

# 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 ( $300\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ ) 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  $2100\text{ cm}^{-1}$  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,  $\text{D}_{4d}$ . In the dihydrate crystals, the groups  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$  and  $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$  approach the full  $\text{D}_{2d}$  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  $\text{C}_8$ . Reasonable assignments for all normal frequencies in the  $2100\text{ cm}^{-1}$  region are proposed, both in  $\text{D}_{4d}$  and  $\text{D}_{2d}$  symmetry.

Für die räumliche Verteilung von acht einzähnigen, einfachen und identischen Liganden um ein Zentralion sind fünf verschiedene geometrische Anordnungen diskutiert worden<sup>1,2</sup>: (i) der Würfel (Symmetriegruppe  $\text{O}_h$ ); (ii) das archimedische Antiprisma ( $\text{D}_{4d}$ ); (iii) ein von Dreiecksflächen begrenztes Dodekaeder ( $\text{D}_{2d}$ ); (iv) ein Undekaeder ( $\text{C}_{2v}$ ) und (v) ein Nonaeder ( $\text{D}_{3h}$ ), 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  $\text{TaF}_8^{3-}$ -Ion realisiert, das im Kristall des  $\text{Na}_3\text{TaF}_8$  vorkommt<sup>3</sup>. Die Anordnung eines von Dreiecksflächen begrenzten Dodekaeders wird nach HOARD und NORDSIECK<sup>4</sup> 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 erreicht<sup>5</sup>.

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

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

$\text{Mo}-\text{C}_A 2,152 \pm 0,009\text{ \AA}$ ;  $\text{Mo}-\text{C}_B 2,160 \pm 0,009\text{ \AA}$ ;  $\text{C}_A-\text{N}_A 1,198 \pm 0,011\text{ \AA}$ ;  $\text{C}_B-\text{N}_B 1,137 \pm 0,012\text{ \AA}$  gefunden. Damit kann die Symmetrie  $\text{D}_{2d}$  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 sind<sup>7</sup>, kann für die Baugruppe  $\text{W}(\text{CN})_8^{4-}$  im Dihydrat ebenfalls die Symmetrie  $\text{D}_{2d}$  angenommen werden.

\* Teilweise vorgetragen (zusammen mit den Ergebnissen entsprechender Untersuchungen der Raman-Spektren) am 8th European Congr. Molecul. Spectroscopy, Kopenhagen 1965, vgl. Zitat<sup>24</sup>.

<sup>1</sup> H. STAMMREICH u. O. SALA, Z. Elektrochem. **64**, 741 [1960].

<sup>2</sup> Vgl. die in<sup>1</sup> zitierte Literatur.

<sup>3</sup> J. L. HOARD, W. J. MARTIN, M. E. SMITH u. J. F. WHITNEY,

J. Am. Chem. Soc. **76**, 3820 [1954].

<sup>4</sup> J. L. HOARD u. H. H. NORDSIECK, J. Am. Chem. Soc. **61**,

2853 [1939].

<sup>5</sup> Weitere Beispiele für beide Strukturtypen sind von Komplexen mit zweizähnigen 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].

<sup>6</sup> 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.

<sup>7</sup> 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 SALA<sup>1</sup> 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 Infrarotspektren<sup>8-10</sup> sind sämtlich am kristallinen  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  erhalten worden<sup>11, 12</sup> und wären daher nur dann zu einem Vergleich mit den Raman-Spektren geeignet, wenn von vornherein feststünde, daß die Symmetrie des Ions in Lösung und im festen Dihydrat gleich ist. Diese Annahme führte die obigen Autoren<sup>13</sup> 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 Dodekaeders<sup>14</sup> als auch für die eines Antiprismas<sup>15</sup> durchgeführt. Eine eindeutige Zuordnung konnte aber wegen der Unvollständigkeit der Schwingungsspektren in keinem der beiden Fälle vorgenommen werden<sup>14, 16</sup>. Schließlich zeigten KETTLE und PARISH<sup>17</sup>, 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 Autoren<sup>17</sup> 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<sup>17a</sup>.

Die Untersuchung der Elektronenspektren erwies sich als ähnlich unfruchtbart. Die erste Interpretation der Absorptionsspektren der Ionen  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  und  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$  in Lösung erfolgte durch KÖNIG<sup>18</sup> auf der Grundlage der  $D_{4d}$ -Symmetrie<sup>19</sup>. 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 ADAMSON<sup>20</sup>, daß man die gleichen experimentellen Daten interpretieren kann, wenn man von der Symmetrie  $C_s$  der ursprünglichen Strukturanalyse<sup>4</sup> ausgeht. Eine weitere Untersuchung der Elektronenspektren von Oktacyanokomplexen wurde unter Annahme der Symmetrie  $D_{2d}$  von GOLDING und CARRINGTON<sup>21</sup> veröffentlicht. Die Bandenzuordnungen dieser Autoren beruhen jedoch auf fehlerhaften Rechnungen und müssen sehr wahrscheinlich als unrichtig angesehen werden<sup>22</sup>. Schließlich haben JAKOB et al.<sup>23</sup> die Interpretation von KÖNIG<sup>18</sup> 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-

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

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

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

<sup>11</sup> 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) Zitat<sup>10</sup>.

<sup>12</sup> BONINO und FABBRI<sup>8</sup> 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  $2112 \text{ cm}^{-1}$ . Diesem Befund ist jedoch zunächst keine Bedeutung beigegeben worden.

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

<sup>14</sup> O. SALVETTI, Ann. Chim. Roma **48**, 1293 [1958].

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

<sup>16</sup> H. F. WASGESTIAN, Diplomarbeit, Frankfurt a. M. 1962.

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

<sup>17a</sup> R. V. PARISH, Spectrochim. Acta **22**, 1191 [1966].

<sup>18</sup> E. KÖNIG, Theoret. Chim. Acta **1**, 23 [1962].

<sup>19</sup> 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 beobachtet<sup>18</sup>. 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.

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

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

<sup>22</sup> (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.

<sup>23</sup> W. JAKOB, A. SAMOTUS, Z. STASICKA u. A. GOLEBIOWSKI, Z. Naturforsch. **21b**, 819 [1966].

REICH und SALA<sup>24</sup> 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<sup>1, 24</sup> erhaltenen Raman-Spektren ermöglicht eindeutige Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie der erhaltenen Komplexe. 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 publizieren<sup>25</sup>.

## Experimentelles

**Präparationen.** — Kaliummoktacyanomolybdat(IV)-dihydrat wurde nach FURMAN und MILLER<sup>26</sup> 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%. Kaliummoktacyanowolframat(IV)-dihydrat wurde nach BRAUER<sup>27</sup> dargestellt. Das erforderliche Trikalium-enneachlorodiwolframat(III) wurde durch Reduktion von Kaliumwolframat(VI) mit metallischem Zinn in stark HCl-saurer Lösung erhalten<sup>28, 29</sup>. 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-Daten<sup>24</sup> in den Tab. 1 bis 4 zusammengestellt. Zur Veranschaulichung ist der Bereich der

[ $\text{Mo}(\text{CN})_8$ ] <sup>4-</sup> (wässrige Lösung)	K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub> ·2H <sub>2</sub> O (fest)	K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub> (fest)	Zuordnung
Raman nach <sup>1</sup>	IR	IR	
156 (s, br)			$\delta(\text{CMoC})$
327 (m)			
363 (w)	363 (w)	361 (vs)	
		373 (s)	
394 (m, p)		402 (s)	$\nu(\text{MoC})$ oder $\delta(\text{MoCN})$
440 (vw)		450 (w)	L (H <sub>2</sub> O)
452 (w)			
459 (w)			
465 (m)		468 (m)	$\nu(\text{MoC})$ oder $\delta(\text{MoCN})$
473 (w, sh)			
		489 (m, br)	L (H <sub>2</sub> O)
		512 (m)	
		508 (w)	$\nu(\text{MoC})$
		520 (m)	
			$\delta(\text{H}_2\text{O})$
		1620 (vs)	$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$
		3532 (s)	
		3605 (s)	$\nu_a(\text{H}_2\text{O})$

Tab. 1. Gerüst- und Kristallwasserschwingungen von Kaliummoktacyanomolybdat(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  $\text{cm}^{-1}$ .

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

<sup>25</sup> E. KÖNIG, Publikation in Vorbereitung.

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

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

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

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

[W(CN) <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup> (wässrige Lösung)	K <sub>4</sub> W(CN) <sub>8</sub> ·2 H <sub>2</sub> O (fest)	K <sub>4</sub> W(CN) <sub>8</sub> (fest)	Zuordnung
Raman nach <sup>24</sup>	IR	IR	
137 (s) 339 (m)			$\delta$ (CWC)
	346 (m, br)		
	379 (w)	373 (s)	L(H <sub>2</sub> O)
		389 (s)	
407 (m)	405 (s)	390 (vs)	
	415 (w, sh)	418 (w)	$\nu$ (WC) oder
		436 (w)	$\delta$ (WCN)
		450 (w)	
		465 (w, sh)	
482 (w)	475 (w)	468 (m)	
	486 (w)	486 (s)	L(H <sub>2</sub> O)
510 (w)		490 (m, vbr)	$\nu$ (WC)
		1620 (vs)	$\delta$ (H <sub>2</sub> O)
		3530 (s)	$\nu_s$ (H <sub>2</sub> O)
		3602 (s)	$\nu_a$ (H <sub>2</sub> O)

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

[Mo(CN) <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup> (wäbr. Lösung)	K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub> ·2 H <sub>2</sub> O (fest)	K <sub>4</sub> Mo(CN) <sub>8</sub> , anhyd. (fest)		
Raman nach <sup>1</sup>	Raman nach <sup>24</sup>	Raman nach <sup>24</sup>	IR	
2135 (vvs, p)	2136,5 (vs) 2129,5 (s)	2136 (w) 2129 (s) 2127 (w, sh)	2141,5 (vs) 2138,0 (w) 2129,0 (s)	2142 (w, sh) 2138 (vs) 2129 (vs)
2121 (s, dp)	2125,5 (m) ~ 2118 (vs, sh)	2124 (vs) 2116,0 (s)	2121,5 (m)	2123 (vs) 2114 (s) 2111 (s)
2114 (m, dp)	2108 (vvs) 2106,0 (s) 2103,5 (m)	2106 (m) 2103 (vvs) 2082 (vw) 2076 (vw) 2062 (w)	(nicht aufgelöst)	2107 (vvs) 2103 (s) 2080 (vw) 2075 (vw, sh) 2065 (w)

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

[W(CN) <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup> (wäbr. Lösung)	K <sub>4</sub> W(CN) <sub>8</sub> ·2 H <sub>2</sub> O (fest)	K <sub>4</sub> W(CN) <sub>8</sub> , anhyd. (fest)		
Raman nach <sup>24</sup>	Raman nach <sup>24</sup>	Raman nach <sup>24</sup>	IR	
2138 (vvs, p)	2138,5 (vs) 2130,5 (s)	2138 (w) 2130 (s) 2127 (w, sh)	2143,5 (vs) 2137,5 (w) 2128,0 (m)	2143 (w, sh) 2138 (vs) 2129 (s)
2119 (s, dp)	2125,5 (m) ~ 2114 (vs, sh)	2125 (vs) ~ 2112 (vw)	2119,0 (vs) 2110,0 (m)	2122 (vs) 2111 (s)
2109 (m, dp)	2104 (vvs) 2100,0 (s) 2097,0 (m)	2102 (m) 2097 (vvs) 2083 (vw) 2072 (vw) 2057 (w)	2106,5 (vs) 2104,0 (w, sh)	2107 (s) 2097 (s) ~ 2080 (vw) ~ 2072 (vw) 2062 (w)

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

CN-Valenzschwingungen für das [Mo(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>-Ion und für die Verbindungen K<sub>4</sub>Mo(CN)<sub>8</sub>·2 H<sub>2</sub>O sowie K<sub>4</sub>Mo(CN)<sub>8</sub> in Abb. 1 dargestellt. Die Spektren der

entsprechenden Wolframverbindungen sind von völ-

lig analogem Aussehen.

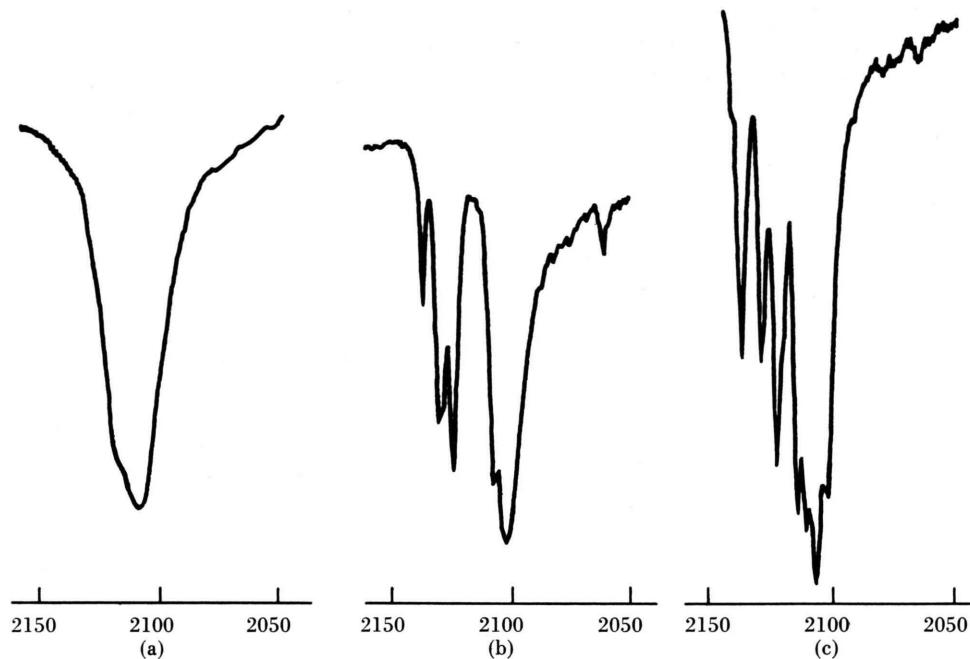


Abb. 1. Infrarotspektren im Bereich der CN-Valenzschwingungen ( $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$ ) von (a)  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$  in wäßriger Lösung; (b)  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , fest; (c)  $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$ , fest.

## 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 NORDSIECK<sup>4</sup> 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

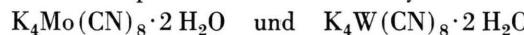
Aktivität	$\nu(\text{CN})$ $\sim 2100 \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{MC})$ $300-500 \text{ cm}^{-1}$	$\delta(\text{MCN})$ $300-500 \text{ cm}^{-1}$	$\delta(\text{CMC})$ $< 200 \text{ cm}^{-1}$	Gesamtzahl der Schwingungen
(1) Archimedisches Antiprisma ( $D_{4d}$ )					
Raman, p	$A_1$	$A_1$	$A_1$	$A_1$	4
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<sup>1, 13</sup> 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<sup>-1</sup> sollten (vgl. Tab. 5) bei der Symmetrie D<sub>4d</sub> 8 ramanaktive Schwingungen (davon 2 polarisierte) sowie 5 infrarotaktive Schwingungen ohne Koinzidenzen auftreten. Bei D<sub>2d</sub>-Symmetrie sind andererseits 16 ramanaktive (davon 4 polarisierte) sowie 10 infrarotaktive Schwingungen zu erwarten (10 Koinzidenzen). Beobachtet werden beim [Mo(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>-Ion im Raman-Spektrum 6 und im Infrarotspektrum 3 Banden, wobei die Koinzidenz bei 363 cm<sup>-1</sup> offenbar zufälliger Natur ist. Beim [W(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup>-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<sub>4d</sub>-Symmetrie der beiden Ionen.

Aus den Spektren der festen Dihydrate



sowie der festen wasserfreien Verbindungen im Bereich von 300 – 500 cm<sup>-1</sup> (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<sub>4d</sub> ist.

Der Vergleich zwischen der Anzahl der erwarteten und der beobachteten Schwingungsfrequenzen zeigt, daß die im Bereich von 300 – 500 cm<sup>-1</sup> 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<sub>4d</sub> in diesem Bereich 3 ramanaktive Schwingungen (davon eine polarisiert) sowie 2 infrarotaktive Schwingungen ohne Koinzidenzen erwartet werden. Demgegenüber sollten bei D<sub>2d</sub>-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<sub>s</sub> mit 8 CN-Valenzschwingungen vollständige Koinzidenz des Raman- und Infrarotspektrums erwarten lassen.

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

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

Tab. 6. Zuordnungen im Bereich ~ 2100 cm<sup>-1</sup> bei der Symmetrie D<sub>4d</sub>.

Die antiprismatische Struktur der Ionen [Mo(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> und [W(CN)<sub>8</sub>]<sup>4-</sup> in Lösung läßt sich unabhängig davon durch eine Betrachtung der Einelektronenzustände innerhalb der unvollständig

gefüllten 4d- bzw. 5d-Schale stützen. McGARVEY<sup>30</sup> und HAYES<sup>31</sup> 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<sup>22b</sup>, wenn  $G_n = \langle r^n \rangle / R^{n+1}$  bedeutet<sup>32</sup>. Es zeigt sich, daß

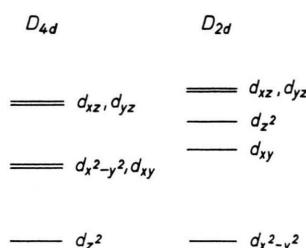


Abb. 2. Reihenfolge der Elektronenzustände eines d-Elektrons bei den Symmetrien  $D_{4d}$  und  $D_{2d}$ .

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)<sup>2</sup>- bzw. (5d)<sup>2</sup>-System des  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$ - bzw.  $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$ -Ions den Grundzustand  ${}^1\text{A}_1$  [ $(d_{z^2})^2$ ] 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  $2103\text{ cm}^{-1}$  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  $2116,0\text{ cm}^{-1}$  auftreten, der Rasse  $A_1$  angehören. Diese Normalschwingungen sind bei strenger

Gültigkeit der Symmetriegruppe  $D_{2d}$  allein ramanaktiv. Daß sie mit schwacher Intensität auch im Infrarotspektrum beobachtet werden, kann auf einen Einfluß der lokalen Gittersymmetrie zurückgeführt werden, die nach den Ergebnissen der Strukturanalyse<sup>4</sup> der Punktgruppe  $C_s$  entspricht. Weitere Abweichungen von der Symmetrie  $D_{2d}$  im strengen Sinne werden durch die Schulter bei  $2127\text{ cm}^{-1}$  und durch die Breite und Asymmetrie der Bande bei  $2103\text{ cm}^{-1}$  im Infrarotspektrum angedeutet. Wir nehmen an, daß beides auf die Aufspaltung einer entarteten Normalschwingung hindeutet, und ordnen daher die Banden bei  $2129$  und  $2103\text{ cm}^{-1}$  der Rasse  $E$  zu. Damit sollten die Banden bei  $2124$  und  $2106\text{ cm}^{-1}$  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 $\bar{\nu}, \text{ cm}^{-1}$	W $\bar{\nu}, \text{ cm}^{-1}$	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 Strukturuntersuchungen<sup>6</sup>.

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

<sup>30</sup> B. R. McGARVEY, Inorg. Chem. 5, 476 [1966].

<sup>31</sup> R. G. HAYES, J. Chem. Phys. 44, 2210 [1966].

<sup>32</sup> 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  $2114\text{ cm}^{-1}$ , 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  $C_s$ , 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.

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

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  $C_s$ .

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, geäußert<sup>33</sup>.

Die Behauptung<sup>17, 17a, 34</sup>, schwungsspektroskopische 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.

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