

# Elektronenspektren der Fluoro-Chloro-Osmate(IV), $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ , $n = 0-6$

W. Preetz und D. Ruf

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel

Z. Naturforsch. **41 a**, 871–878 (1986); eingegangen am 22. März 1986

*Electronic Spectra of Fluoro-Chloro-Osmates(IV),  $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 0-6$*

The electronic absorption spectra of the solid tetraalkylammonium salts of  $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 0-6$ , including the stereoisomers for  $n = 2, 3, 4$ , are measured at 10 K. The strong bands in the UV/VIS region are assigned to charge-transfer transitions from  $\pi(t_{1u}, t_{2u})$  and  $\sigma(t_{1u})$  Cl orbitals into the  $\pi(t_{2g}^4)$  Os(IV) level. The observed splittings and shifts are interpreted by qualitative MO treatment according to point groups  $D_{4h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{3v}$  and  $C_{2v}$  of the mixed complexes. The weak intraconfigurational transitions within the  $t_{2g}^4$  configuration of Os(IV) are splitted by spin orbit coupling and lowered symmetry into multiplets with up to five states, observed in the NIR regions 4700–7300, 10 700–13 200 and 17 000–21 600  $\text{cm}^{-1}$ . The O–O-transitions are deduced from vibrational fine structure; in some cases they are confirmed by electronic Raman bands with the same frequencies and by hot bands observed in the normal temperature spectra. Within the series of complexes all absorption bands are shifted systematically to higher energies with increasing number of F-ligands.

## Einleitung

Die elektronisch angeregten Zustände von  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  und anderen oktaedrischen Übergangsmetallkomplexen sind mit verschiedenen Methoden eingehend studiert worden. Die Interpretation der energieärmeren Übergänge am Zentralion beruht neben den Absorptionsspektren [1–3] auch auf Messungen des magnetischen Verhaltens, des magnetischen Zirkulardichroismus (MCD) [4, 5] und vor allem den hoch aufgelösten Lumineszenzspektren bei tiefer Temperatur [6–8]. Die im sichtbaren und UV-Bereich auftretenden intensiven Banden sind auf der Grundlage der MO-Theorie als Elektronenübertragungsvorgänge (CT-Übergänge) aus Ligandenniveaus zum Zentralion gedeutet worden [1, 9]. Auf dieser Grundlage ließen sich auch die Absorptionsspektren einiger gemischter Hexahalogenokomplexe aus den Serien  $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ ,  $[\text{OsCl}_n\text{I}_{6-n}]^{2-}$ ,  $[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$  sowie einiger bindungsisomerer Halogeno-Rhodano-Osmate(IV) diskutieren [10–15]. Die Zuordnung wird dabei um so schwieriger, je weiter die Punktsymmetrie erniedrigt ist und je weniger sich die Liganden in ihren optischen Elektronegativitäten unterscheiden. Im Vergleich zu den früher registrierten Lösungsspek-

tren erreicht man durch Messung an dünnen Schichten der festen Komplexsalze bei tiefer Temperatur (10 K) eine beträchtliche Verbesserung der Auflösung; dennoch ist mit Überlagerungen der aufgrund niedriger Symmetrie und durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Banden zu rechnen.

Wie im folgenden ausgeführt wird, bieten die kürzlich dargestellten Fluoro-Chloro-Osmate(IV) des Typs  $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ , von denen für  $n = 2, 3, 4$  auch die reinen Stereoisomeren isoliert wurden [16], günstige Voraussetzungen für die Zuordnung der im UV-Bereich gemessenen CT-Banden. Außerdem werden die im NIR-Bereich registrierten Intraconfigurationsübergänge innerhalb des durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Grundzustandes von Os(IV) diskutiert.

## Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 sind die elektronischen Absorptionsspektren der Fluoro-Chloro-Osmate(IV) wiedergegeben. Im kurzwelligen Bereich werden die intensiven Elektronenübertragungsbanden, im längerwelligen Teil die schwachen Intraconfigurationsübergänge beobachtet.

### Elektronenübertragungsbanden

Bei den im Absorptionsspektrum von  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  auftretenden CT-Banden handelt es sich um Ein-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz, Institut für anorganische Chemie der Universität Kiel, Olshausenstr. 40, D-2300 Kiel.

0340-4811 / 86 / 0600-0871 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.



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.

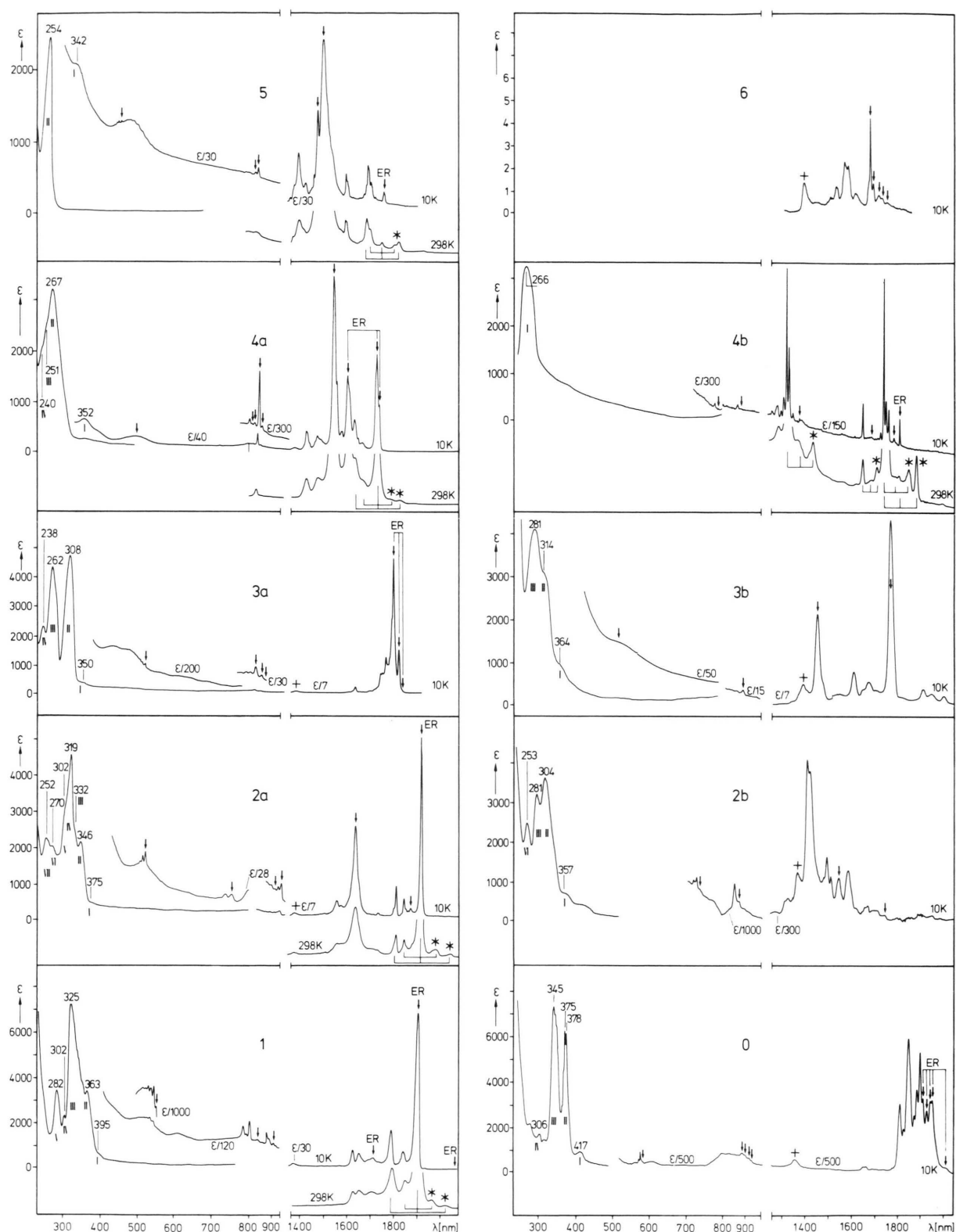


Abb. 1. Absorptionsspektren von  $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 0-6$ ;  $a \cong \text{cis}$ ,  $b \cong \text{trans}$ . Links: Elektronenübertragungsbanden der Tetrabutylammoniumsalze, Maxima in nm; rechts: Intrakonfigurationsübergänge der Tetraethylammoniumsalze, gemessen bei 10 K, + = Quarzabsorption, \* = hot band.

elektronenübergänge aus  $\sigma(t_{1u})$  und  $\pi(t_{1g}, t_{1u}, t_{2u})$ -Orbitalen der Liganden in das nur teilweise besetzte  $d(\pi t_{2g})$ -Niveau von Os(IV). Sowohl die Analyse der Absorptionsspektren als auch Rechnungen haben zu der folgenden, nach steigenden Energien geordneten Reihe der MOs geführt [1, 5]:

$$d_{eg} < dt_{2g} < \pi t_{1g} < (\pi + \sigma) t_{1u} < \pi t_{2u} \\ < (\pi + \sigma) t_{1u} < \pi t_{2g} \ll \sigma(e_g, a_{1g}).$$

Die CT-Übergänge sind generell spin- und aus den  $t_{1u}$ - und  $t_{2u}$ -Niveaus auch Laporte-erlaubt, aus  $t_{1g}$  und  $t_{2g}$  dagegen Laporte-verboten. Dementsprechend zeigt das Spektrum von  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ , Abb. 1, eine schwache (417 nm) und zwei intensive CT-Bande (375, 345 nm). Die relativ schwache Bande bei 306 nm wird als  $(\sigma + \pi) t_{1u} \rightarrow dt_{2g}$  angesehen, während Übergänge in das  $d_{eg}$ (LUMO)-Niveau bei deutlich höheren Energien und damit außerhalb des erfaßten Meßbereiches liegen sollten.

Für eine genauere Behandlung der Absorptionsspektren ist die Aufspaltung der Orbitale durch die Spin-Bahn-Kopplung zu berücksichtigen, die vom Landéparameter  $\zeta$  abhängt. Er beträgt für Cl 587 und für F = 269  $\text{cm}^{-1}$ . Die Effekte durch die Liganden sind also im Vergleich zu den Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden zu gering, um aufgelöst zu werden.

Bei der Interpretation der CT-Spektren der gemischten Komplexe des Systems  $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 1-5$ , wird von der grundsätzlich gleichen Reihenfolge der Energieniveaus wie im  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  ausgegangen. Die Koordinierung verschiedener Liganden bewirkt jedoch durch Erniedrigung der Punktsymmetrie beträchtliche Aufspaltungen der entarteten Zustände. Wegen des großen Unterschieds der optischen Elektronegativitäten (Cl: 3,0; F: 3,9) erscheint eine Aufteilung der  $6\sigma$ - und  $12\pi$ -Orbitale der Liganden in solche, die zu F und andere die zu Cl gehören, gerechtfertigt. Diese Separierung wird gruppentheoretisch entsprechend der Punktsymmetrie der verschiedenen Komplexionen vorgenommen. Die Niveaus des F sind soweit abgesenkt, daß davon ausgehende Ladungsübertragungen jenseits der Meßgrenze von 200 nm liegen. Die beobachteten CT-Übergänge erfolgen demnach nur aus Orbitalen der Cl-Liganden. Mit steigendem Fluorgehalt nimmt die Anzahl der zu berücksichtigenden Niveaus ab, und die UV-Spektren werden zunehmend übersichtlicher. Die den in Abb. 1 wiedergegebenen Absorptionsspektren ange-

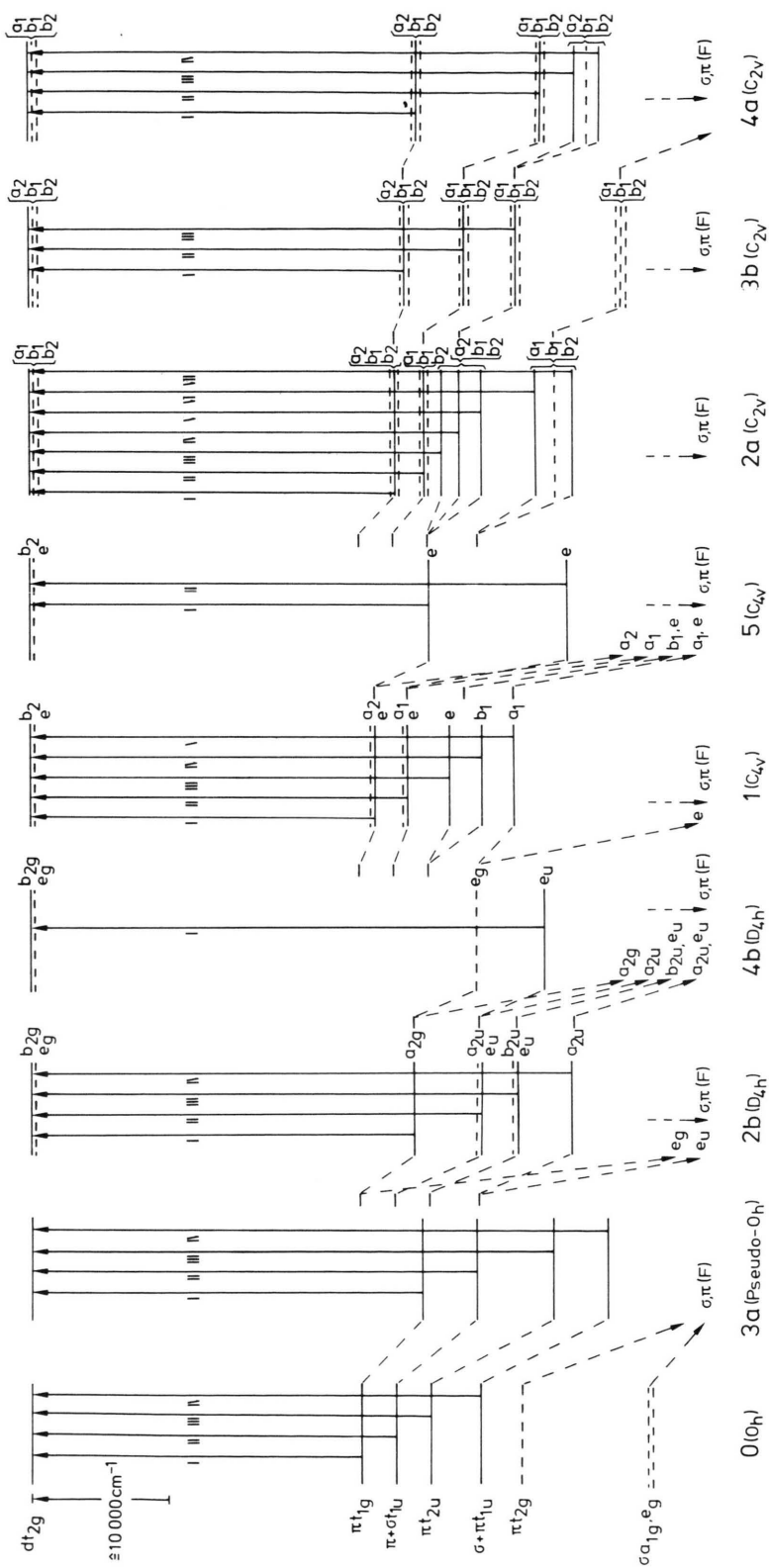
paßten MO-Diagramme sind in Abb. 2 zusammengestellt. In diesen ist die nicht genau bekannte Lage der Niveaus der F-Liganden durch nach unten weisende Pfeile angedeutet.

Die mit steigenden  $n$ -Werten einhergehende Zunahme der Summe der optischen Elektronegativitäten aller Liganden hat eine Erschwerung des Ladungsüberganges zur Folge, die man an der systematischen hypsochromen Verschiebung der einander entsprechenden Banden erkennt. Das zeigt sich visuell an den festen Komplexsalzen durch eine Farbaufhellung. Von den Stereoisomeren weisen erwartungsgemäß die trans-Komplexe **2b** und **4b** mit  $D_{4h}$ -Symmetrie die einfacheren Spektren auf.

Das für **0** ( $O_h$ ) und **3a** ( $C_{3v}$ ) einander völlig entsprechende Bandenmuster legt es nahe, auf den letzteren Komplex das Konzept der holoedrischen Symmetrie (Pseudo- $O_h$ ) anzuwenden, wie das bereits früher für das isostere Chloro-Bromo-Osmat(IV) geschehen ist [10]. Fac- $[\text{OsF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$  zeigt nämlich ein Absorptionsspektrum, wie es für einen oktaedrischen Komplex mit den sechs hypothetischen Liganden  $(\text{Cl} + \text{F})/2$  mit der optischen Elektronegativität 3,45 zu erwarten ist.

Die als Folge des trans-Effekts bereits schwingungsspektroskopisch nachgewiesene festere Bindung der Cl-Liganden in unsymmetrischen F–Os–Cl-Achsen, verglichen mit symmetrischen Gruppierungen Cl–Os–Cl [16], ist auch in den CT-Spektren erkennbar. So findet man bei **1**, **2a** und **3b**, in denen beide Typen nebeneinander vorliegen, Aufspaltungen bzw. Verbreiterungen. Die jeweils längerwelligen Teilbanden werden Übergängen von trans-gefestigten und damit dem Zentralion näheren Cl-Liganden, die kürzerwelligen von normal-gebundenen der symmetrischen Cl–Os–Cl-Achsen zugeordnet. Dementsprechend treten bei **2b** und **4b** mit ausschließlich symmetrisch koordinierten Achsen die CT-Banden bei relativ hohen, bei **3a**, **4a** und **5** mit ausschließlich trans-gefestigten Cl-Liganden bei relativ niedrigen Energien auf.

Von den fluorhaltigen Komplexen zeigt nur **1** auf der Bande III eine Schwingungsfeinstruktur. Die Sequenz liegt bei 305  $\text{cm}^{-1}$ . Es handelt sich um die Kopplung des orbitalerlaubten CT-Übergangs  $e \rightarrow b_2$  mit den symmetrischen Valenzschwingungen  $\nu_1(A_1)$  bzw.  $\nu_2(A_1)$ , die im Ramanspektrum bei 335  $\text{cm}^{-1}$  gemessen werden. Sie sind im elektronisch angeregten Zustand verglichen mit der Grundschwingung um etwa 10% erniedrigt.

Abb. 2. MO-Schemata der Elektronenübertragungsbanden für  $(TBA)_2[OsF_nCl_{6-n}]$ ,  $n = 0-5$ ;  $a \equiv \text{cis}$ ,  $b \equiv \text{trans}$ .

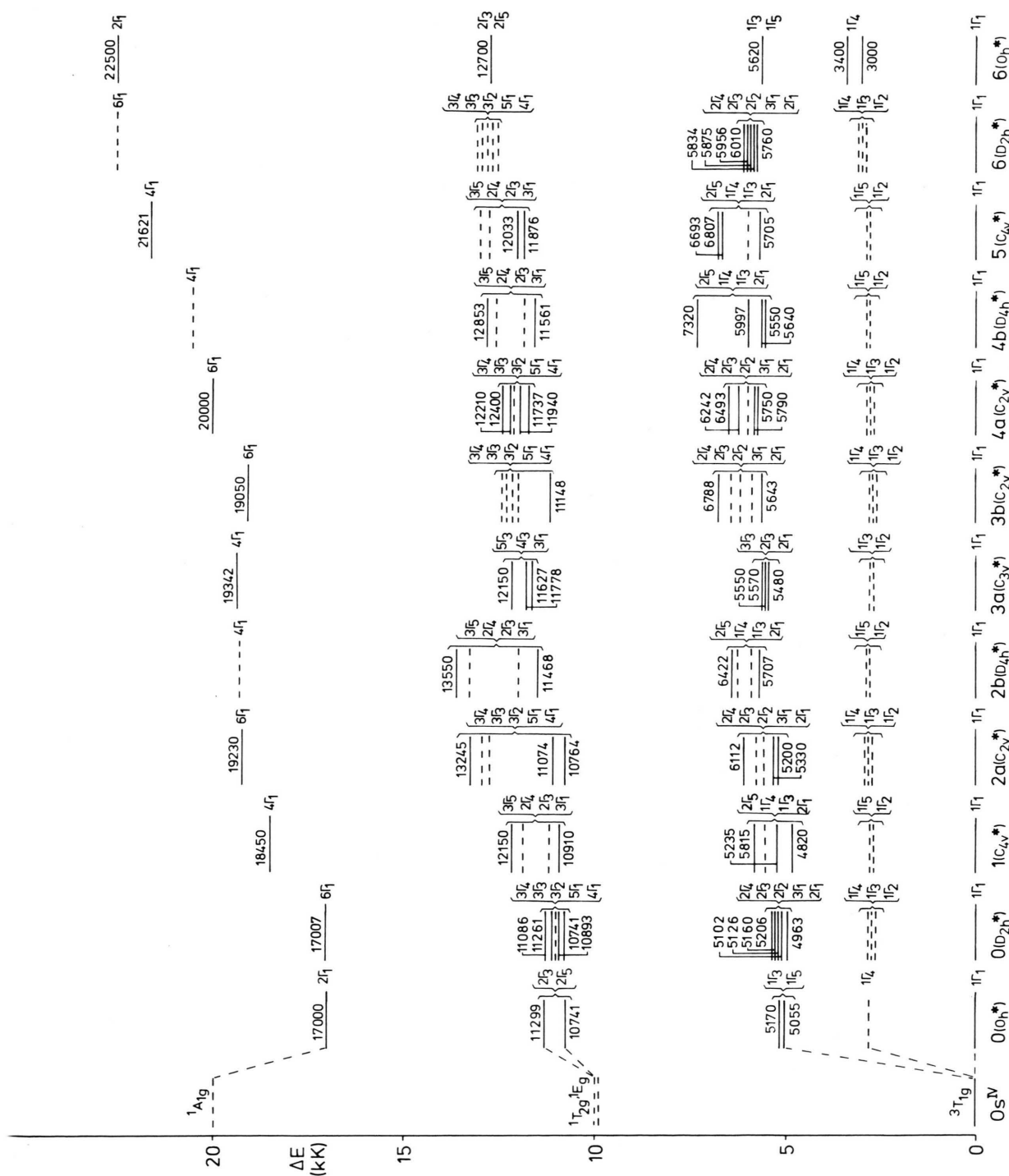


Abb. 3. Energieniveauschema der Intraconfigurationsübergänge für  $(\text{TEA})_2[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]$ ,  $n = 0-6$ ;  $a \equiv \text{cis}$ ,  $b \equiv \text{trans}$ ; ausgezogene Niveaus: gemessene Werte, gestrichelte Niveaus: geschätzte Werte.

Tab. 1. Auswahlregeln der elektrischen (e.D.) bzw. magnetischen Dipolstrahlung (m.D.) und der elektrischen Quadrupolstrahlung (e.Q.) innerhalb der  $t_{2g}^4$ -Konfiguration vom Grundterm  $1\Gamma_1$  in den Doppelgruppen  $O_h^*$ ,  $D_{4h}^*$ ,  $D_{2h}^*$ ,  $C_{4v}^*$ ,  $C_{3v}^*$  und  $C_{2v}^*$ ; + für erlaubte, – für verbotene Übergänge.

$O_h^*$ Operator	$1\Gamma_1(A_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(A_{1g})$	$\Gamma_3(E_g)$	$\Gamma_4(T_{1g})$				$\Gamma_5(T_{2g})$			
$T_{1u}$	e.D.	—	—	—				—		
$T_{1g}$	m.D.	—	—	+				—		
$E_g, T_{2g}$	e.Q.	—	+	—				+		
$D_{4h}^*$	$1\Gamma_1(A_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(A_{1g})$	$\Gamma_1(A_{1g})$	$\Gamma_3(B_{1g})$	$\Gamma_2(A_{2g})$	$\Gamma_5(E_g)$			$\Gamma_4(B_{2g})$	$\Gamma_5(E_g)$	
$A_{2u}, E_u$	e.D.	—	—	—	—	—			—	—
$A_{2g}, E_g$	m.D.	—	—	—	+	+			—	+
$A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g$	e.Q.	+	+	+	—	+			+	+
$D_{2h}^*(C_2^*)$	$1\Gamma_1(A_g) \rightarrow \Gamma_1(A_g)$	$\Gamma_1(A_g)$	$\Gamma_1(A_g)$	$\Gamma_2(B_{1g})$	$\Gamma_3(B_{2g})$	$\Gamma_4(B_{3g})$	$\Gamma_2(B_{1g})$	$\Gamma_3(B_{2g})$	$\Gamma_4(B_{3g})$	
$B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}$	e.D.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$	m.D.	—	—	—	+	+	+	+	+	+
$A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}$	e.Q.	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$C_{4v}^*$	$1\Gamma_1(A_1) \rightarrow \Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_3(B_1)$	$\Gamma_2(A_2)$	$\Gamma_5(E)$			$\Gamma_4(B_2)$	$\Gamma_5(E)$	
$A_1, E$	e.D.	+	+	—	—	+			—	+
$A_2, E$	m.D.	—	—	—	+	+			—	+
$A_1, B_1, B_2, E$	e.Q.	+	+	+	—	+			+	+
$C_{3v}^*$	$1\Gamma_1(A_1) \rightarrow \Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_3(E)$	$\Gamma_2(A_2) \quad \Gamma_3(E)$				$\Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_3(E)$		
$A_1, E$	e.D.	+	+	—				+	+	
$A_2, E$	m.D.	—	+	+				—	+	
$A_1, E$	e.Q.	+	+	—				+	+	
$C_{2v}^*(cis)$	$1\Gamma_1(A_1) \rightarrow \Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_2(A_2)$	$\Gamma_2(A_2)$	$\Gamma_3(B_1)$	$\Gamma_4(B_2)$	$\Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_3(B_1)$	$\Gamma_4(B_2)$	
$A_1, B_1, B_2$	e.D.	+	+	—	—	+	+	+	+	+
$A_2, B_1, B_2$	m.D.	—	—	+	+	+	+	—	+	+
$A_1, A_2, B_1, B_2$	e.Q.	+	+	+	+	+	+	+	+	+
$C_{2v}^*(mer)$	$1\Gamma_1(A_1) \rightarrow \Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_1(A_1)$	$\Gamma_2(A_2)$	$\Gamma_3(B_1)$	$\Gamma_4(B_2)$	$\Gamma_2(A_2)$	$\Gamma_3(B_1)$	$\Gamma_4(B_2)$	
$A_1, B_1, B_2$	e.D.	+	+	+	—	+	+	—	+	+
$A_2, B_1, B_2$	m.D.	—	—	—	+	+	+	+	+	+
$A_1, A_2, B_1, B_2$	e.Q.	+	+	+	+	+	+	+	+	+

### Intrakonfigurationsübergänge

Im nahen infraroten Bereich (NIR) treten im Vergleich zu den sehr intensiven und breiten CT-Banden wesentlich schwächere, aber schärfere Absorptionen auf, Abb. 1, rechte Seite. Es handelt sich um Intrakonfigurationsübergänge innerhalb der low-spin  $t_{2g}^4$ -Konfiguration von Os(IV). Nach magnetischen Messungen liegt ein  $^3T_{1g}$ -Grundzustand vor [17, 18]. Von diesem erfolgen Übergänge in die Singulett-Zustände  $^1T_{2g}$ ,  $^1E_g$  und  $^1A_{1g}$ . Unter dem Einfluß der starken Spin-Bahn-Koppelung,  $\zeta Os^{IV}$  ca.  $3200\text{ cm}^{-1}$ , spaltet  $^3T_{1g}$  auf in  $\Gamma_1$ ,

$\Gamma_4$ ,  $\Gamma_3$  und  $\Gamma_5$  mit  $\Gamma_1$  als neuem Grundzustand. Für die Singulett-Zustände ergeben sich entsprechend die irreduziblen Darstellungen  $\Gamma_3$ ,  $\Gamma_5$  und  $\Gamma_1$ , Abbildung 3. Die Inter- und Intrakonfigurationsübergänge sind nach den Auswahlregeln für die elektrische Dipolstrahlung paritätsverboten und besitzen daher nur geringe Oszillatorstärken. Darüber hinaus sind die Übergänge zu den Singulett-Zuständen spin-verboten, wodurch sich die Intensität nochmals um den Faktor 10 verringert [19].

Als Folge der Symmetrierniedrigung in der oktaedrischen Doppelgruppe  $O_h^*$  nach  $D_{4h}^*$ ,  $D_{2h}^*$ ,  $C_{4v}^*$ ,  $C_{3v}^*$  und  $C_{2v}^*$  in der Komplexreihe  $[OsF_nCl_{6-n}]^{2-}$

spalten die bahnentarteten Niveaus entsprechend der Zusammenstellung in Abb. 3 weiter auf. Dadurch wird das Paritätsverbot eingeschränkt, und einige Übergänge sind formal als elektrische Dipolstrahlung erlaubt. In Tab. 1 sind für die interessierenden Punktgruppen neben den Vektoren für den elektrischen und magnetischen Dipolmomentoperator und den Tensoren für den elektrischen Quadrupolmomentoperator die symmetriebedingten Auswahlregeln zusammengestellt. Die erlaubten elektrischen Dipolstrahlungsübergänge sollten am intensivsten, die erlaubten elektrischen Quadrupolstrahlungsübergänge am schwächsten auftreten.

Die ungefähre Lage und Intensität der Absorptionsbanden der Fluoro-Chloro-Osmate(IV) korreliert mit denen der eingehend untersuchten Spektren von  $[\text{OsCl}_6]^{2-}$  und der niedersymmetrischen Komplexe des Typs  $[\text{OsX}_4\text{ox}]^{2-}$  bzw.  $[\text{OsX}_n\text{Y}_{4-n}\text{ox}]^{2-}$ ,  $\text{X} \neq \text{Y} = \text{Cl, Br, I}$ , ox = Oxalat, sowie der bindungsisomeren Halogeno-Rhodano-Osmate(IV) [2, 3, 14, 15, 19, 20, 21]. Für die sich von  $\text{O}_h^*$  durch Symmetrierniedrigung ableitenden Untergruppen liegen die Übergänge in deutlich gegeneinander abgegrenzten Spektralbereichen. Man beobachtet sie für die Folgeterme aus  $1\Gamma_5$ ,  $1\Gamma_3$  zwischen 4700 und 7300, aus  $2\Gamma_5$ ,  $2\Gamma_3$  zwischen 10 700 und 13 200, aus  $2\Gamma_1$  zwischen 17 000 und 21 600  $\text{cm}^{-1}$ . Der niedrigste Intrakonfigurationsübergang  $1\Gamma_1 \rightarrow 1\Gamma_4$  wird in keinem Fall gemessen. Er dürfte jedoch wie für  $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_6]$  bei 2800  $\text{cm}^{-1}$  zu suchen sein.

Häufig werden die elektronischen Übergänge durch Kopplung mit Schwingungen geeigneter Rasse erheblich verstärkt. Das zeigt sich insbesondere in den Spektren der zentrosymmetrischen Komplexe **2b** und **4b**, Abbildung 1. Die als Dipolstrahlung verbotenen O–O-Übergänge weisen  $\epsilon$ -Werte von nur 0,5–4  $\text{cm}^2/\text{mMol}$  auf. Erst durch Kopplung mit antisymmetrischen Schwingungen entstehen scharfe und relativ intensive Banden. Für die Zuordnung ist daher die Analyse der Schwingungsfineinstruktur sehr wichtig. Bei den gemischten Fluoro-Chloro-Komplexen kommt eine ganze Reihe unterschiedlicher Valenz- und Deformationsschwingungen in Betracht [16], so daß die beobachteten Maxima häufig durch Kopplung mit verschiedenen Moden erklärbar sind.

Eindeutig lassen sich die in Absorption schwachen O–O-Elektronenbanden dann festlegen, wenn die Messung des elektronischen Ramanspektrums (ER) gelingt, weil die d–d-Übergänge nach den Auswahl-

regeln als Raman-Streuung erlaubt sind. Aus apparatetechnischen Gründen (Anregung im sichtbaren Spektralbereich, Grenze der Empfindlichkeit des Photomultipliers bei ca. 12 000  $\text{cm}^{-1}$ ) werden nur die energieärmsten elektronischen Ramansignale bis etwa 6500  $\text{cm}^{-1}$  erfaßt. Die auf diese Weise bestätigten O–O-Übergänge sind in Abb. 1 durch Pfeile mit dem Zusatz ER gekennzeichnet.

Während die Anzahl der registrierten elektronischen Ramanbanden meistens geringer als theoretisch erwartet ist, findet man beim festen  $(\text{TEA})_2[\text{OsCl}_6]$  fünf scharfe Signale, denen die langwelligsten Maxima im Absorptionsspektrum entsprechen. Das an einer Dichlormethanolösung registrierte Ramanspektrum zeigt dagegen in diesem Bereich nur zwei Banden, wie sie für das oktaedrische Ion erwartet werden. Im festen Zustand ist die Symmetrie des Hexachloroosmats offensichtlich erniedrigt. Aus der vollständigen Aufhebung der Entartung kann auf eine orthorhombische Verzerrung entsprechend der Punktgruppe  $D_{2h}$  geschlossen werden. An  $(\text{TEA})_2[\text{OsF}_6]$  ist zwar die Messung des elektronischen Ramanspektrums bisher nicht gelungen, die Analyse der Schwingungsfineinstruktur des Absorptionsspektrums ergibt aber ebenfalls fünf Übergänge. Daher wird auch für dieses Komplexsalz  $D_{2h}$ -Symmetrie angenommen. Aufgrund des Schwingungsspektrums ist für  $\text{Cs}_2[\text{OsF}_6]$   $D_{3d}$ -Symmetrie postuliert worden [16]. Die Energien der angeregten Terme für  $[\text{OsF}_6]^{2-}$  in der Punktgruppe  $\text{O}_h^*$  sind [22] entnommen worden.

Die Zuordnung der O–O-Übergänge wird in einigen Fällen durch die Beobachtung von „hot bands“ unterstützt. Dabei handelt es sich um elektronische Übergänge, die aus dem ersten angeregten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands erfolgen. Ihre Intensität nimmt mit steigender Temperatur zu, so daß sie in den bei Raumtemperatur (298 K) registrierten Spektren von **1**, **2a**, **4a**, **4b** und **5** gut zu erkennen sind, in den Tieftemperaturspektren (10 K) aber fehlen. Die Lage der teilweise sehr schwachen O–O-Übergänge ergibt sich eindeutig durch das symmetrische Auftreten schwingungsgekoppelter Banden auf der höher- und der entsprechenden „hot bands“ auf der niederfrequenten Seite.

In dem Energieniveauschema, Abb. 3, sind nicht nur die beobachteten, sondern alle gruppentheoretisch erwarteten Intrakonfigurationsübergänge zusammengestellt. Die rassenmäßige Zuordnung der

einzelnen angeregten Spaltterme ist z. Z. nicht möglich, weil Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht an Einkristallen ausstehen. Auch die Messungen des Depolarisationsgrades der elektronischen Ramanbanden sind bisher unbefriedigend verlaufen. Die beträchtlichen Intensitätsunterschiede innerhalb der einzelnen Bandengruppen deuten aber darauf hin, daß gemäß Tab. 1 die jeweils stärksten Maxima den erlaubten elektrischen Dipolstrahlungsübergängen zuzuordnen sind.

Die systematische hypsochrome Verschiebung aller Intrakonfigurationsübergänge mit zunehmendem Fluorgehalt entspricht der Erwartung gemäß der nephelauxetischen Reihe und steht für die Abnahme der Kovalenz in den Metall-Ligand-Bindungen. In der gleichen Richtung nehmen die Extinktionskoeffizienten der d-d-Banden ab.

### Experimentelles

Zur Darstellung der Tetraethylammonium(TEA)-Komplexsalze werden die in [16] beschriebenen Cs-Salze des Systems  $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 1-5$ , aus wäß-

riger Lösung in Gegenwart von Trilaurylammoniumsulfat in Ether extrahiert. Aus der mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten organischen Phase fallen nach Zugabe von (TEA)Cl, gelöst in Isopropanol, die (TEA)-Verbindungen aus. Sie werden aus Methanol durch Zusatz von Diethylether und Abkühlen im Gefrierschrank umkristallisiert. Die reinen (TEA)-Komplexsalze sind praktisch unlöslich in Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform. Sie lösen sich wenig in Isopropanol, mit steigendem Fluorgehalt zunehmend in Dichlormethan, Acetonitril und Ethanol und sind in Methanol,  $2n \text{ H}_2\text{SO}_4$  und Wasser gut löslich.

Die Registrierung der Elektronenspektren erfolgte mit dem Spektralphotometer Acta M VII der Fa. Beckman, München, an Filmen der reinen Substanzen auf Quarzscheiben oder an Preßlingen zwischen planen Saphiren bei 10 K. Die elektronischen Ramanspektren wurden mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, an rotierenden Proben bei 80 K gemessen [23, 24]. Dazu werden ca. 20 mg der reinen (TEA)-Komplexsalze in der ringförmigen Vertiefung ( $\varnothing$  8 mm, 1,75 mm breit) einer Stahlscheibe verpreßt.

- [1] C. K. Jørgensen, *Modern Aspects of Ligand Field Theory*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1971.
- [2] B. A. Kozikowski u. T. A. Keiderling, *J. Phys. Chem.* **87**, 4630 (1983).
- [3] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **493**, 121 (1982).
- [4] S. B. Piepho, J. R. Dickinson, J. A. Spencer u. P. N. Schatz, *Mol. Phys.* **24**, 609 (1972).
- [5] S. B. Piepho u. P. N. Schatz, *Group Theory in Spectroscopy*. J. Wiley, New York 1983.
- [6] R. Wernicke, G. Eyring u. H.-H. Schmidtke, *Chem. Phys. Lett.* **58**, 267 (1978).
- [7] S. M. Khan u. H. H. Patterson, *Mol. Phys.* **35**, 1623 (1978).
- [8] C. D. Flint u. A. G. Paulusz, *Mol. Phys.* **41**, 907 (1980).
- [9] W. H. Inskeep, P. W. Schwartz u. P. N. Schatz, *Mol. Phys.* **25**, 805 (1973).
- [10] C. K. Jørgensen u. W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **22a**, 945 (1967).
- [11] C. K. Jørgensen, W. Preetz u. H. Homborg, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 223 (1971).
- [12] S. B. Piepho, W. H. Inskeep, P. N. Schatz, W. Preetz u. H. Homborg, *Mol. Phys.* **30**, 1569 (1975).
- [13] W. Preetz u. D. Tensfeldt, *Z. Naturforsch.* **39a**, 966 (1984).
- [14] W. Preetz u. U. Horns, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **516**, 159 (1984).
- [15] U. Horns u. W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [16] W. Preetz, D. Ruf u. D. Tensfeldt, *Z. Naturforsch.* **39b**, 100 (1984).
- [17] A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis u. R. D. Peacock, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3132.
- [18] R. B. Johannesen u. C. A. Candela, *Inorg. Chem.* **2**, 67 (1963).
- [19] H. Homborg, W. Preetz, G. Barka u. G. Schätzel, *Z. Naturforsch.* **35b**, 554 (1980).
- [20] H. Schulz u. W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **490**, 55 (1982).
- [21] H. Schulz u. W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **502**, 66 (1983).
- [22] C. C. Allen, R. Al-Mobarak, G. A. M. El-Sharkawy u. K. D. Warren, *Inorg. Chem.* **11**, 787 (1972).
- [23] H. Homborg u. W. Preetz, *Spectrochim. Acta A* **32**, 709 (1976).
- [24] H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **460**, 17 (1980).