

Dodekaeder und Archimedisches Antiprisma als Molekülstrukturen bei Oktacyanokomplexen des Molybdän(IV) und Wolfram(IV) *

EDGAR KÖNIG

Institut für Physikalische Chemie II, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen

(Z. Naturforsch. 23 a, 853—860 [1968]; eingegangen am 22. Februar 1968)

Infrared spectra ($300-4000\text{ cm}^{-1}$) have been measured on the octacyanide complexes $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in aqueous solution, in the solid dihydrates, and in the solid anhydrous compounds. Comparison with relevant Raman data, particularly in the 2100 cm^{-1} region, provides conclusive evidence for the effective molecular symmetry of the $\text{M}(\text{CN})_8^{4-}$ group in the different surroundings. In aqueous solution, the ions $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ and $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ assume the symmetry of an Archimedean antiprism, D_{4d} . In the dihydrate crystals, the groups $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ and $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$ approach the full D_{2d} symmetry of a dodecahedron with triangular faces, possibly slightly distorted by packing effects. In the anhydrous compounds, the symmetry of these groups is considerably lower, very likely C_s . Reasonable assignments for all normal frequencies in the 2100 cm^{-1} region are proposed, both in D_{4d} and D_{2d} symmetry.

Für die räumliche Verteilung von acht einzähligen, einfachen und identischen Liganden um ein Zentralion sind fünf verschiedene geometrische Anordnungen diskutiert worden^{1,2}: (i) der Würfel (Symmetriegruppe O_h); (ii) das archimedische Antiprisma (D_{4d}); (iii) ein von Dreiecksflächen begrenztes Dodekaeder (D_{2d}); (iv) ein Undekaeder (C_{2v}) und (v) ein Nonaeder (D_{3h}), wobei sich die beiden letzteren aus einem trigonalen Prisma und zwei über den Seiten- bzw. Dreiecksflächen angeordneten Liganden ableiten lassen. Von den theoretisch möglichen Molekülstrukturen konnte bisher auf Grund von Röntgen-Strukturuntersuchungen nur das Vorkommen von zwei Strukturtypen bestätigt werden. Die Struktur des archimedischen Antiprismas ist durch das TaF_8^{3-} -Ion realisiert, das im Kristall des Na_3TaF_8 vorkommt³. Die Anordnung eines von Dreiecksflächen begrenzten Dodekaeders wird nach HOARD und NORDSIECK⁴ von dem Ion $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ im Kristallgitter des Dihydrats $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [Raumgruppe $\text{Pnma} (= \text{D}_{2h}^{16})$, $Z=4$] in guter Näherung erreicht⁵.

Die ursprüngliche Struktur⁴ der Baugruppe $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ weist beträchtliche Unterschiede zwischen den einzelnen Bindungsabständen auf. Die Abstände

Mo—C betragen demnach 2,04 bis 2,24 Å (Mittelwert 2,15 Å), die Abstände C—N 1,07 bis 1,27 Å (Mittelwert 1,15 Å) und die Abstände N—N 3,64 bis 4,82 Å mit einem Mittelwert von 4,75 Å für die vier längeren Abstände und 3,98 Å für vierzehn kürzere Abstände. Genau genommen sollte das Anion der Punktgruppe C_s angehören, und die Symmetrie D_{2d} nur für ein Koordinationspolyeder mit gemittelten Werten der Bindungsabstände und -winkel zutreffen. Eine in letzter Zeit vorgenommene Verfeinerung der Strukturparameter⁴ durch HOARD et al.⁶ führte jedoch zu sehr ähnlichen Werten entsprechender Bindungslängen aller acht Mo—C—N-Bindungen. Bezeichnet man die bei der vollen Symmetrie D_{2d} zugelassenen zwei Typen von Liganden mit A und B, so werden für die Abstände die vorläufigen Werte:

Mo—C_A $2,152 \pm 0,009$ Å; Mo—C_B $2,160 \pm 0,009$ Å; C_A—N_A $1,198 \pm 0,011$ Å; C_B—N_B $1,137 \pm 0,012$ Å gefunden. Damit kann die Symmetrie D_{2d} für die Baugruppe $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ im Kristall des Dihydrats als gesichert gelten. Da außerdem $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isomorph sind⁷, kann für die Baugruppe $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$ im Dihydrat ebenfalls die Symmetrie D_{2d} angenommen werden.

* Teilweise vorgetragen (zusammen mit den Ergebnissen entsprechender Untersuchungen der Raman-Spektren) am 8th European Congr. Molec. Spectroscopy, Kopenhagen 1965, vgl. Zitat²⁴.

¹ H. STAMMREICH u. O. SALA, Z. Elektrochem. 64, 741 [1960].

² Vgl. die in ¹ zitierte Literatur.

³ J. L. HOARD, W. J. MARTIN, M. E. SMITH u. J. F. WHITNEY, J. Am. Chem. Soc. 76, 3820 [1954].

⁴ J. L. HOARD u. H. H. NORDSIECK, J. Am. Chem. Soc. 61, 2853 [1939].

⁵ Weitere Beispiele für beide Strukturtypen sind von Komplexen mit zweizähligen Liganden bekannt: Zum Antiprisma vgl. $\text{Zr}(\text{aca})_4$, J. V. SILVERTON u. J. L. HOARD, Inorg. Chem. 2, 243 [1963]; zum Dodekaeder vgl. $\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4^{4-}$, G. L. GLEN, J. V. SILVERTON u. J. L. HOARD, Inorg. Chem. 2, 250 [1963].

⁶ J. L. HOARD, T. A. HAMOR, P. BROWN u. J. V. SILVERTON, in J. L. HOARD, J. V. SILVERTON, G. L. GLEN u. E. WILLSTADTER, Proc. 7th Intern. Conf. Coord. Chem., Stockholm 1962.

⁷ H. GAADSGAARD u. W. D. TREADWELL, Helv. Chim. Acta 38, 1669 [1955].



Die Molekülstruktur der quasi-freien Ionen $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ in Lösung blieb dagegen bisher auf Grund zahlreicher widersprüchlicher Ergebnisse ungeklärt. So sprechen die von STAMMREICH und SALA¹ an wäßrigen Lösungen von $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufgenommenen Raman-Spektren für eine antiprismatische Struktur (D_{4d}) des Ions $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ in Lösung. Die verfügbaren Infrarotspektren⁸⁻¹⁰ sind sämtlich am kristallinen $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ erhalten worden^{11,12} und wären daher nur dann zu einem Vergleich mit den Raman-Spektren geeignet, wenn von vornherein feststände, daß die Symmetrie des Ions in Lösung und im festen Dihydrat gleich ist. Diese Annahme führte die obigen Autoren¹³ vorübergehend zur Ansicht, die Baugruppe $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ im Dihydrat könnte ebenfalls die Symmetrie D_{4d} besitzen. Eine Berechnung der Normalschwingungen für ein Komplexion vom Typ des $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ wurde mit Hilfe der Methode der *F*- und *G*-Matrizen nach WILSON sowohl für die Symmetrie eines Dodekaeders¹⁴ als auch für die eines Antiprismas¹⁵ durchgeführt. Eine eindeutige Zuordnung konnte aber wegen der Unvollständigkeit der Schwingungsspektren in keinem der beiden Fälle vorgenommen werden^{14,16}. Schließlich zeigten KETTLE und PARISH¹⁷, daß das Infrarotspektrum des festen $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zumindest im Bereich der CN-Valenzschwingung, in Übereinstimmung mit der Symmetrie der Röntgen-Struktur, D_{2d} , ist. Gleichzeitig äußerten die Autoren¹⁷ jedoch die Überzeugung, daß im vorliegenden Falle die Schwingungsspektren keine eindeutigen Rückschlüsse auf die Molekülstruktur gestatten. Über ähnliche Er-

gebnisse am $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist ebenfalls berichtet worden^{17a}.

Die Untersuchung der Elektronenspektren erwies sich als ähnlich unfruchtbar. Die erste Interpretation der Absorptionsspektren der Ionen $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ in Lösung erfolgte durch KÖNIG¹⁸ auf der Grundlage der D_{4d} -Symmetrie¹⁹. Die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Bandenlagen wurde als Hinweis auf die Richtigkeit der angenommenen Molekülstruktur gewertet. Kurz darauf zeigten jedoch PERUMAREDDI, LIEHR und ADAMSON²⁰, daß man die gleichen experimentellen Daten interpretieren kann, wenn man von der Symmetrie C_s der ursprünglichen Strukturanalyse⁴ ausgeht. Eine weitere Untersuchung der Elektronenspektren von Oktacyanokomplexen wurde unter Annahme der Symmetrie D_{2d} von GOLDING und CARRINGTON²¹ veröffentlicht. Die Bandenzuordnungen dieser Autoren beruhen jedoch auf fehlerhaften Rechnungen und müssen sehr wahrscheinlich als unrichtig angesehen werden²². Schließlich haben JAKOB et al.²³ die Interpretation von KÖNIG¹⁸ auf ein abgeplattetes Antiprisma (D_{4d}) übertragen und dabei eine bessere Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erreichen können.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Infrarotspektren der Verbindungen $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im festen Zustand als auch in wäßriger Lösung (Komplexionen $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$) im gesamten uns zugänglichen Spektralbereich eingehend untersucht. Außerdem wurden die Infrarotspektren der wasserfreien Verbindungen $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ und $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8$ aufgenommen. STAMM-

⁸ G. B. BONINO u. G. FABBRI, Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. **20**, 566 [1956].

⁹ A. HIDALGO u. J. P. MATHIEU, C. R. Acad. Sci. Paris **249**, 233 [1959].

¹⁰ E. G. BRAME, F. A. JOHNSON, E. M. LARSEN u. V. W. MELOCHE, J. Inorg. Nucl. Chem. **6**, 99 [1958].

¹¹ Vgl. hierzu auch die Infrarotspektren der analogen Verbindung $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: (a) G. FABBRI u. F. CAPPELLINA, Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend. **25**, 299 [1958]; (b) Zitat¹⁰.

¹² BONINO und FABBRI⁸ untersuchten auch das Infrarotspektrum einer wäßrigen Lösung von $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und fanden im Bereich der CN-Valenzschwingung eine einzige breite Bande bei 2112 cm^{-1} . Diesem Befund ist jedoch zunächst keine Bedeutung beigemessen worden.

¹³ H. STAMMREICH u. O. SALA, Z. Elektrochem. **65**, 149 [1961].

¹⁴ O. SALVETTI, Ann. Chim. Roma **48**, 1293 [1958].

¹⁵ H. L. SCHÄFER u. H. F. WASGESTIAN, Theoret. Chim. Acta **1**, 369 [1963].

¹⁶ H. F. WASGESTIAN, Diplomarbeit, Frankfurt a. M. 1962.

¹⁷ S. F. A. KETTLE u. R. V. PARISH, Spectrochim. Acta **21**, 1087 [1965].

^{17a} R. V. PARISH, Spectrochim. Acta **22**, 1191 [1966].

¹⁸ E. KÖNIG, Theoret. Chim. Acta **1**, 23 [1962].

¹⁹ Geringe Differenzen in den Bandenlagen zwischen den Lösungsspektren der Ionen $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ und $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ sowie den Festkörperspektren der entsprechenden Dihydrate $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden beobachtet¹⁸. Es wurde jedoch angenommen, daß diese Unterschiede auf Wechselwirkungen im Festkörper und auf Korngrößeneinflüsse zurückzuführen sind. Die Annahme verschiedener Molekülsymmetrie ist zunächst nicht in Betracht gezogen worden.

²⁰ J. R. PERUMAREDDI, A. D. LIEHR u. A. W. ADAMSON, J. Am. Chem. Soc. **85**, 249 [1963].

²¹ R. M. GOLDING u. A. CARRINGTON, Mol. Phys. **5**, 377 [1962].

²² (a) Eine Wiederholung dieser Rechnungen hat ergeben, daß auch bei Annahme von D_{2d} -Symmetrie eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Elektronenspektren erreicht werden kann; (b) E. KÖNIG, vorgetragen auf der Gordon Research Conference in Inorganic Chemistry, New Hampton, N. H., USA, 1963.

²³ W. JAKOB, A. SAMOTUS, Z. STASICKA u. A. GOLEBIEWSKI, Z. Naturforsch. **21b**, 819 [1966].

REICH und SALA²⁴ haben etwa gleichzeitig die Raman-Spektren an denselben Verbindungen im kristallinen Zustand und in Lösung untersucht. Der Vergleich der Infrarotspektren mit den von STAMMREICH und SALA^{1, 24} erhaltenen Raman-Spektren ermöglicht eindeutige Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie der erhaltenen Komplexionen. Dabei werden wir unsere Diskussion hauptsächlich auf den Bereich der CN-Valenzschwingung beschränken, da dort das Problem der Zuordnung ohne eine zeitraubende Normalkoordinatenanalyse am leichtesten zu bewältigen ist.

Eine abschließende experimentelle und theoretische Untersuchung der Elektronenspektren von Einkristallen und Lösungen der betrachteten Verbindungen werden wir gesondert publizieren²⁵.

Experimentelles

Präparationen. — Kaliumoktacyanomolybdat(IV)-dihydrat wurde nach FURMAN und MILLER²⁶ dargestellt. Das Rohprodukt wurde durch mehrmalige Umfällung mit Alkohol sowie durch Umkristallisation aus wäßriger Lösung gereinigt. Analyse berechnet für

$C_8H_4N_8O_2MoK_4$: C 19,34; N 22,56; Mo 19,34%. Gefunden: C 18,90; N 23,10; Mo 19,29%. Kaliumoktacyanowolframat(IV)-dihydrat wurde nach BRAUER²⁷ dargestellt. Das erforderliche Trikalium-eneachlorodiwolframat(III) wurde durch Reduktion von Kaliumwolframat(VI) mit metallischem Zinn in stark HCl-saurer Lösung erhalten^{28, 29}. Die Reinigung erfolgte wie oben. Analyse berechnet für $C_8H_4N_8O_2WK_4$: C 16,43; N 19,17; W 31,47%. Gefunden: C 16,50; N 19,10; W 31,43%. Die wasserfreien Verbindungen wurden durch mehrtägiges Trocknen der Dihydrate über P_2O_5 bei 115 °C erhalten. Die Abwesenheit von Kristallwasser wurde spektroskopisch geprüft.

Infrarotspektren der festen Verbindungen wurden in Nujol aufgenommen. Die verwendeten Spektralphotometer waren ein Beckman IR-9 sowie ein mit einem CsBr-Prisma ausgestattetes Beckman IR-4-Gerät. Wir nehmen an, daß die Genauigkeit der angegebenen Wellenzahlen mindestens $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ beträgt.

Ergebnisse

Die Ergebnisse einer Analyse der erhaltenen Infrarotspektren sind zusammen mit den entsprechenden Raman-Daten²⁴ in den Tab. 1 bis 4 zusammengestellt. Zur Veranschaulichung ist der Bereich der

[Mo(CN) ₈] ⁴⁻ (wäßrige Lösung) Raman nach ¹	IR	K ₄ Mo(CN) ₈ ·2 H ₂ O (fest) IR	K ₄ Mo(CN) ₈ (fest) IR	Zuordnung
156 (s, br)				δ (CMoC)
327 (m)				
363 (w)	363 (w)	361 (vs)	360 (s)	ν (MoC) oder δ (MoCN)
		373 (s)	373 (s)	
394 (m, p)		402 (s)	391 (s)	
			407 (w, sh)	
			434 (m)	
440 (vw)			440 (w, sh)	L (H ₂ O)
	452 (w)	450 (w)		
	459 (w)		459 (w)	ν (MoC) oder δ (MoCN)
465 (m)		468 (m)	467 (w, sh)	
473 (w, sh)			477 (vw)	L (H ₂ O)
		489 (m, br)		ν (MoC)
		512 (m)	508 (w)	
			520 (m)	δ (H ₂ O)
		1620 (vs)		ν_s (H ₂ O)
		3532 (s)		ν_a (H ₂ O)
		3605 (s)		

Tab. 1. Gerüst- und Kristallwasserschwingungen von Kaliumoktacyanomolybdat(IV). Die Intensitäten werden wie folgt abgekürzt: vs = sehr stark; s = stark; m = mittel; w = schwach; vw = sehr schwach. Ferner bedeuten sh = Schulter; br = breit; p = polarisiert; dp = depolarisiert. Alle Angaben in cm^{-1} .

²⁴ H. STAMMREICH, O. SALA u. E. KÖNIG, Vortrag anlässlich des 8th European Congr. Molecul. Spectroscopy, Kopenhagen 1965 sowie H. STAMMREICH u. O. SALA, Privatmitteilung.

²⁵ E. KÖNIG, Publikation in Vorbereitung.

²⁶ N. H. FURMAN u. C. O. MILLER, in *Inorganic Synthesis*, McGraw-Hill, New York 1950, Vol. 3, 160.

²⁷ G. BRAUER, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Enke, Stuttgart 1954, p. 1068.

²⁸ R. A. LAUDISE u. R. C. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 5288 [1955]; vgl. hierzu auch E. KÖNIG, *Inorg. Chem.* **2**, 1238 [1963].

²⁹ R. A. LAUDISE u. R. C. YOUNG, in *Inorganic Synthesis*, McGraw-Hill, New York 1960, Vol. 6, 149.

$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ (wäßrige Lösung) Raman nach ²⁴	IR	$\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (fest) IR	$\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8$ (fest) IR	Zuordnung
137 (s)				$\delta(\text{CWC})$
339 (m)				$\text{L}(\text{H}_2\text{O})$
	379 (w)	346 (m, br)	373 (s)	} $\nu'(\text{WC})$ oder $\delta(\text{WCN})$
		389 (s)	390 (vs)	
407 (m)		405 (s)		
		415 (w, sh)	418 (w)	
			436 (w)	
			450 (w)	} $\text{L}(\text{H}_2\text{O})$ $\nu'(\text{WC})$ $\delta(\text{H}_2\text{O})$ $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ $\nu_a(\text{H}_2\text{O})$
			465 (w, sh)	
482 (w)	475 (w)	468 (m)	474 (m)	
	486 (w)	486 (s)	485 (s)	
510 (w)		490 (m, vbr)		
		1620 (vs)		
		3530 (s)		
		3602 (s)		

Tab. 2. Gerüst- und Kristallwasserschwingungen von Kaliumoktacyanowolframat(IV). Abkürzungen wie in Tab. 1.

$[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ (wäßr. Lösung) Raman nach ¹	IR	$\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (fest) Raman nach ²⁴	IR	$\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$, anhydr. (fest) Raman nach ²⁴	IR
2135 (vvs, p)		2136,5 (vs)	2136 (w)	2141,5 (vs)	2142 (w, sh)
		2129,5 (s)	2129 (s)	2138,0 (w)	2138 (vs)
			2127 (w, sh)	2129,0 (s)	2129 (vs)
2121 (s, dp)	~ 2118 (vs, sh)	2125,5 (m)	2124 (vs)	2121,5 (m)	2123 (vs)
2114 (m, dp)		2116,0 (s)	2114 (vw)		2114 (s)
					2111 (s)
	2108 (vvs)	2106,0 (s)	2106 (m)	(nicht aufgelöst)	2107 (vvs)
		2103,5 (m)	2103 (vvs)		2103 (s)
			2082 (vw)		2080 (vw)
			2076 (vw)		2075 (vw, sh)
			2062 (w)		2065 (w)

Tab. 3. CN-Valenzschwingungen von Kaliumoktacyanomolybdat(IV). Abkürzungen wie in Tab. 1.

$[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ (wäßr. Lösung) Raman nach ²⁴	IR	$\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (fest) Raman nach ²⁴	IR	$\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8$, anhydr. (fest) Raman nach ²⁴	IR
2138 (vvs, p)		2138,5 (vs)	2138 (w)	2143,5 (vs)	2143 (w, sh)
		2130,5 (s)	2130 (s)	2137,5 (w)	2138 (vs)
			2127 (w, sh)	2128,0 (m)	2129 (s)
2119 (s, dp)	~ 2114 (vs, sh)	2125,5 (m)	2125 (vs)	2119,0 (vs)	2122 (vs)
2109 (m, dp)		2113,5 (s)	~ 2112 (vw)	2110,0 (m)	2111 (s)
				2106,5 (vs)	2107 (s)
	2104 (vvs)	2100,0 (s)	2102 (m)	2104,0 (w, sh)	2102 (vvs)
		2097,0 (m)	2097 (vvs)		2097 (s)
			2083 (vw)		~ 2080 (vw)
			2072 (vw)		~ 2072 (vw)
			2057 (w)		2062 (w)

Tab. 4. CN-Valenzschwingungen von Kaliumoktacyanowolframat(IV). Abkürzungen wie in Tab. 1.

CN-Valenzschwingungen für das $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Ion und für die Verbindungen $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sowie $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ in Abb. 1 dargestellt. Die Spektren der

entsprechenden Wolframverbindungen sind von völlig analogem Aussehen.

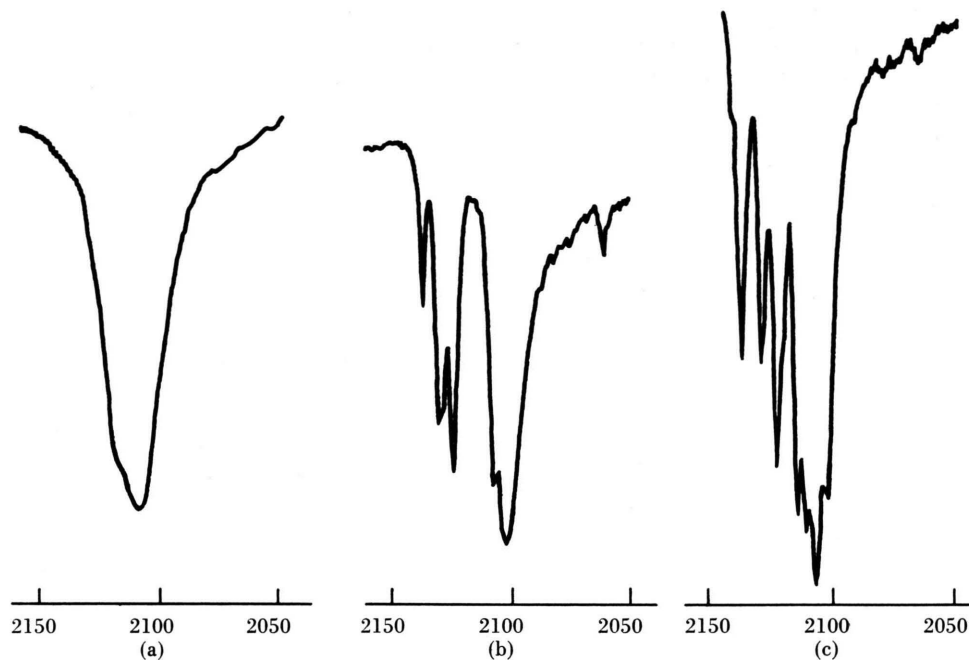


Abb. 1. Infrarotspektren im Bereich der CN-Valenzschwingungen ($\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$) von (a) $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ in wäßriger Lösung; (b) $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, fest; (c) $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$, fest.

Diskussion

Wir haben in Tab. 5 die irreduziblen Darstellungen, die Anzahl und die Aktivitäten der erwarteten Normalschwingungen für ein Komplexmolekül vom Typ $\text{M}(\text{CN})_8^{4-}$ unter der Voraussetzung der Symmetrie des archimedischen Antiprismas (D_{4d}) sowie der des Dodekaeders (D_{2d}) zusammengestellt. Demnach sollte das vollständige Schwingungsspektrum bei D_{4d} -Symmetrie 25, bei D_{2d} -Symmetrie dagegen 31 aktive Normalschwingungen enthalten. Weiterhin sind bei einem Molekül, das zur Punktgruppe D_{4d} gehört, keine Koinzidenzen zwischen raman- und

infrarotaktiven Normalschwingungen zu erwarten. Andererseits ist bei der Symmetrie D_{2d} zu fordern, daß *alle* im Infrarot aktiven Grundschwingungen auch im Raman-Spektrum auftreten, wobei zusätzlich die Rassen A_1 und B_1 *allein* im Raman-Effekt wirksam sind. Schließlich treten in der Punktgruppe C_s , die sich bei der Strukturanalyse von HOARD und NORDSIECK⁴ ergeben hat, nur die Rassen A' und A'' auf, die beide sowohl im Raman- wie im Infrarotspektrum zu aktiven Normalschwingungen führen.

Die für die betrachteten Komplexmoleküle in Frage kommenden Punktgruppen (D_{4d} , D_{2d} und C_s) unterscheiden sich demnach auffallend, sowohl im

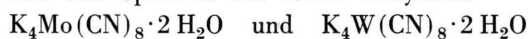
Aktivität	$\nu(\text{CN})$ $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{MC})$ $300-500 \text{ cm}^{-1}$	$\delta(\text{MCN})$ $300-500 \text{ cm}^{-1}$	$\delta(\text{CMC})$ $< 200 \text{ cm}^{-1}$	Gesamtzahl der Schwingungen
(1) Archimedisches Antiprisma (D_{4d})					
Raman, p	A_1	A_1	A_1	A_1	4
Raman, dp	$E_2 + E_3$	$E_2 + E_3$	$2 E_2 + 2 E_3$	$2 E_2 + E_3$	11
Infrarot	$B_2 + E_1$	$B_2 + E_1$	$B_2 + 2 E_1$	$B_2 + 2 E_1$	10
inaktiv	—	—	$A_2 + B_1$	B_1	3
(2) Dodekaeder (D_{2d})					
Raman, p	$2 A_1$	$2 A_1$	$2 A_1$	$2 A_1$	8
Raman, dp	$2 B_2 + 2 E$	$2 B_2 + 2 E$	$2 B_1 + 2 B_2 + 4 E$	$2 B_1 + 2 B_2 + 3 E$	23
Infrarot	$2 B_2 + 2 E$	$2 B_2 + 2 E$	$2 B_2 + 4 E$	$2 B_2 + 3 E$	
inaktiv	—	—	$2 A_2$	A_2	3

Tab. 5. Normalschwingungen und Auswahlregeln für ein Komplexion vom Typ $\text{M}(\text{CN})_8^{4-}$.

Hinblick auf die Anzahl der erwarteten Normalschwingungen, als auch was die Koinzidenzen zwischen raman- und infrarotaktiven Schwingungen und den Polarisationszustand der Raman-Banden betrifft. Ein vollständiges Schwingungsspektrum sollte daher eine Entscheidung zwischen den drei Molekülsymmetrien ermöglichen.

Betrachten wir zunächst die Gerüstschwingungen der beiden Oktacyanokomplexe. Im Unterschied zu den früheren Arbeiten^{1, 13} gestatten die vorliegenden Spektren (vgl. Tab. 1 und Tab. 2) zum ersten Male einen direkten Vergleich von Raman- und Infrarotspektren der *Lösungen*. Im Bereich von 300 bis 500 cm⁻¹ sollten (vgl. Tab. 5) bei der Symmetrie D_{4d} 8 ramanaktive Schwingungen (davon 2 polarisierte) sowie 5 infrarotaktive Schwingungen ohne Koinzidenzen auftreten. Bei D_{2d}-Symmetrie sind andererseits 16 ramanaktive (davon 4 polarisierte) sowie 10 infrarotaktive Schwingungen zu erwarten (10 Koinzidenzen). Beobachtet werden beim [Mo(CN)₈]⁴⁻-Ion im Raman-Spektrum 6 und im Infrarotspektrum 3 Banden, wobei die Koinzidenz bei 363 cm⁻¹ offenbar zufälliger Natur ist. Beim [W(CN)₈]⁴⁻-Ion werden 4 Banden im Raman- und 3 Banden im Infrarotspektrum beobachtet, Koinzidenzen treten nicht auf. Will man nicht die unwahrscheinliche Annahme machen, daß mehr als die Hälfte der aktiven Schwingungen der Beobachtung entgangen ist, so sprechen die Anzahl der Banden und das Fehlen von Koinzidenzen für D_{4d}-Symmetrie der beiden Ionen.

Aus den Spektren der festen Dihydrate



sowie der festen wasserfreien Verbindungen im Bereich von 300–500 cm⁻¹ (vgl. Tab. 1 und Tab. 2) können keine eindeutigen Schlußfolgerungen gezogen werden, da die Raman-Spektren in diesem Bereich fehlen. Die Anzahl der Infrarotbanden allein (5 bzw. 6 für die Dihydrate, 11 bzw. 8 für die wasserfreien Verbindungen) weist jedoch darauf hin, daß die Symmetrie niedriger als D_{4d} ist.

Der Vergleich zwischen der Anzahl der erwarteten und der beobachteten Schwingungsfrequenzen zeigt, daß die im Bereich von 300–500 cm⁻¹ erhaltenen Schwingungsspektren weit davon entfernt sind, vollständig zu sein. Dies ist nicht überraschend, da auch von anderen Cyanokomplexen der Übergangsmetalle bekannt ist, daß sowohl Valenz- wie Deformationsschwingungen der M–CN-Bindung vielfach von extrem schwacher Intensität sind.

Im Bereich der CN-Valenzschwingung stehen Raman- und Infrarotspektren für die Lösungen als auch für die festen Dihydrate und die wasserfreien Verbindungen zur Verfügung (vgl. Tab. 3 und Tab. 4). Dieser Teil der Schwingungsspektren sollte der Forderung nach Vollständigkeit wesentlich besser gerecht werden und damit für einen Vergleich mit den Ergebnissen einer gruppentheoretischen Analyse eher geeignet sein. Aus Tab. 5 kann man entnehmen, daß bei Annahme der Symmetrie D_{4d} in diesem Bereich 3 ramanaktive Schwingungen (davon eine polarisiert) sowie 2 infrarotaktive Schwingungen ohne Koinzidenzen erwartet werden. Demgegenüber sollten bei D_{2d}-Symmetrie 6 ramanaktive (davon 2 polarisierte) sowie 4 infrarotaktive Schwingungen auftreten, wobei die letzteren mit den 4 depolarisierten Raman-Schwingungen koinzidieren sollten. Schließlich sollte die Punktgruppe C_s mit 8 CN-Valenzschwingungen vollständige Koinzidenz des Raman- und Infrarotspektrums erwarten lassen.

Das Komplexion [Mo(CN)₈]⁴⁻ zeigt in wäßriger Lösung drei Raman-Banden bei 2135, 2121 und 2114 cm⁻¹, mit denen die zwei Infrarotbanden bei ~2118 und 2108 cm⁻¹ sicher nicht koinzidieren. Das Raman- und das Infrarotspektrum des [W(CN)₈]⁴⁻-Ions haben analoge Eigenschaften. Damit sind diese Spektren mit der Annahme einer antiprismatischen Struktur (D_{4d}) der Ionen M(CN)₈⁴⁻, M=Mo, W, in völliger Übereinstimmung. Die höchste Bande im Raman-Spektrum ist stark polarisiert und gehört demnach der Rasse A₁ an. Für die übrigen Banden schlagen wir die in Tab. 6 angegebenen Zuordnungen vor, die an Hand der Ausdrücke für die Symmetriekraftkonstanten^{15, 16} erhalten worden sind.

[M(CN) ₈] ⁴⁻ -Ionen (wäßr. Lösung)		
Mo $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	W $\bar{\nu}$, cm ⁻¹	Zuordnung
2135	2138	A ₁
2121	2119	E ₃
2118	2114	B ₂
2114	2109	E ₂
2108	2104	E ₁

Tab. 6. Zuordnungen im Bereich ~2100 cm⁻¹ bei der Symmetrie D_{4d}.

Die antiprismatische Struktur der Ionen [Mo(CN)₈]⁴⁻ und [W(CN)₈]⁴⁻ in Lösung läßt sich unabhängig davon durch eine Betrachtung der Einelektronenzustände innerhalb der unvollständig

gefüllten 4d- bzw. 5d-Schale stützen. McGARVEY³⁰ und HAYES³¹ haben kürzlich die paramagnetische Elektronenresonanz der Komplexionen $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ und $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ in eingefrorenen Gläsern bei 77 °K untersucht und Aufspaltungskonstanten der Hyperfeinstruktur $|B| > |A|$ erhalten, die sie nur mit einem $(d_{z^2})^1$ -Grundzustand in Einklang bringen konnten. Wegen der Reihenfolge der d-Elektronenzustände bei den Symmetrien D_{4d} und D_{2d} (vgl. Abb. 2) folgt daraus die antiprismatische Struktur dieser Ionen. Wir haben bei D_{2d} -Symmetrie die Energien der d-Zustände für alle sinnvollen Werte der Ligandenfeldparameter G_2 und G_4 berechnet^{22b}, wenn $G_n = \langle r^n \rangle / R^{n+1}$ bedeutet³². Es zeigt sich, daß

D_{4d}	D_{2d}
===== d_{xz}, d_{yz}	===== d_{xz}, d_{yz}
	===== d_{z^2}
===== $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	===== d_{xy}
----- d_{z^2}	----- $d_{x^2-y^2}$

Abb. 2. Reihenfolge der Elektronenzustände eines d-Elektrons bei den Symmetrien D_{4d} und D_{2d} .

der Zustand d_{z^2} stets weit oberhalb des tiefsten Zustandes $d_{x^2-y^2}$ gelegen ist. Wenn die Reduktion $[\text{M}(\text{CN})_8]^{3-} + e^- \rightarrow [\text{M}(\text{CN})_8]^{4-}$ ohne Strukturänderung abläuft, muß daher das $(4d)^2$ - bzw. $(5d)^2$ -System des $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ - bzw. $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Ions den Grundzustand $^1A_1[(d_{z^2})^2]$ besitzen, der nur bei der Symmetrie D_{4d} möglich ist.

Geht man von den wäßrigen Lösungen zu den Festkörpern über, so ändern sich Raman- wie Infrarotspektren in drastischer Weise. Das Raman-Spektrum des Dihydrats $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht aus 6 deutlich getrennten Banden, während das Infrarotspektrum 4 intensive Banden bei 2129, 2124, 2106 und 2103 cm^{-1} aufweist, die eindeutig mit Raman-Banden koinzidieren. Berücksichtigt man allein die starken Banden, so sind diese Tatsachen für eine dodekaedrische Struktur (D_{2d}) der Baugruppe $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$ im Dihydratkristall beweisend. Wir nehmen an, daß die zwei nicht koinzidierenden intensiven Banden, die im Raman-Spektrum bei 2136,5 und 2116,0 cm^{-1} auftreten, der Rasse A_1 angehören. Diese Normalschwingungen sind bei strenger

Gültigkeit der Symmetriegruppe D_{2d} allein raman-aktiv. Daß sie mit schwacher Intensität auch im Infrarotspektrum beobachtet werden, kann auf einen Einfluß der lokalen Gittersymmetrie zurückgeführt werden, die nach den Ergebnissen der Strukturanalyse⁴ der Punktgruppe C_s entspricht. Weitere Abweichungen von der Symmetrie D_{2d} im strengen Sinne werden durch die Schulter bei 2127 cm^{-1} und durch die Breite und Asymmetrie der Bande bei 2103 cm^{-1} im Infrarotspektrum angedeutet. Wir nehmen an, daß beides auf die Aufspaltung einer entarteten Normalschwingung hindeutet, und ordnen daher die Banden bei 2129 und 2103 cm^{-1} der Rasse E zu. Damit sollten die Banden bei 2124 und 2106 cm^{-1} der Rasse B_2 angehören. Wegen der strengen Analogie der Spektren von $\text{K}_4\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ können die obigen Zuordnungen auch auf dieses Molekül übertragen werden (vgl. Tab. 7). Die

$\text{K}_4\text{M}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (fest)		
Mo $\bar{\nu}$, cm^{-1}	W $\bar{\nu}$, cm^{-1}	Zuordnung
2136	2138	A_1
2129	2130	} E
2127	2127	
2124	2125	B_2
2114	2112	A_1
2106	2102	B_2
2103	2097	E

Tab. 7. Zuordnungen im Bereich $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ bei der Symmetrie D_{2d} .

Baugruppen $\text{M}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$, in den Kristallen der Dihydrate erreichen demnach in guter Näherung die Symmetrie D_{2d} . Gleichzeitig weisen die Spektren auf eine leichte Verzerrung in Richtung auf die Punktgruppe C_s hin, die durch die Lokalsymmetrie der speziellen Positionen der Metallatome in der Elementarzelle oder durch Packungseffekte im Kristall hervorgerufen sein kann. Diese Ergebnisse sind in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den neuesten Strukturuntersuchungen⁶.

Weitere auffallende Unterschiede, insbesondere der Intensitäten, können in den Raman- wie Infrarotspektren beobachtet werden, wenn man von den Dihydraten zu den wasserfreien Verbindungen übergeht (vgl. Abb. 1 sowie Tab. 3 und 4). Soweit Raman-Spektren gemessen werden konnten, koinzidieren alle Raman-Banden mit entsprechenden Banden

³⁰ B. R. McGARVEY, Inorg. Chem. **5**, 476 [1966].

³¹ R. G. HAYES, J. Chem. Phys. **44**, 2210 [1966].

³² H. HARTMANN u. E. KÖNIG, Z. Phys. Chem. Frankfurt **28**, 425 [1961].

im Infrarotspektrum. Die Infrarotspektren, die als vollständig angesehen werden, zeigen zugleich, daß 8 getrennte CN-Valenzschwingungen auftreten, von denen 7 starken Banden und nur eine einer Bande schwacher Intensität entspricht. Dabei weisen im Infrarotspektrum von $K_4Mo(CN)_8$ nunmehr die Banden bei 2138 und 2114 cm^{-1} , die beim Dihydrat Normalschwingungen der Rasse A_1 entsprechen, starke Intensität auf. Da Schwingungen der Rasse A_1 in den Punktgruppen D_{4d} und D_{2d} infrarot-inaktiv sind, muß angenommen werden, daß hier die Symmetrie C_8 , zumindest jedoch eine sehr niedrige Symmetrie, vorliegt. Die völlige Äquivalenz der Spektren von $K_4W(CN)_8$ erlaubt die gleichen Schlußfolgerungen auch für diese Verbindung.

Schlußfolgerungen

Wir haben eindeutig gezeigt, daß den komplexen Ionen $[Mo(CN)_8]^{4-}$ und $[W(CN)_8]^{4-}$ in wäßriger Lösung die hochsymmetrische Struktur eines archimedischen Antiprismas zukommt. Die Molekülstruktur D_{4d} hat eine völlige Äquivalenz der acht Metall-Ligand-Bindungen zur Folge. Diese Äquivalenz ist in Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung, die keine gegenteiligen Hinweise enthält.

In den Kristallen der Dihydrate $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ und $K_4W(CN)_8 \cdot 2H_2O$ erreichen die Baugruppen $M(CN)_8^{4-}$, $M=Mo, W$, die ideale dodekaedrische Anordnung der Punktgruppe D_{2d} fast vollkommen.

Die beobachteten geringen Abweichungen werden möglicherweise durch Packungseffekte im Gitter hervorgerufen.

In den Kristallen der Verbindungen $K_4Mo(CN)_8$ und $K_4W(CN)_8$ zeigen Raman- und Infrarotspektren deutliche Abweichungen von den höher symmetrischen Anordnungen der Punktgruppen D_{4d} und D_{2d} an. Die Baugruppen $M(CN)_8^{4-}$, $M=Mo, W$, besitzen hier mit hoher Wahrscheinlichkeit annähernd die Molekülsymmetrie C_8 .

Die Änderung der Molekülsymmetrie der Ionen $[Mo(CN)_8]^{4-}$ und $[W(CN)_8]^{4-}$ von dodekaedrischer Anordnung der Liganden im Dihydratkristall zur antiprismatischen Anordnung in Lösung zeigt, daß die für diesen Prozeß erforderliche Energie nicht allzu hoch sein kann. Diese Annahme wurde bereits früher, ausgehend von elektrostatischen Betrachtungen an einem Modell starrer Kugeln, geäußert³³.

Die Behauptung^{17, 17a, 34}, schwingungsspektroskopische Untersuchungen würden im vorliegenden Fall keine Entscheidung zwischen den fraglichen Molekülsymmetrien gestatten, besteht zu Unrecht.

Anerkennungen. Der Autor verdankt diese Arbeit einer Anregung von Prof. H. STAMMREICH, São Paulo, dem er an dieser Stelle für zahlreiche Diskussionen sowie die Mitteilung seiner Ergebnisse danken möchte. Zugleich wird die Ausführung einiger Messungen an wäßrigen Lösungen durch Dr. L. L. JONES, Los Alamos, N. M., U.S.A., dankend anerkannt.

³³ J. L. HOARD u. J. V. SILVERTON, Inorg. Chem. **2**, 235 [1963].

³⁴ P. C. H. MITCHELL, Coord. Chem. Rev. **1**, 315 [1966].