

Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Hexacyano-Komplexe des Mangan(I), Technetium(I) und Rhenium(I)

W. KRASSER

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

E. W. BOHRES und K. SCHWOCHAU

Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. 27 a, 1193—1196 [1972]; eingegangen am 23. Mai 1972)

Vibrational Spectra and Force Constants of the Hexacyano Complexes of Mangan(I), Technetium(I) and Rhenium(I)

The infrared and Raman spectra of the complex salts $K_5[Mn(CN)_6]$, $K_5[Tc(CN)_6]$ and $K_5[Re(CN)_6]$ have been recorded in the range from 4000 to 40 cm^{-1} . All expected fundamental vibrations have been observed and could be assigned to the irreducible representations of the symmetry point group O_h . The calculation of the force constants is based on the concept of the generalized valence force field. The low CN-valence force constants indicate the relatively strong π -bonding character of the metal carbon bond, which is especially pronounced for $K_5[Tc(CN)_6]$.

Die Hexacyano-Komplexe des Mangan¹, Technetium² und Rhenium³ mit der extrem niedrigen Oxidationsstufe +1 und der Elektronenkonfiguration d_e^6 sind schwingungsspektroskopisch im Hinblick auf Bindungsstärke und π -Bindungscharakter von besonderem Interesse. Auf Grund der Zahl der d-Elektronen und der bemerkenswert niedrigen Frequenzen der CN-Valenzschwingungen sollten erhebliche π -Bindungsanteile erwartet werden⁴. Kraftkonstantenbestimmungen an den isostrukturellen² Kaliumsalzen erschienen daher aufschlußreich. Im Vergleich zu den bereits beschriebenen Schwingungsspektren und Kraftkonstanten der Hexahalogeno-Komplexe des Technetium(IV) und Rhenium(IV)^{5, 6} war festzustellen, ob auch die Valenzkraftkonstanten der Metall-Kohlenstoff-Bindung mit wachsender effektiver Kernladung der Zentralatome zunimmt und insbesondere für $K_5[Tc(CN)_6]$ kleiner als für $K_5[Re(CN)_6]$ ist.

Experimentelles

Die Kaliumsalze der Hexacyano-Komplexe des Mn(I), Tc(I) und Re(I) wurden wie bereits beschrieben² dargestellt. Sie enthalten nach eigenen Untersuchungen kein Kristallwasser und kristallisieren kubisch flächenzentriert. Ihre Farbe vertieft sich vom weißen $K_5[Mn(CN)_6]$ über das hellolivgrüne $K_5[^{99}\text{Tc}(CN)_6]$ zum dunkelgrünen $K_5[Re(CN)_6]$.

Sonderdruckanforderungen an Dr. W. KRASSER, Zentrallabor für Chem. Analyse der KFA Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 200 cm^{-1} nach Einbettung der Komplexsalze in Calciumjodid-Preßlingen mit dem Perkin-Elmer-Spektrometer 225 aufgenommen, im längerwelligen IR von 200 bis 40 cm^{-1} mit dem Fourier-Spektralphotometer FS 720 A der Fa. Beckman Instruments. Zur Messung unterhalb von 200 cm^{-1} wurden etwa 5 mg der Proben mit 250 mg umgefällttem Polyäthylen verrieben und unter einem Druck von ca. 10 t/cm^2 in Tabletten gepreßt. Die Darstellung und Vorbereitung der oxidablen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasserstoff in einer Glovebox mit kontrollierter Argonatmosphäre.

Die Raman-Spektren wurden mit einem im Zentrallabor für Chemische Analyse der KFA entwickelten und gebauten Spektrometer vermessen⁷, das mit einem 1 m-Jarrell-Ash-Doppelmonochromator ausgerüstet ist. Anregungsquelle war ein 2 W-Argon-Laser mit den Wellenlängen 4880 Å und 5145 Å. Um eine Zersetzung der Proben zu vermeiden, mußte die zur Anregung verwendete Leistung auf 0,2 Watt herabgesetzt werden. Zur Aufnahme der Raman-Spektren wurden die Proben in dünnwandige Quarzkapillaren von 1 mm Durchmesser eingeschmolzen, um sie vor Oxidation zu schützen. Der Laserstrahl wurde auf die Quarzkapillaren fokussiert.

Normalkoordinatenanalyse

Für die Symmetriepunktgruppe O_h der Cyano-komplexe ergeben sich die irreduziblen Darstellungen

$$\Gamma_{\text{Schwingung}} = 2A_{1g} + 2E_g + F_{1g} + 2F_{2g} + 4F_{1u} + 2F_{2u}.$$

Infrarotaktiv sind die der Symmetrieklasse F_{1u} zugehörigen Schwingungen $\nu(\text{CN})$, $\delta(\text{MeCN})$, $\nu(\text{MeC})$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) geplant, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

und $\delta(\text{CMeC})$. Die Schwingungen der Symmetrieklasse A_{1g} , E_g und F_{2g} sind Raman-aktiv. Mit A_{1g} und E_g sind jeweils die Valenzschwingungen $\nu(\text{CN})$ und $\nu(\text{MeC})$ verbunden, mit F_{2g} die Deformationsschwingungen $\delta(\text{MeCN})$ und $\delta(\text{CMeC})$. Die Grundschwingungen der Symmetrieklasse F_{1u} mit $\delta(\text{MeCN})$

$$\begin{aligned} G^{(A_{1g})} &= \begin{pmatrix} \mu_C; & -\mu_C \\ & \mu_C + \mu_N \end{pmatrix} \\ G^{(E_g)} &= \begin{pmatrix} \mu_C; & -\mu_C \\ & \mu_C + \mu_N \end{pmatrix} \\ G^{(F_{1u})} &= \begin{pmatrix} 2\mu_{\text{Me}} + \mu_C; & -\mu_C; & -4\mu_{\text{Me}}\varrho_1; & -\sqrt{8}\mu_{\text{Me}}\varrho_1 \\ & \mu_C + \mu_N; & 0; & 0 \\ & & 8\mu_{\text{Me}}\varrho_1^2 + 2\mu_C\varrho_1^2; & \sqrt{2}[4\mu_{\text{Me}}\varrho_1^2 + \mu_B(\varrho_1^2 + \varrho_1\varrho_2)] \\ & & & \mu_C(\varrho_1 + \varrho_2)^2 + \mu_N\varrho_2^2 + 4\mu_{\text{Me}}\varrho_1^2 \end{pmatrix} \\ G^{(F_{1g})} &= \mu_C(\varrho_1 + \varrho_2)^2 + \mu_N\varrho_2^2, \\ G^{(F_{2g})} &= \begin{pmatrix} 4\mu_C\varrho_1^2; & -2\mu_C(\varrho_1^2 + \varrho_1\varrho_2) \\ & \mu_C(\varrho_1 + \varrho_2)^2 + \mu_N\varrho_2^2 \end{pmatrix} \\ G^{(F_{2u})} &= \begin{pmatrix} 2\mu_C\varrho_1^2; & -\sqrt{2}\mu_C(\varrho_1\varrho_2 + \varrho_1^2) \\ & \mu_C(\varrho_1 + \varrho_2)^2 + \mu_N\varrho_2^2 \end{pmatrix} \\ \varrho_1 &= 1/r_{\text{MeC}}; \quad \varrho_2 = 1/r_{\text{CN}}. \end{aligned}$$

Spektren

Sämtliche infrarot- und Raman-aktiven Schwingungen des $K_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ und $K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ konnten beobachtet werden. Die Frequenzen und ihre Zuordnungen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die Frequenzen der CN-Valenzschwingungen der Symmetrieklasse F_{1u} sind mit weniger als 2000 cm^{-1} bemerkenswert niedrig, die der Me-C-Valenzschwingung dagegen vergleichsweise hoch. Eine eindeutige Regelmäßigkeit in Bandenlage oder Intensität in Abhängigkeit vom Zentralatom ist nicht festzustellen. Im IR-Spektrum besteht für die Schwingungs-

und F_{2u} mit $\delta(\text{MeCN})$ und $\delta(\text{CMeC})$ sind Raman- und infrarotverboten.

Die in der Literatur⁸⁻¹⁰ angegebenen G -Matrizen weichen in den Vorzeichen der Matrixelemente teilweise voneinander ab. Die verwendeten Matrizen sind deshalb noch einmal zusammengestellt:

intensitäten etwa die Reihenfolge

$$\nu(\text{CN}) > \delta(\text{MeCN}) > \delta(\text{CMeC}) > \nu(\text{MeC}).$$

Die Raman-Linien (Abb. 1) waren durchweg ziemlich intensitätsschwach, da die Substanzen bei der Präparation nur feinkristallin anfallen und sich bei höheren Lichtintensitäten des Lasers zersetzen. Neben der CN-Valenzschwingung der Symmetrieklasse A_{1g} erschien noch die totalsymmetrische MeC-Valenzschwingung relativ intensiv, so daß für die MeC-Bindung ein ausgeprägter kovalenter Bindungscharakter vorliegen sollte. Die Frequenzen der MeCN-Deformationsschwingung der Klasse F_{2g} sind in Tab. 1 mit einem Fragezeichen versehen, da sie sich nur wenig vom Untergrund abhoben. Kombina-

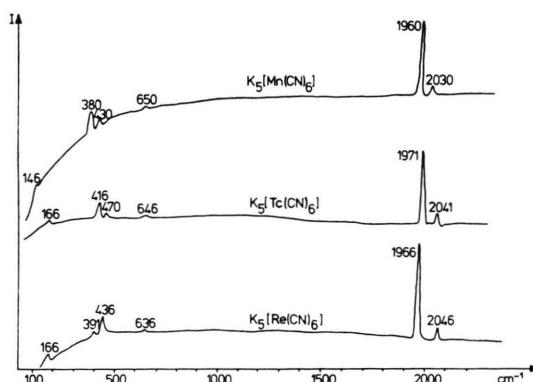


Abb. 1. Raman-Spektren der Hexacyanide des Mn(I), Tc(I), Re(I).

Tab. 1. Zuordnung der Schwingungsfrequenzen der Hexacyano-Komplexe.

	$K_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ [cm $^{-1}$]	$K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ [cm $^{-1}$]	$K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ [cm $^{-1}$]
A_{1g}	$\nu(\text{CN})$	1960	1971
	$\nu(\text{MeC})$	380	416
E_g	$\nu(\text{CN})$	2030	2041
	$\nu(\text{MeC})$	430	470
F_{2g}	$\delta(\text{MeCN})$	650?	646?
	$\delta(\text{CMeC})$	146	166
	$\nu(\text{CN})$	1934	1949
F_{1u}	$\delta(\text{MeCN})$	605	568
	$\nu(\text{MeC})$	452	463
	$\delta(\text{CMeC})$	190	174

tionsbanden konnten weder im IR- noch im Raman-Spektrum beobachtet werden.

Kraftkonstanten

Die Kraftkonstanten wurden auf der Basis des Valenzkraftfeldes nach dem Kopplungsstufenverfahren von FADINI¹¹ mit den Matrizen der irreduziblen Darstellungen A_{1g} , E_g , F_{2g} und F_{1u} berechnet. Da genügend Daten zur Verfügung standen, konnten die Strettschwingungskraftkonstanten sowie die entsprechenden Wechselwirkungskraftkonstanten einzeln ermittelt werden. Die Deformationskraftkonstanten, die allein aus F_{2g} und F_{1u} bestimmt werden können, ließen sich dagegen nur in Linearkombinationen berechnen. Eine Berechnung der Frequenzen der Raman- und infrarotaktiven Schwingungen der Symmetrieklasse F_{1g} und F_{2u} war mit den vorhandenen Daten nicht möglich.

Atomabstände der Cyano-Komplexe des einwertigen Mangans, Technetiums und Rheniums sind nicht bekannt. Aus den wenigen Angaben über Atomabstände¹² anderer Cyano-Komplexe wurde der Mn(I) – C-Abstand zu 2,2 Å geschätzt und unter Berücksichtigung der Gitterkonstanten² des $K_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ und $K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ im kubisch flächenzentrierten Gitter ein Tc(I) – C-Abstand und ein Re(I) – C-Abstand von 2,3 Å angenommen. Für C – N – wurde ein Atomabstand von 1,2 Å eingesetzt; er variiert bei Cyano-Komplexen in Abhängigkeit von Zentralatom, Oxidationszustand oder Koordinationszahl nur geringfügig. Die berechneten Kraftkonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Diskussion

Von den in Tab. 2 angeführten Kraftkonstanten sind insbesondere die Valenzkraftkonstanten f_r der Zentralatom-Kohlenstoff-Bindung von Interesse. Wegen der niedrigen Oxidationsstufe der Zentralatome ist f_r relativ klein¹³. Der niedrigste Betrag von 1,21 mdyn·Å⁻¹ ergibt sich erwartungsgemäß für $K_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$; Mangan hat die kleinste effektive Kernladung und Ligandenfeldstärke. Im Gegensatz zu den bei den Hexahalogeno-Komplexen des Technetium(IV) und Rhenium(IV) beobachteten Reihenfolge der Valenzkraftkonstanten^{5,6} ist jedoch f_r für $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ mit 1,86 mdyn·Å⁻¹ über 10% größer als für $K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$. Es ist deshalb anzunehmen,

dass der für die d_e^6 -Konfiguration zu erwartende π -Bindungscharakter der Metall-Kohlenstoff-

Tab. 2. Kraftkonstanten des $K_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ und $K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$, berechnet auf der Basis des allgemeinen Valenzkraftfeldes. $f_r \equiv \text{MeC-Valenzkraftkonstante}$; $f_r^1, f_r^2 \equiv$ Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen MeC-Schwingungen im Winkel von 90° bzw. 180°, $f_s \equiv \text{CN-Valenzkraftkonstante}$, $f_s^1, f_s^2 \equiv$ Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen CN-Schwingungen im Winkel von 90° bzw. 180°; $f_\alpha, f_\beta \equiv \text{CMeC- bzw. MeCN-Deformationskraftkonstanten}$; $f_\alpha^1, f_\alpha^2, f_\alpha^3; f_\beta^1, f_\beta^2, f_\beta^3 \equiv$ Wechselwirkung zwischen den verschiedenen CMeC- und MeCN-Deformationsschwingungen; $f_{\alpha\beta}, f_{\alpha\beta}^1, f_{\alpha\beta}^2, f_{\alpha\beta}^3 \equiv$ Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen CMeC- und MeCN-Deformationsschwingungen; $f_{ta}, f_{ra}^1, f_{rb} \equiv$ Wechselwirkungen zwischen den Me-C- und CMeC- bzw. MeCN-Deformationsschwingungen; $f_{sa}, f_{sa}^1, f_{sb} \equiv$ Wechselwirkungen zwischen den C≡N- und CMeC- bzw. MeCN-Deformationsschwingungen; $f_{rs}, f_{rs}^1 \equiv$ Wechselwirkungen zwischen den Me-C- und C≡N-Valenzschwingungen.

Kraftkonstanten	$K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ mdyn/Å	$K_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ mdyn/Å	$K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ mdyn/Å
f_r	1,864	1,208	1,676
f_r^1	0,053	0,058	0,035
f_r^2	-0,079	0,045	0,272
f_s	14,57	14,749	14,560
f_s^1	-0,003	-0,183	-0,017
f_s^2	0,125	0,509	-0,037
f_{rs}	0,333	0,029	0,459
f_{rs}^1	0,003	0,041	0,022
f_{rs}^2	-0,144	-0,042	-0,285
$f_\alpha - 2f_\alpha^1 + f_\alpha^2$	0,185	0,145	0,183
$f_{\alpha\beta} - f_{\alpha\beta}^1$	0,117	0,045	0,058
$f_\beta - 2f_\beta^1 + f_\beta^2$	0,513	1,002	0,962
$f_\alpha + 2f_\alpha^1 - f_\alpha^2 - 2f_\alpha^3$	0,182	0,091	0,138
$f_{\alpha\beta} + f_{\alpha\beta}^1 + 2f_{\alpha\beta}^2$	-0,036	0,019	0,171
$f_\beta + f_\beta^1 + 2f_\beta^2 + 2f_\beta^3$	0,363	0,472	0,392
$f_{ra} - f_{ra}^1$	0,027	-0,009	-0,021
f_{rb}	0,204	0,005	0,029
$f_{sa} - f_{sa}^1$	0,148	-0,025	0,003
f_{sb}	-0,05	0,030	0,016

Bindung besonders bei $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ stark ausgeprägt ist, wodurch die im Vergleich zum $K_5[\text{Re}(\text{CN})_6]$ schwächere π -Bindung des $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ offenbar überkompenziert wird. In Übereinstimmung damit ist die CN-Valenzkraftkonstante f_s des $K_5[\text{Tc}(\text{CN})_6]$ mit 14,57 mdyn·Å⁻¹ entsprechend der Abnahme der Bindungsordnung niedrig; allerdings ist der Unterschied zur CN-Valenzkraftkonstanten des $K_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ mit 14,75 mdyn·Å⁻¹ nur gering. Schon die im Vergleich zu anderen Hexacyanokomplexen⁹ insgesamt kleinen CN-Valenzkraftkonstanten weisen auf einen ausgeprägten π -Bindungscharakter hin. Für die übrigen Wechselwirkungs- und Deformationskraftkonstanten ist keine eindeutige Regelmäßigkeit festzustellen, so dass auf ihre Interpretation verzichtet wurde, obwohl sie zum Teil, wie f_{rs} und die Linearkombinationen von f_α und f_β , beachtliche Werte annehmen.

- ¹ W. MANCHOT u. H. GALL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 191 [1927].
² K. SCHWOCHAU u. W. HERR, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 148 [1962].
³ D. CLAUSS u. A. LISSNER, Z. Anorg. Allg. Chem. **297**, 300 [1958].
⁴ L. H. JONES, Inorg. Chem. **2**, 777 [1963].
⁵ K. SCHWOCHAU u. W. KRASSER, Z. Naturforsch. **24a**, 403 [1969].
⁶ W. KRASSER u. K. SCHWOCHAU, Z. Naturforsch. **25a**, 206 [1970].
⁷ E. WIEDEMANN u. W. A. BROCKE, in Vorbereitung.
⁸ L. H. JONES, J. Mol. Spectry **8**, 105 [1962].
⁹ H. MURATA u. K. KAWAI, J. Chem. Phys. **27**, 605 [1957].
¹⁰ V. CAGLIOTTI, G. SARTORI u. C. FURLANI, I. Inorg. Nucl. Chem. **13**, 22 [1960].
¹¹ A. FADINI, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 [1964].
¹² A. D. MITCHELL u. L. V. CROSS, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions; The Chemical Society, London 1958.
¹³ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. VII, Springer-Verlag, Berlin 1966.

Contributions of Three-body Overlap Effects to the Force Fields in CaF₂-type Shell-model Lattices

Ø. RA

Institute of Physical Chemistry, The Technical University of Norway, Trondheim

(Z. Naturforsch. **27a**, 1196—1210 [1972]; received 30 October 1971)

Due to the exclusion principle the distribution of electronic charge in an ionic crystal differs from a superposition of free-ion charge densities even in the simple Heitler-London picture. This charge density deformation engenders three-body long-range forces the influence of which on lattice vibrations is not accounted for by the usual Kellermann matrix. To obtain a better separation of long-range from short-range forces in CaF₂, SrF₂, and BaF₂, i. e. to avoid absorbing long-range interactions in an adjustable short-range force field, explicit formulae are derived for three-body contributions to the shell-model equations of motion. The additional dynamical matrices pertain to arbitrary wavelengths. In adding to the force field terms which are not purely volume dependent the present description of three-body forces is somewhat at variance with recent work on alkali halide dynamics. The deviation from pure volume dependence originates in overlap charges residing in internuclear regions.

I. Introduction

This report [hereafter called III] is part of a continuing effort to relate the dynamical properties of CaF₂, SrF₂, and BaF₂ to the force field predicted by a semi-empirical Heitler-London model. The reasons for choosing the ionic extreme as a point of departure for lattice dynamics studies have been summarized on a previous occasion and need not be repeated here¹. We have thus far presented in

I) a detailed symmetry analysis of lattice waves and CaF₂-type Fourier-transformed dynamical matrices for all wave vectors the groups of which have translations as a proper subgroup²; and in

II) an adjustment of potentials describing such short-range forces which can, at least approximately, be studied without allowing for [dipole] polarization of the ions¹. This adaptation of potentials was conducted on the basis of free-ion SCF functions.

It was found that charge density deformations stemming from first neighbour M²⁺—F[−] overlap and from second neighbour F[−]—F[−] overlap induce forces which contribute significantly to the compressibility and, although to a lesser degree, quite appreciably to $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$. As regards the shear modulus this result differs from the findings of VERMA and DAYAL³ concerning alkali halide crystals. These authors concluded that $\frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$ remains unaffected by many-body forces; the long-ranged three-body part of which was therefore described as a purely volume dependent force. This characterization, it would seem, does not extend to CaF₂, SrF₂, and BaF₂. As a general comment on II it may be stated that the trend in these calculations parallels the increase in cation „size” and M²⁺—F[−] overlap charge, and the decrease in F[−]—F[−] overlap charge, through the sequence CaF₂, SrF₂, and BaF₂.

It follows from the results in II that even a fully ionic picture is incompatible with a central force description. For restricted purposes it may, of

Reprint requests to Dr. Ø. RA, Institute of Physical Chemistry Technical University of Norway, Trondheim Norwegen.