

Schwingungsspektrum und Kraftfeld von Natriumhexanitrokobaltat

WOLFGANG KRASSER

Zentrallabor für Chemische Analyse der Kernforschungsanlage Jülich GmbH

(Z. Naturforsch. 24 a, 1667—1668 [1969]; eingegangen am 26. Juli 1969)

The Raman spectrum of $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ has been measured in the range from 2000 to 50 cm^{-1} and the vibrational frequencies and their assignment are compared with infrared data already obtained. The force constants are calculated in the valence force field. With respect to vibrational spectroscopy the CoN_6 -octaeder and the NO_2 -group are assumed to be approximately two separate units. The justification of this approximation is discussed on the basis of the Raman spectrum and the selection rules for the symmetry point group S_6 of $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Gefärbte Substanzen mit Absorptionsbanden im kurzwelligen sichtbaren Spektralbereich eignen sich vorzüglich für die Aufnahme des Raman-Spektrums, wenn man einen He-Ne-Laser mit seinem relativ langwelligen Erregerlicht einsetzt¹. Ein Molekül mit inten-

Davon sind ramanaktiv die acht totalsymmetrischen Schwingungen der Symmetrieklasse A_g sowie die acht zweifach entarteten Schwingungen der Symmetrieklasse E_g . Die übrigen achtzehn irreduziblen Darstellungen sind infrarotaktiv. Um das Kraftfeld im Molekül zu bestimmen, ist daher mindestens eine achtreihige Säkulargleichung zu berechnen. Dieses Problem ist auch mit großen Rechenanlagen nur mit kaum noch vertretbarer Rechenzeit zu lösen. Aus diesem Grunde muß nach einer Näherung gesucht werden, die es erlaubt, das Problem auf Säkulargleichungen niedrigeren Grades zurückzuführen.

Diskussion und Zuordnung

Das Raman-Spektrum zeigt im kürzerwelligen Spektralbereich zwischen $1500-500\text{ cm}^{-1}$ im wesentlichen zwei besonders intensive Linien, die beide polarisiert sind. Im längerwelligen Teil des Spektrums zwischen 500 und 100 cm^{-1} wurden drei starke Linien bei 310 cm^{-1} ; 257 cm^{-1} und 176 cm^{-1} gefunden. Außerdem sind noch drei schwächere Banden bei 173 cm^{-1} ; 150 cm^{-1} und 135 cm^{-1} zu erkennen. Die gefundenen Linien sind in Tab. 1 angegeben.

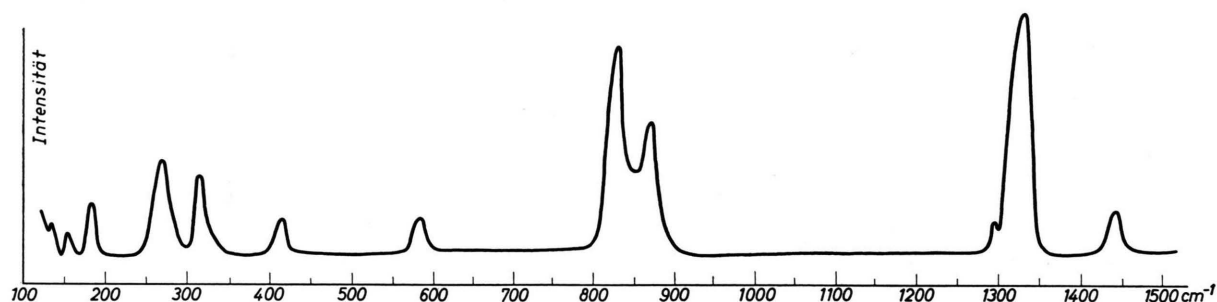


Abb. 1. Raman-Spektrum von $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

sivem Raman-Spektrum ist $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Das Infrarotspektrum mit einer möglichen Zuordnung ist bereits untersucht². Natriumhexanitrokobaltat gehört zur Symmetriepunktgruppe² S_6 und besitzt daher ein Symmetriezentrum. Wegen des für diese Symmetriepunktgruppe gültigen Alternativverbotes ergänzen sich IR- und Raman-Spektren. Aus diesem Grunde sind zur Berechnung des Kraftfeldes auch die Raman-Daten erforderlich. Die Aufnahme des Raman-Spektrums erfolgte mit dem LR-1 von Perkin-Elmer, das von uns zur Sicherstellung ausreichender Intensitäten mit einem 50 mW He-Ne-Laser der Firma Spectra Physics, Mountain View, Calif., ausgerüstet wurde. Die Wellenlänge der Erregerstrahlung beträgt $\lambda=6328\text{ Å}$. Die Spektren wurden in wäßrigem Milieu und von kristallinen Proben aufgenommen.

Die Schwingungen des Natriumhexanitrokobaltates lassen sich folgenden irreduziblen Darstellungen der Symmetriepunktgruppe zuordnen:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 8 A_g + 8 E_g + 9 A_u + 9 E_u.$$

¹ W. KRASSER u. H. W. NÜRNBERG, Naturwiss. 54, 134 [1967].

Kristallin [cm^{-1}]	H_2O [cm^{-1}]	Zuordnung	
135		$\delta(\text{NCoN})$	
150	150		
173			
176	175		
255	245	$\delta(\text{NO}_2)$	A_g
310 p *	300 p	$\text{Co}-\text{N}$ st	
413	410		
835 p	840 p	$\delta(\text{NO}_2)$	
860	857	$\delta(\text{NO}_2)$	A_g
1330 p	1327 p	$\text{N}=\text{O}$ st	
1430		$\text{N}=\text{O}$ st	

* p = polarisierte Raman-Bande der irreduziblen Darstellung A_g .

Tab. 1. Raman-Banden und Zuordnung des $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$.

Vergleicht man Raman- und Infrarot-Spektrum, so ergibt sich, daß bei großen Wellenzahlen trotz des Alternativverbots im Raman-Spektrum die gleichen Banden gefunden werden wie im IR-Spektrum.

² I. NAKAGAWA, T. SHIMANOUSHI u. K. YAMASAKI, Inorg. Chem. 3, 772 [1964].



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 digitalized 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.

So tritt zum Beispiel die nichttotalsymmetrische N=O-Valenzschwingung im Raman-Spektrum bei 1430 cm^{-1} und im Infrarotspektrum bei 1425 cm^{-1} auf. Das gleiche gilt für die totalsymmetrische N=O-Valenzschwingung, die sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum bei 1330 cm^{-1} zu finden ist. Die polarisierte Raman-Bande bei 840 cm^{-1} ist der NO_2 -Deformationsschwingung zuzuordnen. Sie ist ebenfalls im IR-Spektrum zu beobachten.

Bei kleineren Wellenzahlen dagegen scheint das Alternativverbot nicht verletzt zu sein. Die polarisierte Bande bei 300 cm^{-1} ist die totalsymmetrische Co-N-Valenzschwingung. Die entsprechenden infrarotaktiven Schwingungen² liegen bei 451 cm^{-1} und 373 cm^{-1} . Die $\delta(\text{Co-N})$ -Deformationsschwingungen treten im Raman-Spektrum bei 176 cm^{-1} und 145 cm^{-1} auf. Eventuell gehört auch eine sehr schwache Bande bei 135 cm^{-1} zu diesen Schwingungen. Eine der polarisierten Raman-Bande bei 255 cm^{-1} entsprechende Schwingung wird im Infrarotspektrum bei 250 cm^{-1} gefunden. Sie wird einer $\delta(\text{NO}_2)$ -Nickschwingung zugeordnet.

Wie aus dem Raman- und Infrarot-Spektrum hervorgeht, scheint für alle Schwingungen, die der NO_2 -Gruppe zuzuordnen sind, das Alternativverbot nicht zu gelten, dagegen bleibt für alle Schwingungen der CoN_6 -Konfiguration das Alternativverbot bestehen.

Aus diesem Befund kann geschlossen werden, daß näherungsweise die NO_2 -Gruppe und der CoN_6 -Oktaeder unabhängig voneinander schwingen. Diesem Verhalten entspricht auch die Zahl der gefundenen polarisierten Linien im Raman-Spektrum.

Statt der acht zu erwartenden polarisierten Linien für die Symmetriepunktgruppe S_6 erhält man nur drei polarisierte Linien. Behandelt man den CoN_6 -Oktaeder und die NO_2 -Gruppe als Einheiten, die sich in schwingungsspektroskopischer Hinsicht wie zwei getrennte Moleküle verhalten, so würde man für die NO_2 -Gruppe zwei polarisierte Linien erwarten, nämlich die totalsymmetrische N=O-Valenzschwingung und die totalsymmetrische $\delta(\text{NO}_2)$ -Deformationsschwingung. Für den Oktaeder CoN_6 hingegen resultiert dann nur eine polarisierte Linie, und zwar die totalsymmetrische Co-N-Valenzschwingung des Oktaeders. Ein derartiges schwingungsspektroskopisches Verhalten steht im Einklang mit unseren Meßergebnissen und wird daher der Berechnung der Kraftkonstanten zugrunde gelegt.

Berechnung des Kraftfeldes

Die Kraftkonstanten wurden auf der Basis des Valenzkraftfeldes³ nach dem Kopplungsstufenverfahren

von FADINI^{4,5} ermittelt⁶. Der Oktaeder CoN_6 und die NO_2 -Gruppe werden schwingungsspektroskopisch als separate Einheiten betrachtet. Für die CoN_6 -Gruppe werden die F- und G-Matrizen³ der Oktaeder O_h verwendet. Für die NO_2 -Gruppe setzt man die F- und G-Matrizen eines gewinkelten (XY_2)-Moleküls³ ein. Der N=O-Abstand² beträgt $1,19\text{ \AA}$, der Co-N-Abstand beträgt $2,03\text{ \AA}$ und der Winkel zwischen den beiden N=O-Bindungen beträgt $\beta = 125^\circ 16'$.

Zur Berechnung des Kraftfeldes des Oktaeders CoN_6 müssen sieben Kraftkonstanten bestimmt werden. Als Meßdaten werden die totalsymmetrische Co-N-Valenzschwingung und die $\delta(\text{CoN}_2)$ -Deformationsschwingung im Raman-Spektrum sowie die Co-N-Schwingung und die $\delta(\text{CoN}_2)$ -Deformationsschwingung im Infrarotspektrum herangezogen. Bei der aufgespaltenen Co-N-Valenzschwingung wird der Mittelwert der beiden Bandenlagen eingesetzt. Man erhält die in der folgenden Tabelle angegebenen Kraftkonstanten.

Kraftkonstanten	[mdyn · Å ⁻¹]
$f_{\text{Co-N}} + 4 f^1(\text{Co-N}; \text{Co-N}) + f^2(\text{Co-N}, \text{Co-N})$	0,762
$f_{\text{Co-N}} - f^2(\text{Co-N}, \text{Co-N})$	0,936
$f(\text{Co-N}; \delta(\text{CoN}_2))$	0,002
$f(\delta(\text{CoN}_2)) - 2 f(\delta(\text{CoN}_2); \delta(\text{CoN}_2))$	0,064
$f_{\text{N=O}}$	12,619
$f(\text{N=O}; \text{N=O})$	0,437
$f_{\delta(\text{NO}_2)}$	0,641
$f(\text{N=O}; \delta(\text{NO}_2))$	0,043

Tab. 2. Kraftkonstanten des $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ auf der Basis des Valenzkraftfeldes.

Läge ein reiner Oktaeder der Symmetriepunktgruppe O_h vor, so würde man im Raman-Spektrum drei Banden erwarten, und zwar eine totalsymmetrische polarisierte und eine nichtpolarisierte Metalligandschwingung sowie eine Deformationsschwingung. Im Raman-Spektrum des $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ findet man jedoch außer der totalsymmetrischen Metalligandschwingung bei 305 cm^{-1} keine zweite Co-N-Valenzschwingung. Aus diesem Grunde können nicht alle Kraftkonstanten einzeln bestimmt werden, sondern für den Oktaeder CoN_6 können nur Linearkombinationen von Kraftkonstanten angegeben werden. Für die NO_2 -Gruppe dagegen ist die Ermittlung aller Kraftkonstanten des Valenzkraftfeldes möglich.

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. W. NÜRNBERG möchte ich für die stete Förderung dieser Arbeit herzlich danken.

³ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966.

⁴ A. FADINI, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 [1964].

⁵ W. SAWODNY, A. FADINI u. K. BALLEIN, Spectrochim. Acta **21**, 995 [1965].

⁶ Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage IBM-360/75 in der Programmiersprache Fortran durchgeführt.

Dem Zentralinstitut für Angewandte Mathematik der Kernforschungsanlage Jülich GmbH danke ich für die Ausarbeitung des Programms und die Berechnung der Matrizen.