

Streuspektren einiger anorganischer Verbindungen

Von

O. REDLICH, T. KURZ und W. STRICKS

Aus dem Institut für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 21. 6. 1937. Vorgelegt in der Sitzung am 24. 6. 1937)

Im Folgenden berichten wir über die Raman-Spektren von (1) H_2SnBr_6 und MgSnBr_6 , (2) H_2SeCl_6 , (3) SbCl_5 , (4) AsBr_3 , (5) NaH_2PO_2 .

(1) In Fortführung einer früheren Untersuchung¹ über den Raman-Effekt des Typus XY_6 haben wir das Spektrum der Hexabromozinnsäure H_2SnBr_6 und ihres Magnesiumsalzes MgSnBr_6 aufgenommen. Die Lösungen dieser beiden Stoffe wurden durch Mischen von Stannibromid mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure bzw. gesättigter Magnesiumbromidlösung unter Kühlung hergestellt; sie sind gelb, so daß nur die gelben Linien *a* und *b* und die grüne Linie *c* (Bezeichnung nach KOHLRAUSCH) beobachtbare Streulinien liefern.

H_2SnBr_6 (6 Aufnahmen)	MgSnBr_6 (2 Aufnahmen)
(2) $71 \pm 2 \text{ cm}^{-1} (\pm c)$	(0) $69 \text{ cm}^{-1} (c)$
(2) $102 \pm 2 \text{ cm}^{-1} (\pm c)$	
(2) $142 \pm 2 \text{ cm}^{-1} (b, \pm c)$	(0) $144 \text{ cm}^{-1} (c)$
(3) $183 \pm 1 \text{ cm}^{-1} (a, \pm b, c)$	(1) $183 \pm 1 \text{ cm}^{-1} (a, \pm b, c)$
(2) $208 \pm 2 \text{ cm}^{-1} (a, -b, \pm c)$	

Das Ausbleiben von Linien der Säure an einigen Stellen ist durch Überdeckung bedingt. Die geringe Intensität der Linien des Salzes und das Ausbleiben zweier Linien erklären sich dadurch, daß das Salz nur mäßig löslich ist; hievon abgesehen herrscht Übereinstimmung, so daß die beiden Spektren demselben Komplex zuzuschreiben sind.

¹ O. REDLICH, T. KURZ, P. ROSENFELD, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 231. Die vorliegenden Ergebnisse für H_2SnBr_6 und NaH_2PO_2 sind in einer vorläufigen Mitteilung (Anz. Akad. Wiss. Wien, Nr. 14 vom 12. 6. 1936) kurz angegeben worden.

Das Ergebnis ist deshalb überraschend, weil Theorie und Experiment für den oktaedrisch gebauten Typus XY_6 nur drei Schwingungen zulassen. Anzeichen einer zufälligen Entartung liegen nicht vor. Daß ein Gemisch mehrerer Ionen- bzw. Molekelgattungen vorhanden sei, ist aus chemischen Gründen nicht wahrscheinlich; überdies besteht keinerlei Ähnlichkeit mit dem Spektrum von $SnBr_4$ ² (64; 88; 220; 279 cm^{-1}), dessen Vorkommen noch am ehesten plausibel wäre. Das Auftreten von fünf Linien läßt sich daher nur durch die Annahme erklären, daß dem Komplex $SnBr_6$ nicht oktaedrische, sondern eine niedrigere Symmetrie zukommt. Als solche kommt in erster Reihe D_{4h} in Betracht (zwei einander gegenüberliegende Br-Atome in größerer oder kleinerer Entfernung vom Sn-Atom als die vier anderen). Tatsächlich sind nach PLACZEK für diesen Typus XY_4Z_2 gerade fünf Linien im Raman-Spektrum erlaubt, während sich für eine Anordnung nach den Symmetrien S_{4u} oder C_{4v} , die auch noch möglich waren, elf erlaubte Linien ergeben; es ist daher anzunehmen, daß dem Komplexion $SnBr_6$ in wässriger Lösung tatsächlich die Symmetrie D_{4h} eigen ist.

Der Grund der Abweichung von der oktaedrischen Anordnung ist wohl in den Größenverhältnissen der Ionen zu suchen. Die Br⁻-Ionen sind so groß (1.95 Å), daß nicht alle sechs Ionen das Stanniion (0.74 Å) berühren können.

Zu einer rohen Abschätzung der zu erwartenden Frequenzen gelangt man auf folgendem Wege. Aus den Messungen von TRUMPY geht hervor, daß sich die einander entsprechenden Frequenzen von $SnCl_4$ und $SnBr_4$ ungefähr wie 3 : 2 verhalten, etwa so wie die Wurzel aus dem reziproken Quotienten der Atomgewichte der beiden Halogene. Setzt man dasselbe Verhältnis für $SnCl_6$ und $SnBr_6$ voraus, so wären nach früheren Messungen¹ an $SnCl_6$ für einen oktaedrisch gebauten $SnBr_6$ -Komplex die Werte 209 (Symmetrieklasse A_{1g}); 157 (E_g); 104 (F_{2g}) zu erwarten. Beim Übergang von O_h zu D_{4h} geht die Linie der Symmetrieklasse A_{1g} wieder in A_{1g} über, die Linie E_g spaltet in eine Linie A_{1g} und eine Linie B_{1g} auf, die Linie F_{2g} in eine Linie B_{2g} und eine Doppellinie E_g . Die Lage der für die Hexabromozinnsäure gefundenen Frequenzen entspricht ganz gut diesen Erwägungen. Durch qualitative Überlegungen anhand der Schwingungsbilder gelangt man zu der Zuordnung 208 (A_{1g}); die sechs

² B. TRUMPY, Z. Physik. **66** (1930) 790.

Bromatome schwingen in gleichem Takt); 183 (A_{1g} ; die zwei in der Achse befindlichen Bromatome schwingen im Gegentakt zu den übrigen vier); 142 (B_{1g}); 102 (B_{2g}); 71 (E_g). Hierbei ist vorausgesetzt, daß die beiden in der Achse befindlichen Bromatome vom Zentralatom weiter entfernt sind als die übrigen vier; im umgekehrten Falle wäre die Zuordnung der letzten beiden Linien zu vertauschen.

Das mitgeteilte Ergebnis bot den Herren Dr. J. NOWOTNY und Dr. G. MARKSTEIN Veranlassung, die Kristallstruktur einiger Hexabromostannisalze zu untersuchen. Nach ihrer freundlichen persönlichen Mitteilung kommt der SnBr_6 -Insel im Rubidium-, Caesium- und Ammoniumsalz oktaedrische Symmetrie, im Kaliumsalz jedoch die Symmetrie C_{4v} zu (vier in einer Ebene befindliche Bromionen liegen in einer Entfernung von 2'64 Å vom Stanniion, dessen Abstand von jener Ebene 0'053 Å beträgt. Die beiden übrigen Bromionen liegen in der Achse, und zwar in einer Entfernung von 3'08 bzw. 2'86 Å vom Stanniion). Nach diesem Befund ist die Symmetrie D_{4h} für das komplexe Ion in wässriger Lösung nicht unplausibel.

(2) Die Hexachloroselensäure H_2SeCl_6 ist, zum Unterschied von den früher untersuchten Komplexverbindungen, weder in freiem Zustande noch in Salzen bekannt³. Immerhin ist ihr Vorkommen in stark salzsaurer Lösung in Analogie zur Hexabromoselensäure und zu den Hexachlorotelluraten zu vermuten. Wir haben die gelbe Lösung untersucht, die man durch Auflösung Selendioxyd in Salzsäure unter Einleiten von Chlorwasserstoff erhält. Aus vier Aufnahmen folgte

$$(1) 166 \pm 2; \quad (2b) 273 \pm 6; \quad (3b) 346 \pm 2.$$

Die bei früherer Gelegenheit für oktaedrische Komplexe aus dem Zentralkraftsystem abgeleitete Beziehung wird recht gut erfüllt (aus der ersten und dritten Linie berechnet sich die Wellenzahl der zweiten zu 280). Die Streulinien sind somit wahrscheinlich dem Hexachlorokomplex zuzuschreiben.

(3) Vom Antimonpentachlorid SbCl_5 stellten wir sechs Aufnahmen mit größerer Dispersion her. Dabei konnte die Aufspaltung einer der früher¹ gefundenen Linien und überdies eine neue Frequenz festgestellt werden. Das Streuspektrum lautet nunmehr:

³ Vgl. ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, IV/1/I, S. 724. Leipzig 1927.

- (2) 165 ± 2 ; (3) 182 ± 4 ; (4) 305 ± 2 ; (7) 356 ± 1 ; (3) 397 ± 1 ;
 (1) 538 ± 1 .

Einige neue Aufnahmen von SbCl_6' und SnCl_6'' lieferten Ergebnisse, die mit unseren früheren Angaben vollkommen identisch sind.

(4) Eine Aufnahme von Arsentribromid $\underline{\text{AsBr}_3}$ in geschmolzenem Zustande ergab:

- (3) 99 ± 3 ($a, \pm c, e$); (2) 129 ± 2 ($a, \pm c, \pm e$); (0b) 220 ± 4 (e);
 (3) 276 ± 3 ($\pm e$).

BRAUNE und ENGELBRECHT⁴ haben für diese Substanz die Wellenzahlen 96, 129 und 273 gefunden. Die Existenz einer vierten Linie entspricht dem Modell der dreiseitigen Pyramide.

(5) Beim Natriumhypophosphit $\underline{\text{NaH}_2\text{PO}_2}$ erschien es uns vor allem wünschenswert, die Wasserstoff-Phosphor-Frequenzen festzustellen. Aus sechs Aufnahmen der gesättigten Lösung ergab sich:

- (3) 927 ± 2 (e, f, k, q)
 (6) 1047 ± 2 (e, f, i, k, q)
 (1) 1086 ± 3 (e, i, k, q)
 (3) 1158 ± 2 (e, f, i, k, o)
 (4b) 2358 ± 5 (e, i, k, o, p, q)
 (1) 2450 ± 5 (e, k, o)

Eine Aufnahme der freien Säure stand mit diesen Ergebnissen in Übereinstimmung; von einer näheren Untersuchung der Säure sahen wir ab, da das Spektrum wesentlich schlechter war. GHOSH und DAS⁵ geben nur zwei Linien, 952 und 1080, an.

Wie zu erwarten, finden sich zwei Valenzfrequenzen des Wasserstoffs, 2450 und 2358, in vollkommener Übereinstimmung mit der durch verschiedene chemische Tatsachen gestützten Annahme, daß beide Wasserstoffe unmittelbar an den Phosphor gebunden sind.

Auch auf zwei Aufnahmen der phosphorigen Säure H_3PO_3 in wässriger Lösung konnte die Wasserstoffvalenzschwingung 2470 cm^{-1} festgestellt werden.

⁴ H. BRAUNE und G. ENGELBRECHT, Z. physik. Chem. (B) **19** (1932) 303.

⁵ I. C. GHOSH und S. K. DAS, J. physik. Chem. **36** (1932) 586; A. SIMON hat nach einem Vortragsbericht (Z. angew. Ch. **49** [1936] 320) sieben Linien gefunden.

Zusammenfassung.

1. Das Raman-Spektrum der Hexabromozinnsäure zeigt an, daß dem Ion SnBr_6^{2-} in wässriger Lösung keine oktaedrische, sondern eine niedrigere Symmetrie, offenbar D_{3h} , zukommt.

2. Das Streuspektrum einer salzsauren Lösung von SeCl_4 läßt auf die Existenz des Ions SeCl_6^{2-} schließen.

3. Die Streuspektren von Antimonpentachlorid und Arsentribromid wurden ergänzt.

4. In den Streuspektren von Natriumhypophosphit und phosphoriger Säure wurden die erwarteten Wasserstofffrequenzen aufgefunden. Natriumhypophosphit gibt sechs gut vermeßbare Linien.