

## Das Infrarotspektrum von $\text{KReO}_4$ <sup>1</sup> und $\text{NH}_4\text{ReO}_4$

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 Wasserdampf<sup>2</sup> wurden IR-Festkörperspektren von  $\text{KReO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  im Bereich zwischen  $4000 \text{ cm}^{-1}$  und  $290 \text{ cm}^{-1}$  gemessen<sup>3</sup>. Es ergaben sich keine Unterschiede hinsichtlich der Absorptionsbandenlagen bei den Spektren mit Nujol-Suspensionen und KBr-Preßlingen.

Die Reduktion der reduziblen Darstellung der Punktgruppe  $\text{T}_d$  bezüglich der Basis der Verrückungsvektoren vom tetraedrischen  $\text{ReO}_4^-$ <sup>4</sup> ergibt

$$\Gamma_{\text{schw}} = \text{A}_1 + \text{E} + 2 \text{F}_2$$

(für die eigentlichen Normalschwingungen). Während hierdurch die Auswahlregeln für die Schwingungsübergänge des freien Ions bestimmt sind, werden die Auswahlregeln für das  $\text{ReO}_4^-$  im Kristall in erster Näherung durch die sogenannte Site-Symmetrie<sup>5</sup> bestimmt (nullte Näherung Molekülkristall als orientiertes Gas ohne Wechselwirkung, zweite Näherung mit Faktorgruppenanalyse<sup>6</sup>). 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 sein<sup>5</sup>.

$\text{KReO}_4$  und  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  sind isomorph mit Scheelit ( $\text{CaWO}_4$ ). Die Raumgruppe des Scheelit und der mit Scheelit isomorphen Kristalle ist  $\text{C}_{4h}^6$ <sup>7,8</sup> [4 Ca in der speziellen Punktlage (a)<sup>9</sup>, 4 W in der Punktlage (b) und 16 O in der allgemeinen Punktlage (f)]. Als Site-Symmetrie folgt für  $\text{ReO}_4^- \text{S}_4$  (ebenso für  $\text{NH}_4^+$ ). Die Korrelation zwischen den irreduziblen Darstellungen von  $\text{T}_d$  und  $\text{S}_4$  ergibt sich, falls man die Punktgruppe  $\text{T}_d$  nach ihrer Untergruppe  $\text{S}_4$  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  $\text{F}_2$  gehörenden Absorptionsbanden ( $\nu_3$ ,  $\nu_4$ ) des freien Ions (für  $\nu_3$  beim  $\text{KReO}_4$  nur sehr schwach zu erkennen).

Zur Zuordnung der Banden bei  $361 \text{ cm}^{-1}$  ist zu sagen, daß bei den meisten tetraedrischen  $\text{XY}_4$ -Molekülen das Verhältnis  $\nu_4/\nu_2 > 1$  ist, wobei jedoch mit zunehmendem  $m_x/m_y$ -Verhältnis  $\nu_4/\nu_2$  abnimmt und sogar  $< 1$  werden kann<sup>10</sup> (z. B.  $\text{SiH}_4$ ). Während die RAMAN-Frequenzen  $\nu_2$  und  $\nu_4$  für das tetraedrische  $\text{ReO}_4^-$  zusammen fallen und die Berechnung von  $\nu_2$  auf der Basis des Valenzkraftmodells von HEATH und LINNETT<sup>11</sup> das ungefähre Zusammenfallen bestätigen<sup>4,12</sup> (eventuell  $\nu_4/\nu_2 > 1$ ), ist es dennoch möglich, daß bei Änderung der Symmetrie von  $\text{T}_d$  nach  $\text{S}_4$  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  $\text{ReO}_4^-$ -Koordinationspolyeders (vom Tetraeder zum tetragonalen Bisphenoid<sup>7</sup>) ergibt sich ebenfalls eindeutig aus dem Infrarotspektrum. Auf die den inneren Schwingungen des  $\text{NH}_4^+$ -Ions entsprechenden Absorptionsbanden im  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  soll hier nicht

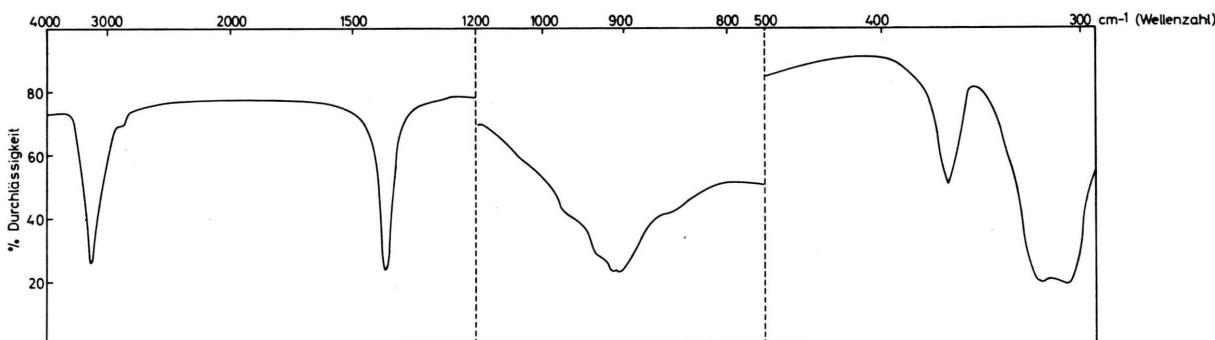


Abb. 1. Infrarotspektrum von  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  im Bereich zwischen  $4000$  und  $290 \text{ cm}^{-1}$ .

- Während unserer Untersuchungen wurde das Infrarotspektrum (ohne CsBr-Bereich) und das RAMAN-Spektrum von  $\text{KReO}_4$  veröffentlicht (ohne totale Zuordnung) von R. H. BUSEY u. O. L. KELLER, J. Chem. Phys. **41**, 215 [1964].
- O. GLEMSER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF, Z. Anorg. Allg. Chem. **334**, 21 [1964].
- Mit Leitz-Infrarotspektrographen Nr. 072 (NaCl- und KBr-Bereich), Nr. 372 (CsBr-Bereich).
- Beweis tetraedrischer Struktur des  $\text{ReO}_4^-$  in wässriger Lösung von H. H. CLAASSEN u. A. J. ZIELEN, J. Chem. Phys. **22**, 707 [1954].
- R. S. HALFORD, J. Chem. Phys. **14**, 8 [1946].

- D. F. HORNIC, J. Chem. Phys. **16**, 1063 [1948].
- Strukturberichte V, 89 [1937]. — J. BEINTEMA, Z. Krist. (A) **97**, 300 [1937].
- J. C. MOROW, Acta Cryst. **13**, 443 [1960].
- Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen, Gebr. Borntraeger, Berlin 1935.
- K. W. F. KOHLRAUSCH, RAMAN-Spektren, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943.
- D. F. HEATH u. J. W. LINNETT, Trans. Faraday Soc. **44**, 561, 878, 884 [1948].
- L. A. WOODWARD u. H. L. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. **52**, 615 [1956].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

T <sub>d</sub>	ReO <sub>4</sub> <sup>-4</sup>	S <sub>4</sub>	KReO <sub>4</sub> <sup>1</sup>		KReO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> ReO <sub>4</sub> <sup>+</sup>
	R		R	IR	IR	IR [cm <sup>-1</sup> ]
$\nu_1(A_1)$ , $\nu_2(E)$ , $\nu_3(F_2)$ , $\nu_4(F_2)$ ,	971 331 918 331	A(R) A(R) + B(R + IR) B(R + IR) + E(R + IR) B(R + IR) + E(R + IR)	966 ++  924, 897 ++	—  930 x 870 x 913, 898	— 361 (m) ? 967 (Sch) 929 (Sch) 866 (Sch) 915, 898 (st) 317, 304 (st)	— 361 (m) ? 967 (Sch) 930 (Sch) 866 (Sch) 914, 904 (st) 318, 303 (st)
$\delta_d(OReO)$						

Tab. 1. Absorptionsfrequenzen der inneren Schwingungen des ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> in KReO<sub>4</sub> und NH<sub>4</sub>ReO<sub>4</sub>. [<sup>+</sup> eigene Untersuchungen; <sup>++</sup> die Autoren geben für die vier möglichen Absorptionsbanden (A+2 B+E) in diesem Bereich ohne Zuordnung 350, 337 und 332 cm<sup>-1</sup> an; x Kombinationsschwingungen mit den Gitterschwingungen; (Sch) Schulter].

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

3240 cm<sup>-1</sup> [ $\nu_3(F_2)$ ], 2830 cm<sup>-1</sup> [2  $\nu_4(A_1 + E + F_2)$ ], 1411 cm<sup>-1</sup> [ $\nu_4(F_2)$ ].

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.

### 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 SPF<sub>3</sub> in der Literatur vor<sup>1</sup>. Aus Mikrowellenspektren<sup>2</sup>, durch Elektronenbeugung an gasförmigem SPF<sub>3</sub><sup>3</sup> und aus RAMAN-Spektren<sup>4</sup> ergab sich für SPF<sub>3</sub> C<sub>3v</sub>-Symmetrie (symmetrischer Kreisel:  $I_A = I_B \neq I_C$ ). 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 COFFMAN<sup>5</sup> 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.

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

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

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

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 reduziblen Darstellung der Punktgruppe C<sub>3v</sub> in der Basis der Verrückungsvektoren von SPF<sub>3</sub> ergibt für die eigentlichen Normalschwingungen

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

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

Die Zuordnung der Absorptionsbanden erfolgte an Hand des bekannten RAMAN-Spektrums von SPF<sub>3</sub><sup>4</sup> und durch weiteren Vergleich mit den Spektren ähnlicher Moleküle mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie (OPF<sub>3</sub>, OPCl<sub>3</sub>, OPBr<sub>3</sub>, SPCl<sub>3</sub> und SPBr<sub>3</sub>).

Die Theorie<sup>6</sup> fordert 3 Parallelbanden (die zur irreduziblen Darstellung A<sub>1</sub> gehören) mit einem Übergangsmoment parallel zur Kreiselachse und 3 Senkrechtkörperbanden (E) mit einem Übergangsmoment senkrecht zur Kreiselachse. 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

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

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

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