2O -Banden von einem geringen Anteil an Zersetzungsprodukten herrühren.

$\text{K}_3[\text{RhH}(\text{CN})_5]$ bildet weiße, diamagnetische, in CH_3OH wenig lösliche Kristalle, die sich an der Luft nach einigen Tagen verfärben. Die freie Säure, dargestellt durch Ionenaustausch, zersetzt sich beim Konzentrieren zu einer roten, polymeren Schmiere.

Analysen: Gef. C, 17.1; H, 0.5; K, 32.7; N, 19.9; Rh, 29.0. Ber. C, 17.1; H, 0.3; K, 33.4; N, 19.9; Rh, 29.3%. Das IR-Spektrum ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

IR-SPEKTREN VON $\text{K}_3[\text{RhH}(\text{CN})_5]$ bzw. $\text{K}_3[\text{RhD}(\text{CN})_5]$
(WERTE FÜR $\text{K}_2[\text{RhH}(\text{CN})_4(\text{OH}_2)]$ ³ IN KLAMMERN)

IR	2138 Sch (cm^{-1})	
(Nujol, Hostaflon, KBr)	2123 Sch	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
	2110 sst	(2105)
	1970 st	(1976) $\nu(\text{Rh}-\text{H})$
bzw.	1427 st	(1429) $\nu(\text{Rh}-\text{D})$
	781 st	(781) $\delta(\text{Rh}-\text{H})$
bzw.	582 m	$\delta(\text{Rh}-\text{D})$
	508 st	
	487 Sch	

Das UV-Spektrum einer 0.0004 M Lösung von $\text{K}_3[\text{RhH}(\text{CN})_5]$ in H_2O zeigt eine Bande bei 202 $\text{m}\mu$ ($\epsilon=3.5 \cdot 10^3$) mit einer Schulter bei 223 $\text{m}\mu$ ($\epsilon=2.2 \cdot 10^3$), die in Ref. 3 bei 225 $\text{m}\mu$ ($\epsilon=1 \cdot 10^3$) angegeben wird. Das ¹H-NMR-Spektrum wurde in

wässriger Lösung (0.8 M) gegen 3-Trimethylsilylpropan-1-sulfonsäure als interner Standard mit 60 MHz aufgenommen. Es wurde ein Dublett mit $J(\text{Rh-H}) = 12.8 \text{ Hz}$ (Lit.³: 12.5) bei einer chemischen Verschiebung von +684.4 Hz entsprechend $\tau = 21.4$ (Lit.³: 21.4) beobachtet.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit durch großzügige Zuwendungen. Herrn Prof. Dr. Dr. e.h. J. GOUBEAU danken wir für die Bereitstellung von Institutsmitteln.

*Laboratorium für Anorganische Chemie
der Universität (TH), Stuttgart (Deutschland)*

KLAUS KROGMANN
WOLFRAM BINDER

- 1 K. KROGMANN UND W. BINDER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 902.
- 2 G. WINKHAUS UND H. SINGER, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3598.
- 3 D. N. LAWSON, M. J. MAYS UND G. WILKINSON, *J. Chem. Soc., A*, (1966) 52.

Eingegangen den 10. November 1967

J. Organometal. Chem., 11 (1968) P27-P28