

Die IR-Spektren von $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$ und $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]$

Von

Enrique J. Baran

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 7. Februar 1977)

The IR Spectra of $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$ and $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]$

The infrared spectra of the title compounds are reported and discussed. The influence of the peroxide groups on the bond properties of the other ligands and some characteristics of the metal—peroxide interactions are analyzed.

Infrarotspektren von Peroxokomplexen der Übergangsmetalle wurden schon öfters untersucht, dabei wurde aber meistens nur die Lage der O—O-Valenzschwingungen zugeordnet und diskutiert (vgl. z. B.¹). Deswegen ist z. Z. über die Lage der Metall—Peroxid-Schwingungen, wie auch über die Schwingungseigenschaften der Fremdliganden im Falle von gemischten Peroxokomplexen, noch sehr wenig bekannt.

Um weitere Einsicht in das spektroskopische Verhalten solcher Verbindungen zu erhalten und in Zusammenhang mit unseren Untersuchungen an Übergangsmetalloxometallaten (vgl. z. B.²) haben wir jetzt $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$ und $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]$ dargestellt und ihre IR-Spektren eingehend untersucht.

Beide Verbindungen besitzen analoge Strukturen^{3–5}. Das Koordinationspolyeder ist eine pentagonale Bipyramide, deren Basisebene aus dem Chromatom, den zwei Peroxidgruppen und einem NH_3 -Molekül (bzw. einem CN^- -Ion) gebildet wird. Die zwei restlichen NH_3 -Gruppen (bzw. CN^- -Ionen) besetzen die Spitzen der Pyramide.

Die IR-Spektren beider Verbindungen im Bereich zwischen 5000 und 600 cm^{-1} wurden bereits aufgenommen, aber nicht näher analysiert⁴. Wir haben jetzt den Meßbereich bis 250 cm^{-1} erweitert und, soweit möglich, eine Zuordnung des gesamten Spektrums durchgeführt. Die Ergebnisse unserer Messungen sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der Vergleich der beiden Spektren erleichtert in einigen Bereichen die Zuordnung, vor allem, weil er über die Lage der Schwingun-

gen, welche mit dem $\text{Cr}(\text{O}_2)_2$ -Gerüst zusammenhängen, sicherere Entscheidungen treffen läßt.

Die NH_3 -Schwingungen von $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$ liegen im Erwartungsbereich; die Valenzschwingungen bilden eine sehr intensive und breite Bande zwischen 3350 und 3000 cm^{-1} ; die entartete Deformations-

Tabelle 1. *IR-Spektren von $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$ und $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]$ (Bandenlagen in cm^{-1})*

$[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$	$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]$	Zuordnung
3260 } vs, br 3145 }	—	ν (NH_3)
—	2120 } 2112 } ^s	ν (CN)
1600 s, br —	— 1400 m	δ_e (NH_3) Verunr.?
1308 m } 1275 sh } 1245 vs }	—	δ_s (NH_3)
1045 w 888 vs 730 m, br	1060 w 873 vs —	(?) vgl. Text ν (O—O) ρ (NH_3)
625 m } 575 s } 490w } 460 m }	637 m } 595 s }	ν (Cr—O ₂)
—	—	ν (Cr—N)
410 w, br	420 s 405 w	ν (Cr—C) CrO ₂ -Gerüst.
—	383 s } 365 s } 360 sh }	δ (CrCN)
280 vw (?)	315 m } 305 sh }	CrO ₂ -Gerüst. (?)

vs = sehr stark, s = stark, m = mittelstark, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter, br = breit.

schwingung bei 1600 cm^{-1} ist auch sehr stark und breit, während die symmetrische sehr deutliche Aufspaltungen aufweist. Die NH_3 -„Rocking“-Bande liegt im gleichen Bereich wie bei den Cr(III)—Ammin-komplexen⁶. Das 490/460 cm^{-1} -Dublett wurde der M - NH_3 -Streckung zugeschrieben; diese Bande liegt auch bei den Cr(III)—Ammin-komplexen in einem ganz ähnlichen Bereich⁷.

Bemerkenswert hinsichtlich der Cyanid-Schwingungen des Tri-cyanodiperoxokomplexes ist, daß wir für die ν (CN)-Schwingung ein gut definiertes Dublett gefunden haben, während im früher beschriebenen Spektrum⁴ lediglich eine einzelne Bande festzustellen war. Die

Lage dieses Dubletts entspricht ungefähr derjenigen des $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ (vgl. 7). Diese Tatsache ist besonders interessant, da man hieraus entnehmen kann, daß beide Verbindungen ähnliche Cr—CN-Bindungsverhältnisse aufweisen, obwohl im Hexacyanokomplex dreiwertiges Chrom vorliegt, im Peroxokomplex dagegen die Oxidationsstufe vier^{3, 4}.

Daß Cr(IV) praktisch ein gleiches π -Rückbindungsvermögen wie Cr(III) aufweist, könnte zwar merkwürdig erscheinen, man muß jedoch bedenken, daß die an Cr(IV) gebundenen Peroxidgruppen als π -Donatoren fungieren (vgl. z. B. 3) und somit die formale negative Ladung am Zentralion erhöhen; dieser Überschuß an negativer Ladung kann wiederum durch Ausbildung von π -Bindungen zu den Cyanidionen ausgeglichen werden.

Über die Zuordnung der ν (Cr—C)- und der δ (Cr—C)-Schwingungen sind die Literaturangaben widersprüchlich und es gibt noch keine einheitlichen, allgemein angenommenen Kriterien (vgl. z. B. 8). In Übereinstimmung mit *Nakagawa* und *Shimanouchi*⁹ haben wir angenommen, daß die ν -Schwingung bei höheren Wellenzahlen liegen sollte und dieser deshalb die gut definierte Bande bei 420 cm^{-1} zugeordnet, so daß die Bandengruppe zwischen 383 und 360 cm^{-1} den δ (CrCN)-Schwingungen zuzuordnen wäre. Beim Hexacyanochromat(III) liegen die entsprechenden Banden bei 456 und 339 cm^{-1} (vgl. 9). Die im vorliegenden Fall beobachtete Erniedrigung der ν (Cr—C)-Schwingung könnte als Anzeichen für eine doch etwas geringere π -Rückbindung beim $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]^{3-}$ im Vergleich zum $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ bewertet werden.

Nach *Griffith*¹⁰ kann man die Metall—O₂-Gruppierungen der Peroxokomplexe als ein gleichschenkliges Dreieck mit C_{2v}-Lokalsymmetrie betrachten. Danach würde man für diese Gruppierung drei, gleichzeitig IR- und Raman-aktive Schwingungen erwarten. Von diesen müßte eine, ν_1 (A₁), vorwiegend O—O-Streck- oder Deformationscharakter besitzen, während die zwei restlichen der symmetrischen [ν_2 (A₁)] bzw. der antisymmetrischen [ν_3 (B₁)] M—O-Streckschwingung zuzuordnen wären.

Die intensiven Banden bei 888 cm^{-1} im IR-Spektrum von $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$ bzw. 873 cm^{-1} bei $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]^{3-}$ sind mit Sicherheit O—O-Streckschwingungen zuzuschreiben. Dafür spricht vor allem die Tatsache, daß ein entsprechender Wert sowohl im H₂O₂ wie auch in zahlreichen organischen Peroxiden zu finden ist^{4, 7}, während im IR-Spektrum vom $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$, bei dem keine andere Liganden als O₂²⁻-Ionen vorliegen, die entsprechende Bande bei 880 cm^{-1} auftritt (eigene Messungen; vgl. auch¹⁰). Etwas schwieriger ist die Zuordnung der restlichen Banden. Ein Vergleich der beiden hier untersuchten Spektren mit den Messungen an $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ erlaubt es jedoch wenigstens, einige charakteristische Bereiche festzustellen.

Das Dublett nahe 600 cm^{-1} , welches aus einer mittelstarken und einer starken Bande besteht und welches auch im Falle von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ in einem ganz ähnlichen Bereich beobachtet wurde [670 (m) und $558\text{ (s)}\text{ cm}^{-1}$], kann fast sicherlich den zwei Cr—O₂-Streckungen zugeordnet werden. Eine weitere Aufteilung dieser Banden in die symmetrische bzw. antisymmetrische Schwingung ist z. Z. nicht möglich.

Im IR-Spektrum von $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ konnten wir ferner noch eine starke Bande bei 425 cm^{-1} und eine sehr schwache bei etwa 290 cm^{-1} beobachten (vgl. auch ¹⁰). Diese haben wir vorläufig den Gerüstschwingungen der Metall—Peroxid-Gruppierungen zugeordnet, d. h. Bewegungen der Dreiecke gegeneinander. Die stärkere der beiden Banden verschiebt sich in den zwei hier untersuchten Komplexen ein wenig nach niederen Frequenzen und verliert auch stark an Intensität. Die zweite ist im Fall vom $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$ nur noch schwer zu erkennen, während im Fall des $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]^{3-}$ in diesem Bereich ein mittelstarkes Dublett auftritt.

Schließlich soll noch bemerkt werden, daß die schwachen Banden bei 1045 bzw. 1060 cm^{-1} (vgl. Tab. 1), welche bei verschiedenen Ansätzen zur Darstellung der Verbindungen gut reproduzierbar sind, wahrscheinlich einer Obertonschwingung bzw. einer Kombinationschwingung zugeordnet werden können, während die mittelstarke Bande, die im $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]$ bei 1400 cm^{-1} auftritt und für welche auch in den früher publizierten Spektrum⁴ Anzeichen vorliegen, wahrscheinlich aus einer Verunreinigung stammt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

Experimenteller Teil

$[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$ wurde durch Behandlung einer ammoniakal. CrO_3 -Lösung mit 6proz. H_2O_2 dargestellt⁵. Eine mehrstündige Behandlung dieses Komplexes mit KCN bei 50°C lieferte das $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{CN})_3]$ ⁴. $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ wurde nach der klassischen Methode von *Riesenfeld* et al.¹¹ aus einer alkal. K_2CrO_4 -Lösung mit H_2O_2 dargestellt. Die Messung der IR-Spektren erfolgte an KBr-Preßlingen der feingepulverten Festkörper mit einem Perkin-Elmer 457 Spektralphotometer. Messungen an Nujol-suspensionen der Kristallpulver brachten übereinstimmende Ergebnisse.

Literatur

- ¹ *S. D. Ross*, Inorganic Infrared and Raman Spectra. London: McGraw-Hill. 1972.
- ² *A. Müller, E. J. Baran* und *R. O. Carter*, Vibrational Spectra of Oxo-, Thio-, and Selenometallates of Transition Elements in the Solid State. Structure and Bonding **26**, 81 (1976).

- ³ R. Stomberg, Ark. Kemi **24**, 283 (1965).
- ⁴ R. Stomberg, Ark. Kemi **23**, 401 (1964).
- ⁵ R. Stomberg, Ark. Kemi **22**, 49 (1963).
- ⁶ A. Müller und E. J. Baran, J. Mol. Struct. **15**, 283 (1973).
- ⁷ H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- ⁸ D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations. London: Arnold. 1967.
- ⁹ J. Nakagawa und T. Shimanouchi, Spectrochim. Acta **26 A**, 131 (1970).
- ¹⁰ W. P. Griffith, J. Chem. Soc. **1964**, 5248.
- ¹¹ E. H. Riesenfeld, H. E. Wohlers und W. A. Kutsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 1885 (1905).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran
Facultad de Ciencias Exactas
Calle 47 esq. 115
1900 La Plata
Argentinien