

Das Schwingungsspektrum des Tribromomangan(II)-Anions MnBr_3^-

Von

John Kouinis und A. G. Galinos

Abteilung für anorganische Chemie, Universität Patras, Griechenland

(Eingegangen am 27. September 1976)

Mit 1 Abbildung

*The Vibrational Spectra of the Tribromomanganese(II) Anion
 MnBr_3^-*

The ether complex of the tribromomanganese(II) acid has the ionic structure $\text{Et}_2\text{OH}^+\text{MnBr}_3^-$ in the solid state. The vibrational spectra of the pyramidal anion MnBr_3^- are described and discussed.

Einleitung

In den letzten Jahren konnten zahlreiche Halogenosäuren durch Umsetzung der Metalle bzw. Metallhalogenide mit Halogenwasserstoffen in wasserfreiem Äther dargestellt werden¹⁻⁵. Über die Struktur der freien Säuren ist nur wenig bekannt. Frühere spektroskopische Untersuchungen an wäßrigen Lösungen von HGeCl_3^6 ergaben die Anwesenheit des GeCl_3^- -Anions, das — ebenso wie die von *Woodward* und *Taylor*⁷ nachgewiesenen Ionen SnCl_3^- und SnBr_3^- — eine pyramidale Struktur besitzt. Im Vergleich dazu erschien es interessant, die Struktur des $\text{HMnBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ -Komplexes zu untersuchen.

Experimenteller Teil

$\text{HMnBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ wurde durch Umsetzung von Bromwasserstoff mit metallischem Mangan in wasserfreiem Äther als hellgelber Festkörper gewonnen⁴. Das IR-Spektrum wurde mit den Geräten Perkin Elmer Modell 180 und Perkin Elmer-Hitachi FIS-3 aufgenommen. Das Ramanspektrum wurde mit dem Gerät Coderg CPH 200 und dem 265 Exciter der Firma Spectra Physics (Kr-Erregerlinie 6471 Å) gemessen.

Ergebnisse und Diskussion

Die freie Tribromomangansäure(II) ist nicht bekannt. Es läßt sich lediglich der Komplex $\text{HMnBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ aus ätherischen Lösungen

isolieren⁴. Im IR-Spektrum des Komplexes werden die für ein Oxoniumsalz charakteristischen Schwingungen bei etwa 3500 cm^{-1} gefunden. Wir schließen hieraus, daß die Verbindung in der ionischen Form $\text{Et}_2\text{OH}^+\text{MnBr}_3^-$ vorliegt.

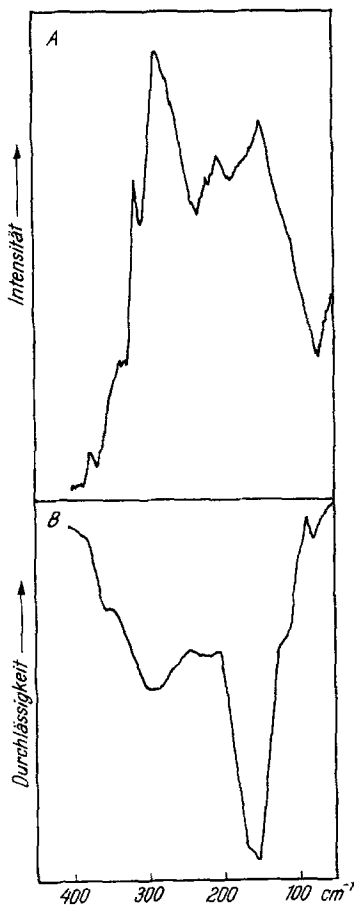


Abb. 1. Die Schwingungsspektren des MnBr_3^- -Anions. A: Raman-Spektrum, B: IR-Spektrum

Woodward und Taylor⁷ konnten zeigen, daß bei der ätherischen Extraktion wäßriger Lösungen von SnCl_2/HCl bzw. SnBr_2/HCl die Ionenpaare H^+SnX_3^- in die organische Phase übergehen. In den ätherischen Lösungen ließen sich die pyramidalen Trihalogenostannat(II)-Anionen SnX_3^- ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) ramanspektroskopisch nachweisen.

In den Spektren der festen Säure $\text{HMnBr}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ werden unterhalb 300 cm^{-1} vier charakteristische Schwingungen (280, 150, 110 und

80 cm^{-1}) beobachtet, die wir in Analogie zu den SnCl_3^- bzw. SnBr_3^- dem Tribromomanganat(II)-Anion MnBr_3^- zuordnen (Tab. 1). Die Lage sowie Intensitäten der Banden sprechen für das Vorliegen einer pyramidalen Struktur der Symmetrie C_{3v} (vgl. Abb. 1). Bei etwa 210 cm^{-1} zeigt die asymmetrische Mn—Br-Valenzschwingung eine scharfe Schulter, die vielleicht auf Kristallfeldeffekten beruht.

Tabelle 1. Die Schwingungsspektren des MnBr_3^- -Anions (Schwingungsfrequenzen in cm^{-1})

| MnBr_3^- | $\text{SnBr}_3^-^a$ | $\text{SnCl}_3^-^a$ | Zuordnung zu Symmetrie C_{3v} |
|-------------------|---------------------|---------------------|--|
| 280 | 211 | 297 | $\nu_1 (\text{A}_1)$ |
| 110 | 83 | 128 | $\nu_2 (\text{A}_1)$ |
| 150 | 181 | 256 | $\nu_3 (\text{E})$ |
| 80 | 65 | 103 | $\nu_4 (\text{E})$ |

^a Vgl. Lit. 7.

Neben dem hier beschriebenen Anion MnBr_3^- ist auch das Tetrabromomanganat(II)-Anion MnBr_4^{2-} ⁸ in Form seiner Tetraalkylammoniumsalze $(\text{R}_4\text{N})_2\text{MnBr}_4$ (R = Alkyl, *n*-Propyl) bekannt. Die Bildung einer Tetrabromomangansäure bzw. deren Anion MnBr_4^{2-} konnte in ätherischer Lösung nicht nachgewiesen werden. Offensichtlich werden in Gegenwart von Äther die einfach geladenen Anionen der Halogenosäuren bevorzugt gebildet.

Literatur

- ¹ A. G. Galinos, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3032 (1960).
- ² A. G. Galinos, D. M. Kaminaris und A. D. Papadimitriou, Z. anorg. allg. Chem. **399**, 345 (1973).
- ³ A. G. Galinos und A. D. Papadimitriou, Mh. Chem. **105**, 1228 (1974).
- ⁴ E. Lehmann, J. Kouinis und A. G. Galinos, Mh. Chem. **106**, 499 (1975).
- ⁵ D. M. Kaminaris, J. Kouinis und A. G. Galinos, J. inorg. nucl. Chem. **38**, 349 (1976).
- ⁶ M. L. Dehvaullée, J. Phys. Chem. **56**, 355 (1955).
- ⁷ L. A. Woodward und M. J. Taylor, J. Chem. Soc. **1962**, 407.
- ⁸ A. Sabatini und L. Sacconi, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 17 (1964).

Korrespondenz und Sonderdrucke:
 Prof. Dr. A. G. Galinos
 Abteilung für anorganische Chemie
 Universität Patras
 Patras
 Griechenland