

Das Infrarotspektrum von KReO_4 ¹ und NH_4ReO_4

ACHIM MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **20 a**, 745–746 [1965]; eingegangen am 9. April 1965)

Im Rahmen unserer Untersuchungen zum infrarotspektroskopischen Nachweis von gasförmigem Rheniumhydroxid als Reaktionsprodukt zwischen $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{f})$ und Wasserdampf² wurden IR-Festkörperspektren von KReO_4 und NH_4ReO_4 im Bereich zwischen 4000 cm^{-1} und 290 cm^{-1} gemessen³. Es ergaben sich keine Unterschiede hinsichtlich der Absorptionsbandenlagen bei den Spektren mit Nujol-Suspensionen und KBr-Preßlingen.

Die Reduktion der reduzierten Darstellung der Punktgruppe T_d bezüglich der Basis der Verrückungsvektoren vom tetraedrischen ReO_4^{-4} ergibt

$$\Gamma_{\text{schw}} = A_1 + E + 2 F_2$$

(für die eigentlichen Normalschwingungen). Während hierdurch die Auswahlregeln für die Schwingungsübergänge des freien Ions bestimmt sind, werden die Auswahlregeln für das ReO_4^- im Kristall in erster Näherung durch die sogenannte Site-Symmetrie⁵ bestimmt (nullte Näherung Molekulkristall als orientiertes Gas ohne Wechselwirkung, zweite Näherung mit Faktorguppenanalyse⁶). Die Wirkung der Nachbarmoleküle wird hierbei als effektives Feld mit bestimmter Symmetrie am Ort des Ions berücksichtigt. Die Site-Gruppe muß gleichzeitig Untergruppe der Punktgruppe des freien Ions und zum anderen zu einer Untergruppe der Einheitszellengruppe isomorph sein⁵.

KReO_4 und NH_4ReO_4 sind isomorph mit Scheelit (CaWO_4). Die Raumgruppe des Scheelit und der mit Scheelit isomorphen Kristalle ist $C_{2h}^{2/2}$ ^{7,8} [4 Ca in der speziellen Punktlage (a)⁹, 4 W in der Punktlage (b) und 16 O in der allgemeinen Punktlage (f)]. Als Site-Symmetrie folgt für $\text{ReO}_4^- S_4$ (ebenso für NH_4^+). Die Korrelation zwischen den irreduziblen Darstellungen von T_d und S_4 ergibt sich, falls man die Punktgruppe T_d nach ihrer Untergruppe S_4 ausreduziert (vgl. Tab. 1).

Aus Tab. 1 und Abb. 1 sind die Absorptionsschwingungsfrequenzen und ihre Zuordnung zu ersehen.

Das Spektrum zeigt die theoretisch zu erwartende Aufspaltung der zu den dreidimensionalen irreduziblen Darstellungen F_2 gehörenden Absorptionsbanden (ν_3 , ν_4) des freien Ions (für ν_3 beim KReO_4 nur sehr schwach zu erkennen).

Zur Zuordnung der Banden bei 361 cm^{-1} ist zu sagen, daß bei den meisten tetraedrischen XY_4 -Molekülen das Verhältnis $\nu_4/\nu_2 > 1$ ist, wobei jedoch mit zunehmendem m_x/m_y -Verhältnis ν_4/ν_2 abnimmt und sogar < 1 werden kann¹⁰ (z. B. SiH_4). Während die RAMAN-Frequenzen ν_2 und ν_4 für das tetraedrische ReO_4^- zusammen fallen und die Berechnung von ν_2 auf der Basis des Valenzkraftmodells von HEATH und LINNETT¹¹ das ungefähre Zusammenfallen bestätigen^{4,12} (eventuell $\nu_4/\nu_2 > 1$), ist es dennoch möglich, daß bei Änderung der Symmetrie von T_d nach S_4 und durch andere Verhältnisse im kristallinen Zustand entsprechend der Zuordnung in Tab. 1 $\nu_4/\nu_2 < 1$ ist. Die bereits röntgenographisch festgestellte Erniedrigung der Symmetrie des ReO_4^- -Koordinationspolyeders (vom Tetraeder zum tetragonalen Bispheonid⁷) ergibt sich ebenfalls eindeutig aus dem Infrarotspektrum. Auf die den inneren Schwingungen des NH_4^+ -Ions entsprechenden Absorptionsbanden im NH_4ReO_4 soll hier nicht

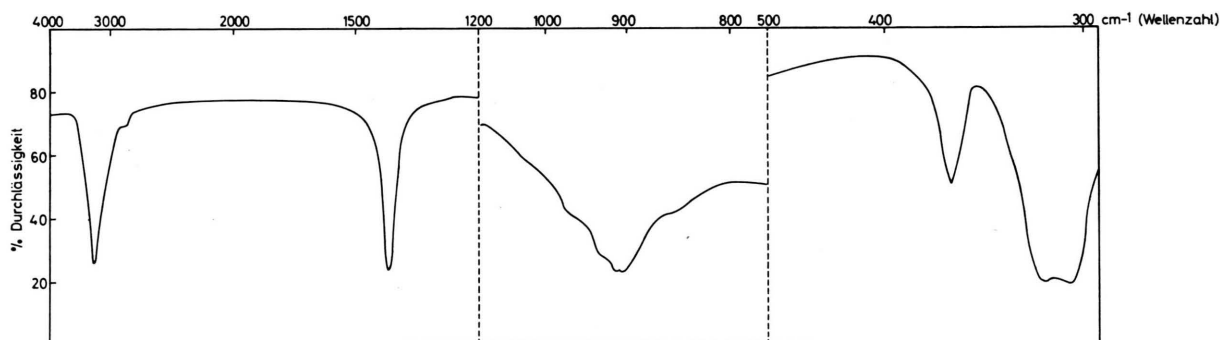


Abb. 1. Infrarotspektrum von NH_4ReO_4 im Bereich zwischen 4000 und 290 cm^{-1} .

¹ Während unserer Untersuchungen wurde das Infrarotspektrum (ohne CsBr-Bereich) und das RAMAN-Spektrum von KReO_4 veröffentlicht (ohne totale Zuordnung) von R. H. BUSEY u. O. L. KELLER, J. Chem. Phys. **41**, 215 [1964].

² O. GLEMSER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF, Z. Anorg. Allg. Chem. **334**, 21 [1964].

³ Mit Leit z.-Infrarotspektrographen Nr. 072 (NaCl- und KBr-Bereich), Nr. 372 (CsBr-Bereich).

⁴ Beweis tetraedrischer Struktur des ReO_4^- in wäßriger Lösung von H. H. CLAASSEN u. A. J. ZIELEN, J. Chem. Phys. **22**, 707 [1954].

⁵ R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. **14**, 8 [1946].

⁶ D. F. HORNIG, J. Chem. Phys. **16**, 1063 [1948].

⁷ Strukturberichte **V**, 89 [1937]. — J. BEINTEMA, Z. Krist. (A) **97**, 300 [1937].

⁸ J. C. MOROW, Acta Cryst. **13**, 443 [1960].

⁹ Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Gebr. Borntraeger, Berlin 1935.

¹⁰ K. W. F. KOHLRAUSCH, RAMAN-Spektren, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943.

¹¹ D. F. HEATH u. J. W. LINNETT, Trans. Faraday Soc. **44**, 561, 878, 884 [1948].

¹² L. A. WOODWARD u. H. L. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. **52**, 615 [1956].



T _d		ReO ₄ ⁻⁴	S ₄	KReO ₄ ¹		KReO ₄ ⁺	NH ₄ ReO ₄ ⁺
		R		R	IR	IR	IR [cm ⁻¹]
$\nu_1(A_1)$, $\nu_s(\text{ReO})$		971	A (R)	966	—	—	—
$\nu_2(E)$, $\delta_d(\text{OReO})$		331	A (R) + B (R + IR)	++	—	361 (m) ? 967 (Sch) 929 (Sch) 866 (Sch)	361 (m) ? 967 (Sch) 930 (Sch) 866 (Sch)
$\nu_3(F_2)$, $\nu_d(\text{ReO})$		918	B (R + IR) + E (R + IR)	924, 897	913, 898	915, 898 (st)	914, 904 (st)
$\nu_4(F_2)$, $\delta_d(\text{OReO})$		331	B (R + IR) + E (R + IR)	++	—	317, 304 (st)	318, 303 (st)

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen der inneren Schwingungen des ReO₄⁻ in KReO₄ und NH₄ReO₄. [⁺ eigene Untersuchungen; ++ die Autoren geben für die vier möglichen Absorptionsbanden (A + 2 B + E) in diesem Bereich ohne Zuordnung 350, 337 und 332 cm⁻¹ an; x Kombinationsschwingungen mit den Gitterschwingungen; (Sch) Schuler].

näher eingegangen werden. Eine Zuordnung der Banden bei Quasi-Tetraedersymmetrie lautet folgendermaßen:

$$3240 \text{ cm}^{-1} [\nu_3(F_2)], \quad 2830 \text{ cm}^{-1} [2 \nu_4(A_1 + E + F_2)], \\ 1411 \text{ cm}^{-1} [\nu_4(F_2)].$$

Das Infrarotspektrum von gasförmigem Thiophosphoryltrifluorid

HANS-GEORG HORN, ACHIM MÜLLER und OSKAR GLEMSER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **20 a**, 746—747 [1965]; eingegangen am 9. April 1965)

Bisher liegen keine Angaben über ein Infrarot-Spektrum von SPF₃ in der Literatur vor¹. Aus Mikrowellenspektren², durch Elektronenbeugung an gasförmigem SPF₃³ und aus RAMAN-Spektren⁴ ergab sich für SPF₃ C_{3v}-Symmetrie (symmetrischer Kreis: $I_A = I_B \neq I_C$). Eine Bestätigung der Symmetrie des Moleküls ergäbe die Kontur der Parallelbanden im Infrarot-Spektrum.

Das für die Untersuchung benötigte Thiophosphoryltrifluorid wurde nach der eleganten und zu relativ reinen Produkten führenden Methode von TULLOCK und COFFMAN⁵ hergestellt. (Das entstehende farblose Gas ist an der Luft selbstentzündlich.) Eine Molekulargewichtsbestimmung ergab das Molgewicht 119,6 (theor. 120,041).

Zur weiteren Charakterisierung wurde ein hoch aufgelöstes Phosphorkernresonanzspektrum bei 10,1 MHz aufgenommen. Es zeigt ein charakteristisches Quadruplett mit einer Aufspaltung von $J = 1170 \pm 16$ Hz. Die chemische Verschiebung wurde gegen wäßrige Phosphorsäure (85%) als äußerer Standard mit -32 p.p.m. bestimmt.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER danke ich sehr für sein Interesse und großzügige Unterstützung dieser Arbeit. Herrn R. AHLRICHS, Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Göttingen gilt mein Dank für wertvolle Diskussionen.

Für die Ultrarot-Aufnahmen wurde eine 10 cm-Küvette mit KBr- und CsBr-Fenstern benutzt. Es wurde ein Leitz-Infrarotspektrograph Nr. 072 + Nr. 220 (NaCl- und KBr-Bereich) benutzt; die Aufnahmen im CsBr-Bereich wurden mit einem Leitz-Gerät Modell III G (Nr. 372) gemacht.

Die Reduktion der reduzierbaren Darstellung der Punktgruppe C_{3v} in der Basis der Verrückungsvektoren von SPF₃ ergibt für die eigentlichen Normalschwingungen

$$\Gamma_{\text{schw}} = 3 A_1 + 3 E.$$

Von den 6 zu erwartenden Grundschiebungen sind alle infrarot- und RAMAN-aktiv (ebenso alle Kombinations- und Oberschwingungen).

Die Zuordnung der Absorptionsbanden erfolgte an Hand des bekannten RAMAN-Spektrums von SPF₃⁴ und durch weiteren Vergleich mit den Spektren ähnlicher Moleküle mit C_{3v}-Symmetrie (OPF₃, OPCI₃, OPBr₃, SPIC₃ und SPBr₃).

Die Theorie⁶ fordert 3 Parallelbanden (die zur irreduzierbaren Darstellung A₁ gehören) mit einem Übergangsmoment parallel zur Kreisellachse und 3 Senkrechtbanden (E) mit einem Übergangsmoment senkrecht zur Kreisellachse. Bei nicht zu hoher Auflösung läßt sich die Rotationsstruktur einer Bande nicht mehr erkennen, wobei sich jedoch die verschiedenen Bandentypen charakteristisch durch ihre Konturen unterscheiden. Bei den Parallelbanden ergibt sich neben einem

¹ Vgl. hierzu I. S. ZIOMEK u. E. A. PIOTROWSKI, J. Chem. Phys. **34**, 1087 [1961].

² Q. WILLIAMS, I. SHERIDAN u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **20**, 164 [1952].

³ D. P. STEVENSON u. H. RUSSEL, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3264 [1939].

⁴ M. DELWAULLE u. F. FRANCOIS, C. R. Acad. Sci., Paris **226**, 894 [1948].

⁵ C. W. TULLOCK u. D. D. COFFMAN, J. Org. Chem. **25**, 2016 [1960].

⁶ G. HERZBERG, Infrared and RAMAN-Spectra of Polyatomic Molecules, D. van Nostrand Co., New York 1945.