

**Darstellung von**  
 **$\text{Cs}_3[\text{V}(\text{NO})(\text{H}_2\text{NO})(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$**  –  
**einem neuen Nitrosyl-oxamido (O,N)**  
**Komplex des Vanadins**

Preparation of  
 $\text{Cs}_3[\text{V}(\text{NO})(\text{H}_2\text{NO})(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  –  
 a New Nitrosyl-oxamido (O,N) Complex  
 of Vanadium

U. Quilitzsch und K. Wiegardt\*  
 Institut für Anorganische Chemie  
 der Universität Hannover, D-3000 Hannover 1

Z. Naturforsch. **34b**, 640–641 (1979); eingegan-  
 gen am 23. November 1978

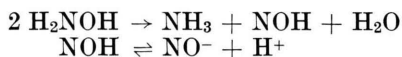
Synthesis, IR, Raman,  
 Nitrosyl-oxamido(O,N) Complex

The preparation and characterization of  
 $\text{Cs}_3[\text{V}(\text{NO})(\text{H}_2\text{NO})(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  a nitrosyl-  
 oxamido(O,N) complex of vanadium is reported.

Die Synthese von Übergangsmetallnitrosylkom-  
 plexen durch die Umsetzung der entsprechenden  
 Metalle in hohen Oxidationsstufen (z. B. V(V),  
 Cr(VI) oder Mo(VI)) mit Hydroxylamin in alkali-  
 scher oder sogar saurer Lösung [1–3] ist Gegenstand  
 neuer Untersuchungen. Im Fall der Reaktion von  
 Vanadin(V) und  $\text{H}_2\text{NOH}$  kann eine Zwei-Elektronen-  
 reduktion des Metallions durch ein koordinativ ge-  
 bundenes Hydroxylamin (oder einen Oxamido-  
 Liganden) angenommen werden; durch Abgabe von  
 Protonen entsteht formal ein NO-Ligand [1, 2]:



Diese Reaktion verläuft dann ohne Bildung von  
 Ammoniak wie bei der klassischen „Hydroxylamin-  
 Methode“ [4, 5], bei der der Nitrosyligand durch  
 Disproportionierung in alkalischen  $\text{H}_2\text{NOH}$ -Lösun-  
 gen entstehen soll:



Aus cyanidhaltigen, alkalischen Lösungen von  
 Vanadin(V), denen Hydroxylamin zugesetzt wurde,  
 konnten bisher zwei Salze – ohne Bildung von  $\text{NH}_3$   
 (bzw.  $\text{N}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}$ ) – isoliert werden:  
 $\text{K}_3[\text{V}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [6] und  $\text{K}_4[\text{V}(\text{NO})(\text{CN})_6] \cdot$   
 $\text{H}_2\text{O}$  [7]. In Gegenwart von überschüssigem  $\text{H}_2\text{NOH}$   
 und  $\text{CsCl}$  als Fällungsmittel konnten wir ein neues,  
 gelbes Salz isolieren:  $\text{Cs}_3[\text{V}(\text{NO})(\text{H}_2\text{NO})(\text{CN})_4] \cdot$   
 $2\text{H}_2\text{O}$ .

Aus dem IR- und Raman-Spektrum dieses Salzes  
 (Tab. I) folgt, daß ein Oxamido-Ligand,  $\text{H}_2\text{N-O}^-$ ,

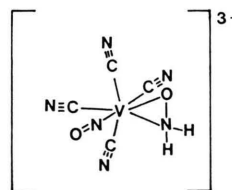
Tab. I. IR (CsBr-Preßling)- und Raman-Spektrum  
 (polykristalline Probe)  
 von  $\text{Cs}_3[\text{V}(\text{NO})(\text{H}_2\text{NO})(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

IR	Raman	Zuordnung
3500 (b, st)		$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3310 (st)	}	$\nu(\text{NH}_2)$
3280 (st)		
3200 (st)		
2110 (st)	2105 (st) }	$\nu(\text{CN})$
2080 (Sch)		
1670 (s, Sch)	}	$\delta(\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{NH}_2)$
1640 (s)		
1465 (st)	1470 (s)	$\nu(\text{N=O})$
1170 (m)		$\rho(\text{NH}_2)$
961 (m)	965 (s)	$\nu(\text{N-O})$
620 (m)	622 (m) }	$\delta(\text{V-N=O})$
605 (m)		
595 (m)		
505 (m)	}	$\delta(\text{V-CN})$
468 (st)		
	420 (s)	
400 (s)	400 (s)	
386 (m)	335 (s) }	$\nu(\text{V-C})$
370 (m)		
330 (st)		

s = schwach; m = mittel; st = stark; b = breit;  
 Sch = Schulter.

koordinativ an das Vanadinion gebunden ist: es  
 werden zwei  $\nu(\text{N-H})$  Valenzschwingungen, eine  
 $\delta(\text{NH}_2)$  Deformationsschwingung sowie eine  $\nu(\text{N-O})$   
 Valenzschwingung beobachtet. Die  $\nu(\text{N=O})$  Valenz-  
 schwingung des koordinierten Nitrosylliganden liegt  
 bei  $1465\text{ cm}^{-1}$  recht niedrig  
 (im  $\text{K}_3[\text{V}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bei  $1530\text{ cm}^{-1}$  und  
 im  $\text{K}_4[\text{V}(\text{NO})(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$  bei  $1508\text{ cm}^{-1}$ ).

Wie schlagen eine pentagonale bipyramidale Struk-  
 tur des komplexen Anions mit einem „side-on“  
 koordinierten Oxamido-Liganden vor – in Analogie  
 zur Struktur des  $[\text{V}(\text{dipic})(\text{H}_2\text{NO})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]^-$   
 Anions [1]:



### Experimentelles

$\text{Cs}_3[\text{V}(\text{NO})(\text{H}_2\text{NO})(\text{CN})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 0,9 g  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  
 1,8 g  $\text{KOH}$  werden in 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $20^\circ\text{C}$  gelöst.  
 Zu dieser Lösung werden 2,7 g  $\text{KCN}$  gegeben und  
 daran anschließend unter Rühren 1,4 g  $[\text{H}_3\text{NOH}]\text{Cl}$ .  
 Zu der nun gelben Lösung ( $\text{pH} \sim 11$ ; keine  $\text{NH}_3$ -

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Wieg-  
 hardt.

Entwicklung) wird so viel festes CsCl gegeben, bis eine leichte Trübung entsteht, die durch gelindes Erwärmen der Lösung wieder gelöst wird. Bei 0 °C fallen innerhalb weniger Stunden hellgelbe, nadelförmige, feine Kristalle aus, die abfiltriert, mit Ethanol und Ether gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

(Ausbeute: 2 g)

#### Analyse

Ber. Cs61,17 V7,82 C7,38 H0,93 N7,38,  
Gef. Cs62,0 V8,0 C7,3 H0,8 N7,3.

Wird anstelle von CsCl als Fällungsmittel Tetramethylammoniumchlorid zu obiger Reaktionslösung gegeben, so kristallisieren innerhalb von Tagen (0 °C) kleine braunrote Oktaeder aus:  
 $\text{K}[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2[\text{V}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ .

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung; Herrn Dr. H. Ehrhardt (Universität Hannover) für die Messung des Raman-Spektrums.

- 
- [1] K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber u. J. Weiss, *Angew. Chem.* **90**, 381 (1978).  
[2] U. Quilitzsch u. K. Wieghardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.  
[3] S. Sarkar u. A. Müller, *Z. Naturforsch.* **33b**, 1053 (1978).  
[4] W. Hieber, R. Nast u. E. Proeschel, *Z. Anorg. Chem.* **256**, 159 (1948).  
[5] R. Nast u. J. Föppl, *Z. Anorg. Chem.* **263**, 310 (1950).  
[6] S. Jagner u. N. S. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1988 (1970).  
[7] A. Müller, P. Werle, E. Diemann u. P. J. Aymolino, *Chem. Ber.* **105**, 2419 (1972); M. G. B. Drew u. C. F. Pygall, *Acta Crystallogr.* **B 33**, 2838 (1977).