

CHEMISCHE BERICHTE

Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT

96. Jahrg. Nr. 5

S. 1187–1478

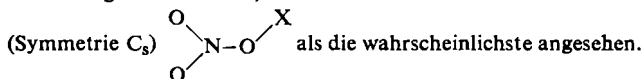
ALEJANDRO JORGE ARVIA, LÁZARO F. R. CAFFERATA und
HANS JOACHIM SCHUMACHER

Das Infrarotspektrum und die Struktur von NO_3Cl und NO_3F

Aus dem Instituto Superior de Investigaciones de la Facultad de Química y Farmacia,
Universidad Nacional de La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 11. Juli 1962)

Auf Grund der Infrarotspektren von gasförmigem NO_3Cl und NO_3F wird in
Übereinstimmung mit BRÄNDLE, SCHMEISSER und LÜTTKE die ebene Struktur



Für die Deutung der Ergebnisse einiger von uns durchgeführten Untersuchungen, die sich mit der Kinetik und dem Mechanismus von Reaktionen des NO_3Cl und NO_3F befaßten, war es für uns von Wichtigkeit, die Struktur dieser Moleküle zu kennen. Wir haben deshalb das Infrarotspektrum dieser Substanzen näher untersucht. Nach Fertigstellung der Arbeit wurden wir auf eine Veröffentlichung von K. BRÄNDLE, M. SCHMEISSER und W. LÜTTKE¹⁾ aufmerksam gemacht, in der das IR-Spektrum und die Struktur des NO_3Cl behandelt werden.

Die genannten Autoren untersuchten das NO_3Cl in gasförmigem Zustand und gelöst in Tetrachlorkohlenstoff. Es zeigte sich, daß die Messungen an gasförmigem NO_3Cl durch das Auftreten der zum Teil sehr intensiven Banden des Nitrations gestört waren. Als Grund hierfür wurde eine schnelle Reaktion von NO_3Cl mit dem NaCl des Küvettenfensters angenommen, die zur Nitratbildung führte und die nicht unterdrückt werden konnte. Die Aufnahmen der Lösung waren frei von diesem Übel, doch war in diesem Fall die Absorption des Lösungsmittels, CCl_4 , naturgemäß nicht zu umgehen.

Am NO_3F wurden von B.S.L. keine eigenen Messungen durchgeführt. Es wurde vielmehr eine von W. E. SKIENS und G. H. CADY²⁾ angegebene Kurve, die das Spektrum von gasförmigem NO_3F zwischen 2 und 13 μ darstellt, ausgedeutet.

¹⁾ Chem. Ber. **93**, 2300 [1960], im folgenden als B. S. L. zitiert.

²⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 5640 [1960].

Experimentelles: Das benutzte Doppelstrahlspektrometer von Perkin-Elmer, Typ 221, war im langwelligen Gebiet mit einem NaCl-Prisma nebst Gitter und im kürzerwelligen Gebiet mit einem KBr-Prisma ausgerüstet. Die Auflösung dieses Instrumentes ist besonders im Gebiet bis zu 7μ erheblich besser als die der von B.S.L. verwendeten Spektrometer.

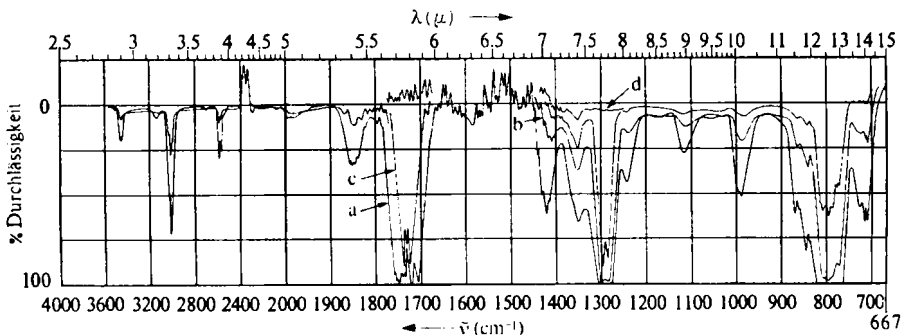
Die Substanzen, NO_3Cl und NO_3F , waren Proben entnommen worden, die sich bei kinetischen Versuchen^{3,4)} bewährt hatten, und die, soweit es feststellbar war, als völlig rein angesehen werden konnten.

Die Spektren wurden stets in der Gasphase bei Raumtemperatur aufgenommen, wobei die Drucke des NO_3Cl und NO_3F zwischen 2 und 100 Torr variiert wurden. Die 10 cm langen Zellen aus Pyrexglas waren je nach dem Wellenlängengebiet, in dem gearbeitet wurde, mit NaCl- oder KBr-Fenstern versehen. Die Dichtung wurde hierbei mit einer feinen Schicht eines speziellen hochfluorierten Fettes vorgenommen. Die Zellen wurden vor den Versuchen durch langes Evakuieren und Spülen mit trockenem Stickstoff von anhaftendem Wasser weitgehendst befreit.

Im Gegensatz zu B.S.L. konnten wir feststellen, daß unter unseren Bedingungen — reine Substanz und völlige Abwesenheit von Wasser — die Fenster der Absorptionszelle nicht vom NO_3Cl angegriffen wurden. Lediglich bei Versuchen mit hohen Drucken von NO_3F trat, falls sich die Versuche übermäßig lange, d. h. über Stunden, ausdehnten, eine der Absorption des Nitrations entsprechende Bande bei $1050/\text{cm}$ auf.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tab. 1 sind die aus unseren IR-Aufnahmen von NO_3Cl gewonnenen Zahlenwerte und deren Deutung sowie zum Vergleich die entsprechenden Angaben von B.S.L. zusammengefaßt. Tab. 2 bringt die entsprechenden Daten für das NO_3F -Spektrum. Die Abbild. 1a und 1b sowie 2a und 2b geben die Spektren des gasförmigen NO_3Cl und NO_3F im NaCl- und KBr-Gebiet wieder.



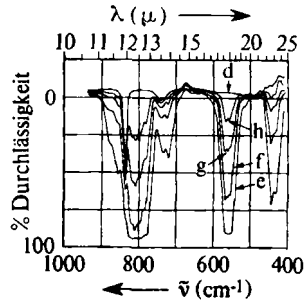
Abbild. 1a. IR-Spektrum des gasförmigen NO_3Cl (NaCl-Gebiet). Schichtdicke 10 cm, Raumtemperatur. a) 98,0 Torr; b) 22,0 Torr; c) 7,2 Torr. Die Ausbuchtungen der Nulllinie (d) bei 2350 und 1400–1900/ cm sind durch Absorptionen des CO_2 bzw. H_2O der Atmosphäre bedingt, die infolge geringer Unterschiede der Längen der Absorptions- und Vergleichszelle nicht völlig auskompensiert wurden

³⁾ L. F. R. CAFFERATA, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. N. F. **29**, 188 [1961].

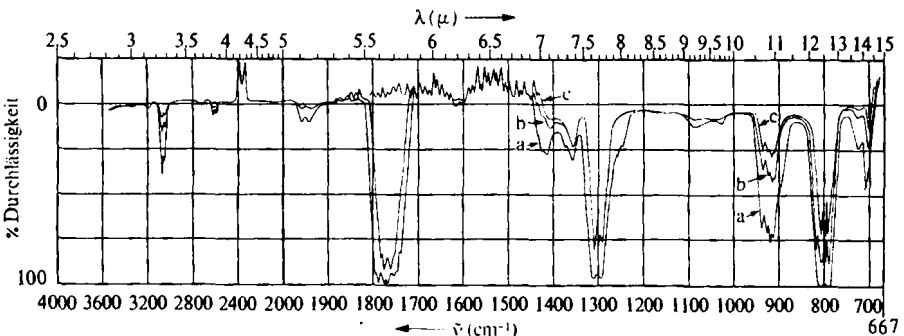
⁴⁾ L. VISCIDO, J. E. SICRE und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. N. F. **32**, 182 [1962].

Vergleicht man unsere Messungen mit denen von B.S.L., so sieht man, daß zwar in vielem Übereinstimmung besteht, daß aber auch einige Unterschiede vorhanden sind. Zunächst sind die von uns angegebenen Werte durchweg um einige cm^{-1} von den

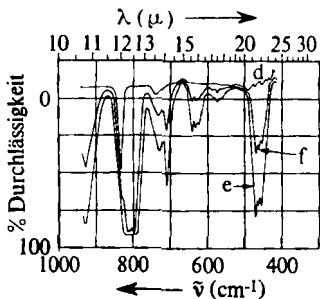
Abbild. 1b
IR-Spektrum des gasförmigen NO_3Cl
(KBr-Gebiet)
Schichtdicke 10 cm, Raumtemperatur
d) Nulllinie; e) 48.1 Torr; f) 15.8 Torr; g) 6.3 Torr;
h) 3.7 Torr



entsprechenden Werten der genannten Autoren verschieden. Dies ist naturgemäß ohne große Bedeutung. Wesentlicher ist jedoch, daß wir einige Banden auffinden, die der Struktur und der Intensität nach von den von B.S.L. angegebenen abweichen. Da alle unsere Aufnahmen mit der gasförmigen Substanz durchgeführt und stets störungsfrei erhalten wurden, geben wir unseren Messungen den Vorzug.



Abbild. 2a. IR-Spektrum des gasförmigen NO_3F (NaCl-Gebiet). Schichtdicke 10 cm, Raumtemperatur. a) 34.9 Torr; b) 12.6 Torr; c) 4.6 Torr



Abbild. 2b
IR-Spektrum des gasförmigen NO_3F
(KBr-Gebiet)
Schichtdicke 10 cm, Raumtemperatur
d) Nulllinie; e) 59.2 Torr; f) 19.6 Torr

Bei der Deutung der Ergebnisse haben wir die üblichen Kriterien herangezogen und uns bei der Zuordnung und Klassifizierung der Banden ebenfalls der bekannten Spektren verwandter Moleküle bedient.

Tab. 1. Infrarotabsorptionsbanden des NO_3Cl (Dampf)

Diese Arbeit			B. S. L.		
Lage (cm^{-1})	Inten- sität *)	Zuordnung	Lage (cm^{-1})	Inten- sität	Zuordnung
3456	s	$2 \cdot 1737 = 3474$	3559	1	
3445			3448	0	$2 \cdot 1739 = 3478$
3141	s	$1737 + 2 \cdot 718 = 3173$			
3026					
3013	m	$1290 + 1737 = 3027$			
3000?			2976		
			2841		
2705	s s	$2 \cdot 718 + 1290 = 2726$	2735		
2587					
2579	s	$2 \cdot 1290 = 2580$			
2571			2571	0	$2 \cdot 1287 = 2574$
2290	m	$1737 + 557 = 2294$	2294	0	$565 + 1739 = 2304$
2076	s s	$787 + 1290 = 2077$			
2005	s s	$1290 + 718 = 2008$			
1862					
1855	s	$2 \cdot 718 + 430 = 1866$			
1850			1850	1	$565 + 1287 = 1862$
1743			1745		
1737	s st	$(\text{B})\omega_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1739	10	$(\text{B})\omega_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1731			1723		
1587	s s	$2 \cdot 798 = 1596$			
1429					
1415	m	$2 \cdot 718 = 1436$			
1340	m	$798 + 557 = 1355$			
1298			1302		
1290	s st	$(\text{A})\omega_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	1294	10	$(\text{A})\omega_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
1284			1285		
1254	s	$437 + 798 = 1235$	1239	7 sh	$797 + 440 = 1237$
			1193	5 sh	
1111	s	$2 \cdot 577 = 1114$	1124	3 sh	$2 \cdot 565 = 1130$ $230 + 889 = 1119$
988	m	$557 + 430 = 987$	994		
			987	4	?
			896		
868	s	$2 \cdot 430 = 860$	879	9	$2 \cdot 440 = 880$
			867		$(\text{A})\omega(\text{O}-\text{N})$
844	m	$2 \cdot 422 = 844$			
			842		
808			814		
798	s st	$(\text{A})\omega(\text{O}-\text{N})$	809	10	
787			797		$(\text{C})\Gamma(\text{ONO}_2)$
780	s st	$(\text{B})\omega(\text{O}-\text{Cl})$	779		
772					
725					
715	m	$(\text{C})\Gamma(\text{ONO}_2)$	710		$(\text{B})\omega(\text{O}-\text{Cl})$
562					
557	st	$(\text{A})\Delta_{\text{s}}(\text{NO}_2)$	565	6	$(\text{A})\Delta_{\text{s}}(\text{NO}_2)$
549					
437			440	4	$(\text{B})\Delta_{\text{r}}(\text{NO}_2)$
422	st	$(\text{B})\Delta_{\text{r}}(\text{NO}_2)$			

*) Es bedeuten sst sehr stark; st stark; m mittelstark; s schwach; ss sehr schwach.

Im NO_3Cl -Spektrum haben wir im Gebiet bis zu $400/\text{cm}^{-1}$, im NO_3F -Spektrum 7, möglicherweise 8, Banden gefunden, die als Grundschwingungen anzusprechen sind. Unter den Banden finden sich solche vom Typ A, B und C.

Tab. 2. Infrarotabsorptionsbanden des NO_3F (Dampf)

Diese Arbeit			B. S. L. nach Messg. von Cady		
Lage (cm^{-1})	Inten- sität	Zuordnung	Lage (cm^{-1})	Inten- sität	Zuordnung
3053					
3039	m	$1297 + 1770 = 3067$	2985	4	
2606					
2596	s	$2 \cdot 1297 = 2594$			
2587					
1942	s	$1297 + 632 = 1929$	2564	2	$2 \cdot 1310 = 2620$
1930					
1770			1923	3	
1755	s st	(B) $\omega_{\text{as}}(\text{NO}_2)$	1776	10	(B) $\omega_{\text{as}}(\text{NO}_2)$
1408	s	$2 \cdot 707 = 1414$	1605	2	$2 \cdot 806 = 1612$
			1406	4	$2 \cdot 708 = 1416$
			1360	6	
1309					
1297	s st	(A) $\omega_s(\text{NO}_2)$	1310	10	(A) $\omega_s(\text{NO}_2)$
1290					
			1250	sh	
1080	s	$454 + 632 = 1086$	1081	2	$2 \cdot 540 = 1080$
1030	s s	$\text{SiF}_4?$			
937	st	(B) $\omega(\text{O}-\text{F})$	932		
927			929	9	(B) $\omega(\text{O}-\text{F})$
916		$(285) + 632 = 917$	916	8	$2 \cdot 460 = 920$
913		$2 \cdot 454 = 908$			
812			806	10	(A) $\omega(\text{O}-\text{N})$
804	s st	(A) $\omega(\text{O}-\text{N})$			
793			741		
725	m	(C) $\Gamma(\text{ONO}_2)$	708		(C) $\Gamma(\text{ONO}_2)$
707					
641					
632	m	(A) $\Delta_s(\text{NO}_2)$	n. b.		
624					
571	s	(B) $?\Delta_r(\text{NO}_2)$	n. b.		
463					
454	st	(A) $\Delta(\text{FON})$	n. b.		
446					

Eine Struktur von NO_3Cl und NO_3F , die mit einer N—Cl-Bindung rechnet, kann von vornherein ausgeschlossen werden. Abgesehen davon, daß chemische und vor allem kinetische Untersuchungen in eindeutiger Weise anzeigen, daß das Halogen über ein Sauerstoffatom mit dem Stickstoff verbunden ist, sollten im IR-Spektrum eines Moleküls derartiger Struktur nur maximal 6 Grundschnwingungen auftreten, also weniger als tatsächlich aufgefunden wurden. Es bleibt also hiernach lediglich festzustellen, ob die Moleküle völlig eben gebaut sind, d. h. alle 5 Atome in einer Symmetrieebene liegen (I) oder ob die N—O—Halogen-Atome in einer Symmetrieebene liegen, die den O—N—O-Winkel halbiert (II). Beide Moleküle gehören der gleichen Symmetrieklasse (C_s) an, während jedoch bei I im IR-Spektrum 7 Schwingungen der Klasse A'

und 2 der Klasse A'' zu erwarten sind, treten bei II 6 A'- und 3 A''-Schwingungen auf. Bei beiden Formen ist entsprechend den 3 Trägheitsmomenten, die ihnen als asymmetrischem Kreisel zukommen, mit dem Auftreten von A-, B- und C-Banden zu rechnen.

Auf die Begründung der Zuordnung der Banden wollen wir nur dann näher eingehen, wenn eine Diskrepanz zu den Angaben von B.S.L. besteht bzw. wenn es sich um noch nicht klassifizierte Banden handelt.

Tab. 3. Grundschwingungen des NO_3Cl und NO_3F im Vergleich mit denen einiger strukturverwandter Nitrate und einiger Oxyhalogenide (cm^{-1})

Schwingungsform	$\text{HO} \cdot \text{NO}_2$ 5)	$\text{DO} \cdot \text{NO}_2$ 5)	$\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{NO}_2$ 6,7)	$\text{FO} \cdot \text{NO}_2$ 8)	$\text{ClO} \cdot \text{NO}_2$ 9)	F_2O 10)	HOCl 11)
ω_{as} (NO_2)	1710	1685	1672	1762	1737		
ω_{s} (NO_2)	1320	1314	1287	1297	1290		
ω (O—N)	886	888	854	804	798		
ω (O—X)	3560	2627	1017	932	776	928	739
Δ_{s} (NO_2)	680	670	578?	632	557		
Δ_{r} (NO_2)	583	543	657	571	435		
Δ (XON)	1335	1014	340	454	n. b.		
Γ (ONO_2)	765	762	759	716	720		
Γ (τ)	465	n. b.	n. b.	n. b.	n. b.		

Im Gebiet hoher Frequenzen befinden sich sowohl im NO_3Cl - wie im NO_3F -Spektrum zwei sehr intensive Banden mit B- bzw. A-Struktur. Es handelt sich hierbei ohne Zweifel um die asymmetrische und die symmetrische Valenzschwingung in der NO_2 -Gruppe. $\omega_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ liegt im NO_3Cl -Spektrum bei (1734)/cm und $\omega_{\text{s}}(\text{NO}_2)$ bei 1290/cm, während die entsprechenden Schwingungen für das NO_3F bei (1763)/cm und 1297/cm auftreten.

Der O—N-Valenzschwingung schreiben wir im NO_3F -Spektrum in Übereinstimmung mit B.S.L. die bei 804/cm liegende intensive A-Bande zu und ordnen in Analogie hierzu die im NO_3Cl -Spektrum mit großer Intensität bei 798/cm erscheinende A-Bande dieser Schwingung im NO_3Cl zu. In letzterem Falle stehen wir im Gegensatz zu B.S.L. Nach diesen Autoren soll die entsprechende Bande 797/cm C-Struktur besitzen, kann also, wenn dies richtig ist, nicht der O—N-Valenzschwingung zugeschrieben werden. Unsere Aufnahme (Abbild. 1) zeigt jedoch mit großer Deutlichkeit die A-Form, während die genannte Bande bei B.S.L. (s. Abbild. 1, S. 2305¹¹⁾) im Gebiet der Nitration-Absorption der Küvette liegt, also gestört ist, und deshalb möglicherweise nur unvollkommen aufgelöst erscheint. B.S.L. schreiben der O—N-Schwingung des NO_3Cl eine

5) H. COHEN, C. K. INGOLD und H. G. POOLE, J. chem. Soc. [London] 1952, 4272.

6) J. D. BRAND und T. M. CAWTHON, J. Amer. chem. Soc. 77, 319 [1955].

7) J. F. BROWN JR., J. Amer. chem. Soc. 77, 6341 [1955].

8) Eigene Messung.

9) Eigene Messung.

10) E. A. JONES, J. S. KIRBY-SMITH, P. J. H. WOLTZ und A. H. NIELSEN, J. chem. Physics 19, 337 [1951].

11) K. HEDBERG und R. M. BADGER, J. chem. Physics 19, 508 [1951].

Bande bei 876/cm zu. An dieser Stelle erscheint in unserem Spektrum lediglich eine relativ schwache Bande, die u. E. nicht als eine Grundschiwingung angesehen werden kann.

Die Zuordnung der der Valenzschwiwingung Halogen-Sauerstoff entsprechenden Banden wird durch den Vergleich der Lage der X—O-Schwiwingungen anderer Moleküle sowie der entsprechenden X—O-Schwiwingungen im Cl_2O bzw. F_2O erleichtert. Wir schreiben die intensive B-Bande bei 776/cm im NO_3Cl -Spektrum der $\omega(\text{O—Cl})$ -Schwiwingung zu, und die ebenfalls intensive Bande mit B-Struktur bei 932/cm des NO_3F -Spektrums der entsprechenden O—F-Schwiwingung. In der Deutung des NO_3F -Spektrums stimmen wir hierin mit B.S.L. überein, dagegen nicht in bezug auf das NO_3Cl -Spektrum. Diese Autoren ordnen der $\omega(\text{O—Cl})$ -Schwiwingung eine Bande bei 711/cm zu. Diese Bande, die nach B.S.L. B-Struktur hat, hat nach unseren Messungen eine C-Kontur. Andererseits ist die starke B-Bande, die in unserem Spektrum bei 776/cm deutlich zu erkennen ist, in dem von B.S.L. veröffentlichten Spektrum (Abbild. 1, S. 2305¹⁾) nicht auszumachen. Möglicherweise ist auch diesmal die Absorption des Nitrations der Küvette daran schuld, daß die an dieser Stelle auftretende starke Absorption nicht genügend aufgelöst wurde, um das Auftreten der genannten Bande beobachten zu können.

Der nicht ebenen (out-of-plane) Schwiwingung, $\Gamma(\text{O}\cdot\text{NO}_2)$, ist offenbar die einzige im Spektrum auftretende Bande mit C-Struktur zuzuordnen. Diese Bande findet sich im NO_3Cl -Spektrum mit mittelstarker Intensität bei 720/cm und an nahezu der gleichen Stelle, nämlich bei 716/cm des NO_3F -Spektrums. Der Natur der Schwiwingung nach soll man erwarten, daß die übrigen Atome des Moleküls nur geringen Einfluß auf ihre Lage haben. Wie die Abbild. 1a und 2a deutlich zeigen, sind die beiden Banden des NO_3Cl und des NO_3F einander sehr ähnlich, was als weitere Stütze für die Richtigkeit der Deutung anzusehen ist. Die Zuordnung dieser Schwiwingung stimmt bezüglich des NO_3F -Spektrums mit der von B.S.L. überein, nicht aber bezüglich des NO_3Cl -Spektrums. Wie bereits erwähnt, schreiben B.S.L. der Bande bei 797/cm, die in unserem Spektrum als A-Bande erscheint, C-Struktur zu, während die Bande bei 715/cm, die in unserem Spektrum als C-Bande auszumachen ist, bei ihnen als B-Bande gedeutet wird. Zu Letzterem ist zu sagen, daß bei B.S.L. in enger Nachbarschaft der 711/cm-Bande eine intensive Absorption des Nitrations der Küvettenfenster zu beobachten ist. Hierdurch dürfte die Struktur der dem NO_3Cl zukommenden Bande erheblich deformiert worden sein, so daß ihre wahre Struktur nicht mehr erkennbar ist.

Von den restlichen beiden als Grundschiwingungen identifizierten Banden des NO_3Cl -Spektrums ordnen wir in Analogie zu den Spektren analoger Moleküle und in Übereinstimmung mit B.S.L. die intensive Bande mit A-Struktur bei 557/cm der symmetrischen Deformationsschwiwingung der NO_2 -Gruppe, $\Delta_s(\text{NO}_2)$, und die intensive Bande vom B-Typ bei 435/cm der ebenen Pendelschwiwingung (rocking) dieser Gruppe, $\Delta_r(\text{NO}_2)$, zu.

Im NO_3F -Spektrum wurden zwischen 700 und 400/cm 3 Banden aufgefunden, die als Grundschiwingungen angesehen werden können. Aus Analogiegründen dürfte die mittelstarke Bande bei 632/cm der symmetrischen Deformationsschwiwingung der NO_2 -Gruppe und die relativ schwache Bande bei 571/cm der Pendelschwiwingung dieser

Gruppe zuzuordnen sein. Die intensive Bande bei 454/cm müßte dann der ebenen Knickschwingung $F-ON$, $\Delta(XON)$, entsprechen.

Die Knickschwingung $Cl-NO$ des NO_3Cl ebenso wie die Halogen-Torsionschwingungen beider Moleküle dürften im Gebiet unterhalb von 400/cm anzutreffen sein.

Die in dieser Arbeit festgelegten Grundfrequenzen des NO_3Cl und NO_3F sind zusammen mit denen einer Anzahl strukturverwandter Nitrate und einiger Oxyhalogenverbindungen in Tab. 3 zusammengestellt.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß aus der Anzahl der aufgefundenen Banden, die als Grundschwingungen anzusprechen sind, und der Art ihrer Rotationsstruktur für NO_3F und NO_3Cl mit großer Wahrscheinlichkeit eine ebene Struktur gefolgert werden kann.
