

# Elektronische und Resonanz-Raman-Spektren der Chloro-Bromo-Ruthenate(IV), $[\text{RuCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ , $n = 0 \dots 6$

H. N. v. Allwörden und W. Preetz

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel

Z. Naturforsch. **42a**, 597–602 (1987); eingegangen am 7. März 1987

*Electronic and Resonance Raman Spectra of Chloro-Bromo-Ruthenates(IV),  $[\text{RuCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 0 \dots 6$*

The vibrational and electronic resonance Raman spectra of the solid tetraalkylammonium salts of  $[\text{RuCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 0 \dots 6$ , are measured at 80 K. The observed electronic Raman bands in the regions of  $640\text{--}740\text{ cm}^{-1}$  and  $1560\text{--}1790\text{ cm}^{-1}$  are assigned to the intraconfigurational transitions  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$  and  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3, \Gamma_5$  within the  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{O}_h)$  ground term. The observed splittings and shifts, due to spin orbit coupling and lowered symmetry, are interpreted qualitatively according to the point groups  $\text{D}_{4h}$ ,  $\text{C}_{4v}$ ,  $\text{C}_{3v}$  and  $\text{C}_{2v}$ . The O–O-transitions are deduced from vibrational fine structure. The electronic Raman bands of  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  and  $[\text{RuBr}_6]^{2-}$  are assigned in detail by polarisation measurements.

## Einleitung

Kürzlich ist erstmalig über die Darstellung der gemischten Hexahalogenoruthenate(IV),  $[\text{RuCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 1 \dots 5$ , berichtet worden [1]. Die durch stereospezifische Ligandenaustauschreaktionen zugänglichen reinen geometrischen Isomeren für  $n = 2, 3, 4$ , sind wegen ihrer unterschiedlichen Punktsymmetrie schwingungsspektroskopisch gut unterscheidbar. Bisher liegen nur für die oktaedrischen Endglieder der Serie  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{RuBr}_6]^{2-}$  Interpretationen der Elektronenspektren vor [2, 3]. Von den paritätsverbotenen d–d-Übergängen lassen sich danach die energieärmsten innerhalb des durch Spin-Bahn-Kopplung aufgespaltenen Grundzustands nur schlecht oder gar nicht durch Absorptionsmessungen beobachten. In den letzten Jahren ist aber gezeigt worden, daß sie im Raman-Streulicht nachweisbar sind. Untersuchungen zum elektronischen Raman-Effekt sind insbesondere an Komplexen der Elemente der 5d-Reihe [4–9], aber auch an  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{RuBr}_6]^{2-}$  durchgeführt worden [10]. Im folgenden wird aus den Ergebnissen der Raman-Messungen ein Termschema der Aufspaltung des Grundzustandes  ${}^3\text{T}_{1g}(\text{t}_{2g}^4)$  für verschiedene Hexahalogenoruthenate(IV) abgeleitet.

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

## Ergebnisse und Diskussion

### Intrakonfigurationsübergänge

Für oktaedrische low-spin  $\text{d}^4$ -Komplexe ergeben sich aus der  $\text{t}_{2g}^4$ -Konfiguration die folgenden, nach steigender Energie geordneten Terme:  ${}^3\text{T}_{1g} < {}^1\text{T}_{2g} \sim {}^1\text{E}_g < {}^1\text{A}_{1g}$ . Als Folge der Spin-Bahn-Kopplung spaltet  ${}^3\text{T}_{1g}$  in die Komponenten  $\Gamma_1 < \Gamma_4 < \Gamma_3 \sim \Gamma_5$  auf; aus den Singulett-Zuständen ergeben sich  $\Gamma_5 \sim \Gamma_3 < \Gamma_1$  [11–14]. Die vom Grundzustand  $\Gamma_1({}^3\text{T}_{1g})$  in die genannten höheren Terme möglichen Intrakonfigurationsübergänge sind als elektrische Dipolstrahlung verboten und nur nach  $\Gamma_4$  als schwache magnetische Dipolstrahlung bzw. nach  $\Gamma_3$  und  $\Gamma_5$  als elektrische Quadrupolstrahlung erlaubt.

Der Nachweis dieser langwelligsten d–d-Übergänge in den Absorptionsspektren ist schwierig. Erst durch Kopplung mit Schwingungen ungerader Parität wird in einigen Fällen die zum Erkennen erforderliche Intensität erreicht. In den letzten Jahren haben daher Untersuchungen zum elektronischen Raman-Effekt an Bedeutung gewonnen, weil alle Intrakonfigurationsübergänge erlaubt sind [15]. Aus der Messung der Depolarisationsgrade  $\varrho$  ergeben sich wichtige Kriterien für die Zuordnung, nämlich  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$  ist invers polarisiert ( $\varrho = \infty$ ),  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_3, \Gamma_5$  depolarisiert ( $\varrho \approx 3/4$ ) und  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_1$  polarisiert ( $\varrho = 0$ ). Bei Anregung unter Resonanzbedingungen ist zudem mit der Kopplung der elektronischen O–O-Übergänge mit Raman-aktiven Schwingun-

0932-0784 / 87 / 0600-0597 \$ 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.

gen, insbesondere den totalsymmetrischen, zu rechnen.

Die experimentelle Bestimmung der Übergänge innerhalb des  ${}^3T_{1g}(t_{2g}^4)$ -Grundzustandes ist für Zentralionen der 5d-Reihe, verglichen mit solchen der 4d-Reihe, wegen der größeren Spin-Bahn-Aufspaltung und der höheren Intensitäten einfacher. So sind für eine größere Anzahl oktaedrischer, aber auch niedersymmetrischer Komplexe von Os(IV) und Ir(IV) alle Intrakonfigurationsübergänge sowohl durch Messung der Absorptions- als auch der entsprechenden elektronischen Raman-Banden aufgefunden worden. Beim Ru(IV) beschränken sich die Untersuchungen auf  $[RuCl_6]^{2-}$  und  $[RuBr_6]^{2-}$ . Bisher sind weder durch Messung der Absorptionsspektren an Einkristallen in oktaedrischen Wirtsgittern [3] noch durch Messung der elektronischen Raman-Spektren [10] alle Intrakonfigurationsübergänge eindeutig nachgewiesen worden.

#### Raman-Spektren von $[RuBr_6]^{2-}$ und $[RuCl_6]^{2-}$

Die bei den Raman-Untersuchungen erreichbare Auflösung hängt im Falle der nur mäßig stabilen Ruthenate(IV) entscheidend von der Art der Kationen, der Reinheit der Proben und der Meßtechnik ab. Über die Darstellung verschiedener Tetraalkylammonium- und Alkali-Komplexsalze, die frei von Hydrolyseprodukten sind, ist ausführlich berichtet

worden [1]. Bei der Einbettung in eine Alkalihalogenidmatrix, z.B. in KBr, kommt es stets zu Ligandenaustausch- und zu Zersetzungsreaktionen, vermutlich zur Reduktion zu Ru(III)-Verbindungen. Die im Vergleich zur Literatur [10] jetzt erreichte bessere Qualität der Raman-Spektren der Hexahalogenoruthenate(IV) wird auf die Verwendung von Preßlingen der unverdünnten Tetraethylammonium(TEA)- bzw. Tetrabutylammonium(TBA)-Komplexsalze zurückgeführt, die sich wie erstarrte isotrope Schmelzen verhalten.

Abbildung 1 zeigt ein Übersichts-Raman-Spektrum von  $(TEA)_2[RuBr_6]$  im Bereich von 0–2750  $cm^{-1}$  für die senkrechte ( $\perp$ ) und parallele ( $\parallel$ ) Stellung des Polarisationsfilters. Die Anregung erfolgt bei 514,5 nm in die höherfrequente Flanke eines Charge-Transfer-Überganges [16]. Von den Grundsvingungen sind  $\nu_2(E_g)$  und  $\nu_5(T_{2g})$  depolarisiert ( $\rho \approx 3/4$ ). Die totalsymmetrische  $RuCl$ -Valenzschwingung  $\nu_1(A_{1g})$  ist polarisiert ( $\rho = 0,08$ ) und zeigt durch Resonanz vier Obertöne, aus deren Progression die harmonische Frequenz  $\omega = 203,0\ cm^{-1}$  mit der Anharmonizität  $x_{11} = -0,3\ cm^{-1}$  berechnet werden.

Der bei senkrechter Stellung des Polarisationsfilters bei 740  $cm^{-1}$  auftretende starke Peak wird aufgrund des inversen Polarisationsverhaltens ( $\rho \gg 1$ ) eindeutig als der elektronische Übergang  $1\Gamma_1 \rightarrow 1\Gamma_4$  erkannt. Die sich anschließenden gleichfalls invers

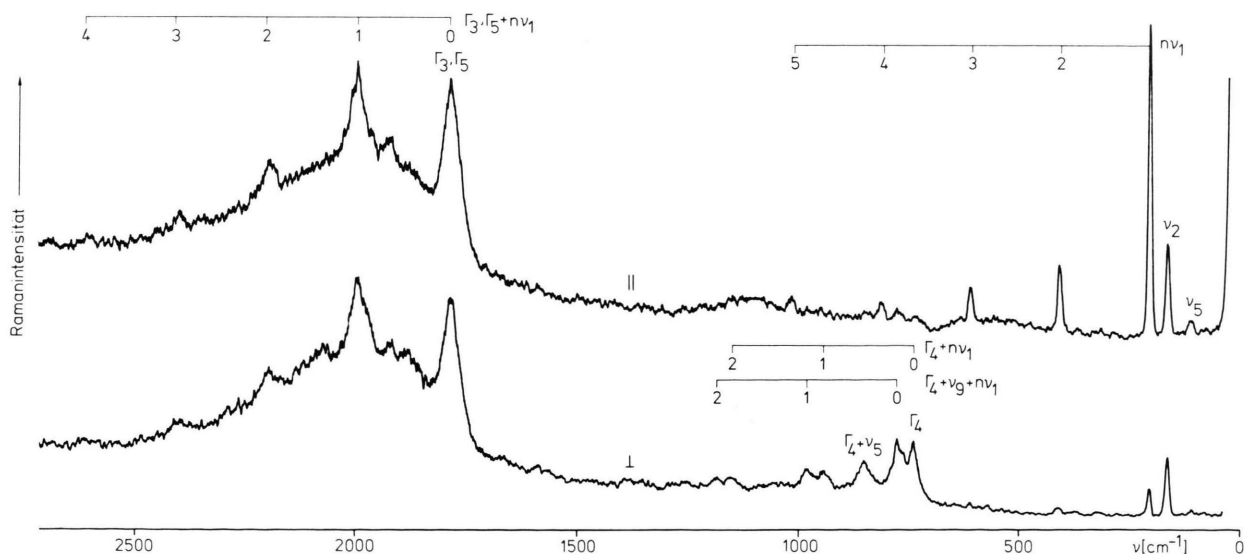


Abb. 1. Raman-Spektrum von  $(TEA)_2[RuBr_6]$  bei 80 K,  $\lambda_0 = 514,5\ nm$ .

polarisierten Banden ergeben sich durch Kopplung von  $1\Gamma_4$  mit den symmetrischen Schwingungen  $\nu_1$ ,  $\nu_5$  und einer Gitterschwingung. Letztere wird aufgrund der niedrigen Frequenz von  $30\text{ cm}^{-1}$  als  $\nu_9(\text{T}_{1g})$  angesehen. Die direkten Produkte von  $\Gamma_4(\text{T}_{1g})$  mit den genannten Schwingungen weisen eine Komponente der Rasse  $\text{T}_{1g}$  auf, für die die Auswahlregeln inverse Polarisation verlangen. Aus der Sequenz der Schwingungskopplung mit  $\Gamma_4$  ergibt sich  $\nu_1$  innerhalb der Meßgenauigkeit mit dem gleichen Wert wie im Raman-Schwingungsspektrum. Eine entsprechende schwache Absorption bei  $750\text{ cm}^{-1}$  im Raman-Spektrum von  $(\text{TBA})_2[\text{RuBr}_6]$  wurde von Clark et al. [10] gleichfalls als  $\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_4$ -Übergang gedeutet, allerdings ist die Bestätigung durch Messung der inversen Polarisation nicht gelungen.

An dem glasartig verpreßten  $(\text{TEA})_2[\text{RuBr}_6]$  ist jetzt erstmals auch der nächsthöhere Übergang  $1\Gamma_1 \rightarrow 1\Gamma_3$ ,  $1\Gamma_5$  als elektronische Raman-Bande bei  $1770\text{ cm}^{-1}$  aufgefunden worden. Es wird wiederum eine ausgeprägte Kopplung mit  $\nu_1$  beobachtet. Die aus der Sequenz der Obertöne resultierende Frequenz von  $203,5\text{ cm}^{-1}$  liegt nahe bei der der Fundamentalschwingung. Entsprechend den Auswahlregeln sind alle Banden depolarisiert,  $\rho \approx 0,8$ . Eine eventuell vorhandene Energiedifferenz zwischen  $1\Gamma_3$  und  $1\Gamma_5$  kann nur gering sein, weil in keinem Fall eine Aufspaltung zu beobachten ist. Während die Verwendung anderer Erregerlinien auf den Übergang nach  $1\Gamma_4$  nur von geringem Einfluß ist, verliert die elektronische Raman-Bande  $1\Gamma_3$ ,  $1\Gamma_5$  bei Einstrahlung in Absorptionsminima erheblich an Intensität und erscheint nur als flache, breite Bande. Eine Kopplung mit Schwingungen tritt dann nicht auf.

Die Messungen an  $(\text{TBA})_2[\text{RuCl}_6]$  haben ähnliche Resonanz-Raman-Spektren ergeben, wie sie in der Literatur beschrieben sind [10]. In Übereinstimmung damit ist die elektronische Ramanbande  $1\Gamma_1 \rightarrow 1\Gamma_3$ ,  $1\Gamma_5$  bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  gefunden worden. Aus den Schwingungskopplungen  $1\Gamma_{3,5} + n\nu_1$  und  $1\Gamma_{3,5} + n\nu_1 + \nu_5$  ( $n=4$ ) errechnen sich  $\omega_1 = 330,0\text{ cm}^{-1}$  und  $x_{11} = -0,2\text{ cm}^{-1}$ . Der bisher nicht nachgewiesene energieärmste Übergang  $1\Gamma_1 \rightarrow 1\Gamma_4$ , der für  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  aufgrund von Kristallfeldrechnungen bei  $902\text{ cm}^{-1}$  liegen sollte [3], ist jetzt experimentell an der elektronischen Raman-Bande bei  $595\text{ cm}^{-1}$  durch die inverse Polarisation ( $\rho \gg 1$ ) eindeutig bestimmt worden. Die Zusammenstellung und Zu-

ordnung aller in den Raman-Spektren von  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$  und  $[\text{RuBr}_6]^{2-}$  beobachteten Banden gibt Tabelle 1.

#### Raman-Spektren von $[\text{RuCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ , $n = 1 \dots 5$

Auch von den im Vergleich mit den reinen Hexahalogenoruthenaten(IV) weniger stabilen gemischten Komplexionen  $[\text{RuCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ ,  $n = 1 \dots 5$ , lassen sich an rotierenden und auf  $80\text{ K}$  abgekühlten Preßlingen der unverdünnten Tetraalkylammoniumsalze gut aufgelöste Raman-Spektren registrieren. Da die

Tab. 1. Raman-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $(\text{TBA})_2[\text{RuCl}_6]$ ,  $\lambda_0 = 501,7\text{ nm}$  und  $(\text{TEA})_2[\text{RuBr}_6]$ ,  $\lambda_0 = 514,5\text{ nm}$  bei  $80\text{ K}$ .

$(\text{TBA})_2[\text{RuCl}_6]$		$(\text{TEA})_2[\text{RuBr}_6]$	
Schwingungsbanden		Schwingungsbanden	
166	$\nu_5(\text{T}_{2g})$ , $\delta_{sc}(\text{RuCl}_4)$	110	$\nu_5(\text{T}_{2g})$ , $\delta_{sc}(\text{RuBr}_4)$
265	$\nu_2(\text{E}_g)$ , $\nu(\text{RuCl}_6)$	164	$\nu_2(\text{E}_g)$ , $\nu(\text{RuBr}_6)$
331	$\nu_1(\text{A}_{1g})$ , $\nu_s(\text{RuCl}_6)$	204	$\nu_1(\text{A}_{1g})$ , $\nu_s(\text{RuBr}_6)$
492	$\nu_1 + \nu_5$	407	$2\nu_1$
596	$\nu_1 + \nu_2$	609	$3\nu_1$
662	$2\nu_1$	811	$4\nu_1$
820	$2\nu_1 + \nu_5$	1013	$5\nu_1$
925	$2\nu_1 + \nu_2$	Elektronische Banden	
990	$3\nu_1$		
1150	$3\nu_1 + \nu_5$		
1254	$3\nu_1 + \nu_2$		
1315	$4\nu_1$		
1480	$4\nu_1 + \nu_5$		
1640	$5\nu_1$		
1795	$5\nu_1 + \nu_5$		
1950	$6\nu_1$		
2120	$6\nu_1 + \nu_5$		
2275	$7\nu_1$		
2445	$7\nu_1 + \nu_5$		
2600	$8\nu_1$		
2925	$9\nu_1$		
3250	$10\nu_1$		
Elektronische Banden		Elektronische Banden	
595	$\Gamma_4^a$ , $\rho = 2,5$	1770	$\Gamma_3, \Gamma_5$ , $\rho \approx 0,8$
1580	$\Gamma_3, \Gamma_5$ , $\rho \approx 0,8$	1880	$+ \nu_5$
1770	$+ \nu_5$	1974	$+ \nu_1$
1911	$+ \nu_1$	1990	$+ 2\nu_5$
2090	$+ \nu_1 + \nu_5$	2004	$+ \nu_3$
2241	$+ 2\nu_1$	2084	$+ \nu_1 + \nu_5$
2410	$+ 2\nu_1 + \nu_5$	2105	$+ 3\nu_5$
2570	$+ 3\nu_1$	2178	$+ 2\nu_1$
2740	$+ 3\nu_1 + \nu_5$	2185	$+ \nu_1 + 2\nu_5$
2900	$+ 4\nu_1$	2380	$+ 3\nu_1$
3070	$+ 4\nu_1 + \nu_5$	2584	$+ 4\nu_1$

<sup>a</sup>  $(\text{TEA})_2\text{RuCl}_6$ ,  $\lambda_0 = 514,5\text{ nm}$ . — <sup>b</sup>  $\lambda_0 = 488,0\text{ nm}$ .

Absorptionsspektren im Bereich der Laser-Erregelinien (450–650 nm) mit einer großen Anzahl dicht liegender intensiver Charge-Transfer-Banden ausgefüllt sind [16], bestehen vielfältige Resonanzbedingungen, so daß neben den Grundschwingungen stets auch längere Serien von Ober- und Kombinations-tönen auftreten. Ein typisches Resonanz-Raman-Spektrum von  $(\text{TBA})_2[\text{RuCl}_5\text{Br}]$  zeigt Abbildung 2.

Da für  $C_{4v}$ -Symmetrie die intensiven Fundamentalschwingungen  $\nu_1$  bis  $\nu_4$ , Tab. 2, zur Rasse  $A_1$  gehören, sind sie polarisiert ( $\rho < 0,4$ ), was auch für alle Kombinationen dieser Moden zutrifft. Die genaue Analyse der mit verschiedenen Erregelinien erhaltenen Schwingungs-Raman-Spektren von  $(\text{TBA})_2[\text{RuCl}_5\text{Br}]$  ergibt sieben Serien:

$$n \nu_1, \quad n = 1 \dots 7;$$

$$n \nu_1 + \nu_3, \quad n = 1 \dots 5;$$

$$n \nu_1 + \nu_4, \quad n = 1 \dots 6;$$

$$n \nu_3 + \nu_1, \quad n = 1 \dots 7;$$

$$n \nu_3 + \nu_4, \quad n = 1 \dots 6;$$

$$n \nu_4 + \nu_1, \quad n = 1 \dots 7;$$

$$n \nu_4 + \nu_3, \quad n = 1 \dots 8.$$

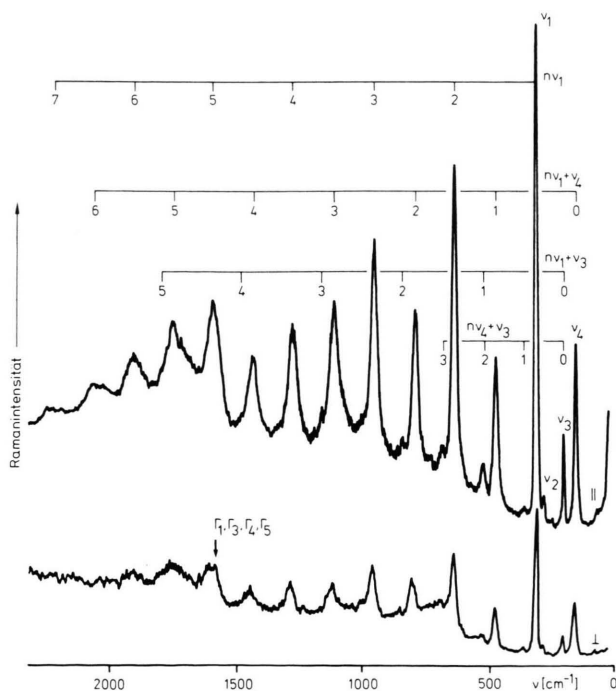


Abb. 2. Resonanz-Raman-Spektrum von  $(\text{TBA})_2[\text{RuCl}_5\text{Br}]$  bei 80 K,  $\lambda_0 = 514,5$  nm.

Aus den Progressionen errechnen sich die folgenden harmonischen Frequenzen und Anharmonizitäten:

$$\omega_1 = 327,5 \text{ cm}^{-1}; \quad X_{11} = -2,3 \text{ cm}^{-1},$$

$$\omega_3 = 213,5 \text{ cm}^{-1}; \quad X_{11} = -0,2 \text{ cm}^{-1},$$

$$\omega_4 = 165,0 \text{ cm}^{-1}; \quad X_{14} = -0,3 \text{ cm}^{-1}.$$

Bei den niedersymmetrischen Komplexionen ist wegen der Vielfalt möglicher Kombinationen die eindeutige Zuordnung nicht für alle Banden möglich. In die Zusammenstellung der Tab. 2 sind daher nur die Grundschwingungen aufgenommen worden.

Tab. 2. Zuordnung der Raman-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $(\text{TBA})_2[\text{RuCl}_n\text{Br}_{6-n}]$ ,  $n = 2 \dots 5$ ,  $\lambda_0 = 514,5$  nm bei 80 K.

Grundschwingungen		Elektronische Banden	
[RuCl <sub>5</sub> Br] <sup>2-</sup>			
165	$\nu_4(A_1), \pi(\text{RuCl}_4)$	1580	$\Gamma_1, \Gamma_3, \Gamma_4, \Gamma_5$
213	$\nu_3(A_1), \nu(\text{RuBr})$		
290	$\nu_2(A_1), \nu(\text{RuCl})$		
327	$\nu_1(A_1), \nu_s(\text{RuCl}_4)$		
trans-[RuCl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>			
138	$\nu_8(E_g), \delta_{sc}(\text{RuCl}_2\text{Br}_2)$	1590	$\left\{ \begin{array}{l} 2\Gamma_5 \\ 1\Gamma_4 \\ 1\Gamma_3 \\ 2\Gamma_1 \end{array} \right.$
164	$\nu_6(B_{2g}), \delta_{sc}(\text{RuCl}_4)$	1605	
215	$\nu_2(A_{1g}), \nu_s(\text{BrRuBr})$	1638	
280	$\nu_5(B_{1g}), \nu(\text{RuCl}_4)$	1655	
320	$\nu_1(A_{1g}), \nu_s(\text{RuCl}_4)$		
cis-[RuCl <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>			
143	$\nu_5(A_1), \delta_{sc}(\text{RuCl}_2)$	1650	$2\Gamma_1 \quad \varrho \approx 0,35$
166	$\nu_4(A_1), \delta(\text{ClRuCl})$	1670	$\Gamma_i$
206	$\nu_{13}(B_2), \nu_{as}(\text{RuBr}_2)$	1775	$\Gamma_i$
218	$\nu_3(A_1), \nu_s(\text{RuBr}_2)$	1795	$\Gamma_i$
282	$\nu_2(A_1), \nu_s(\text{RuCl}_2)$	1940	$2\Gamma_1 + \nu_2$
324	$\nu_1(A_1), \nu_s(\text{ClRuCl})$	1970	$2\Gamma_1 + \nu_1$
fac-[RuCl <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> ] <sup>2-</sup>			
95	$\nu_4(A_1), \delta(\text{RuBr}_3)$	700	$1\Gamma_2 \quad \varrho = 16$
120	$\nu_9(E), \delta_{sc}(\text{RuBr}_3)$	740	$1\Gamma_3$
140	$\nu_{10}(E), \varrho_r(\text{RuCl}_3\text{Br}_3)$	1690	$2\Gamma_1 \quad \varrho \approx 0,5$
160	$\nu_3(A_1), \delta(\text{RuCl}_3)$	1840	$2\Gamma_1 + \nu_3$
203	$\nu_7(E), \nu_{as}(\text{RuBr}_3)$	1910	$2\Gamma_1 + \nu_2$
234	$\nu_2(A_1), \nu_2(\text{RuBr}_3)$	2010	$2\Gamma_1 + \nu_1$
285	$\nu_6(E), \nu_{as}(\text{RuCl}_3)$	2330	$2\Gamma_1 + 2\nu_1$
320	$\nu_1(A_1), \nu_s(\text{RuCl}_3)$		
trans-[RuCl <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ] <sup>2-, a</sup>			
122	$\nu_6(B_{2g}), \delta_{sc}(\text{RuBr}_4)$	640	$1\Gamma_2 \quad \varrho = 3,2$
135	$\nu_8(E_g), \delta_{sc}(\text{RuCl}_2\text{Br}_2)$	720	$1\Gamma_5$
162	$\nu_5(B_{1g}), \nu(\text{RuBr}_4)$	810	$1\Gamma_2 + \nu_5$
225	$\nu_1(A_{1g}), \nu_s(\text{RuBr}_4)$	865	$1\Gamma_2 + \nu_1$
315	$\nu_2(A_{1g}), \nu_s(\text{ClRuCl})$	955	$1\Gamma_2 + \nu_2$

<sup>a</sup>  $\lambda_0 = 501,7$  nm.

As Folge der Symmetrierniedrigung der oktaedrischen Doppelgruppe  $O_h^*$  nach  $D_{4h}^*$ ,  $C_{4v}^*$ ,  $C_{3v}^*$  und  $C_{2v}^*$  in der Komplexreihe  $[RuCl_nBr_{6-n}]^{2-}$  spalten die bahnentarteten Niveaus entsprechend dem in Abb. 3 gegebenen Schema weiter auf. Obwohl das Paritätsverbot eingeschränkt ist und einige Übergänge formal als elektrische Dipolstrahlung erlaubt sind, lassen sich selbst an sehr dicken Proben in den Infrarotspektren keine Absorptionsbanden erkennen. Die schwächeren elektronischen Raman-Übergänge sind häufig durch die Schwingungsbanden verdeckt. So deutet in Abb. 2 nur die herausragend hohe Intensität von  $5\nu_1$  innerhalb der Obertonserie auf die in diesem Bereich erwarteten Übergänge in die Folgeterme aus  $1\Gamma_3$ ,  $1\Gamma_5$  hin. Die depolarisierten Komponenten sind bei senkrechter Stellung des Polarisationsfilters besser erkennbar. Übergänge in die Spaltterme aus  $1\Gamma_4$  sind weder für  $[RuCl_5Br]^{2-}$  noch für cis- oder trans- $[RuCl_4Br_2]^{2-}$ , auch nicht bei Verwendung verschiedener Erregerlinien, nachweisbar. Im Falle von fac-

$[RuCl_3Br_3]^{2-}$  und trans- $[RuCl_2Br_4]^{2-}$  treten dagegen im Bereich von  $640-740\text{ cm}^{-1}$  zwei elektronische Raman-Signale auf, von denen das langwelligere aufgrund der inversen Polarisation eindeutig dem  $1\Gamma_2$ -Niveau zuzuordnen ist.

Das aus den registrierten elektronischen Ramanbanden abgeleitete Energieniveauschema der Grundterm aufspaltung für die Chloro-Bromo-Ruthenate(IV) ist in Abb. 3 zusammengestellt. Die durch Erniedrigung der Symmetrie bedingten Aufspaltungen entarteter Niveaus sind klein. Der beim Austausch der Cl- gegen Br-Liganden feststellbare monotone Anstieg spricht für eine in dieser Richtung zunehmende Termwechselwirkung, die überraschenderweise der nephelauxetischen Reihe entgegen gerichtet ist. Vermutlich besteht an dem  $4d^4$ -Zentralion Ru(IV) nur eine geringe Tendenz zur Delokalisierung der Elektronen auf die Ligandensphäre. Das größere  $\sigma$ -Donorvermögen von Br verglichen mit Cl führt mit zunehmendem Bromidgehalt zu einer Erhöhung der Elektronendichte am

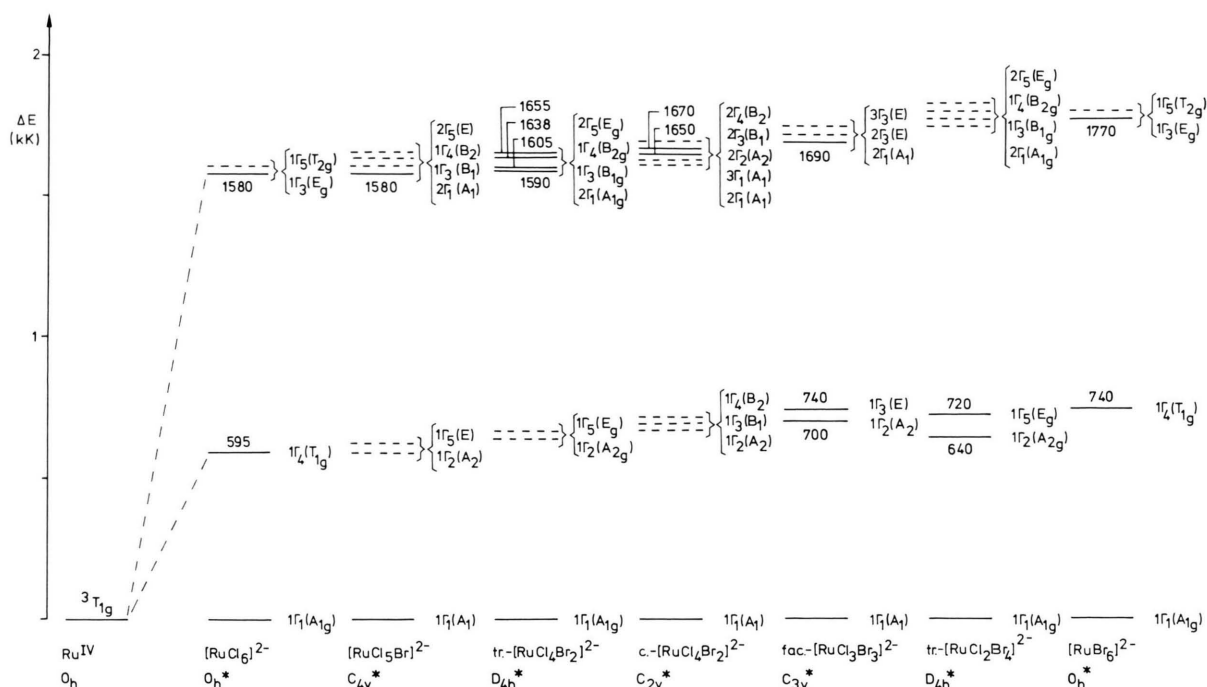


Abb. 3. Energieniveauschema der Aufspaltung des Grundterms  $^3T_{1g}$  von Ru(IV) durch Spin-Bahn-Kopplung bei verschiedener Punktsymmetrie; ausgezogene Niveaus: gemessene Werte, gestrichelte Niveaus: geschätzte Werte.



Ru(IV), die wegen geringer  $\pi$ -Rückbindungen nicht abgebaut wird.

Von den spin-verbotenen Übergängen in die energiereicheren Singuletterme der  $d^4$ -Konfiguration ist zuverlässig nur  $\Gamma_1(^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_1(^1A_{1g})$  nachgewiesen worden. Man beobachtet nämlich in den Absorptionsspektren der Chloro-Bromo-Ruthenate(IV) am langwelligen Fuß der Charge-Transfer-Banden im Bereich um  $12600\text{ cm}^{-1}$  einen schwachen Peak mit  $\epsilon$ -Werten von  $1-8\text{ cm}^2/\text{mMol}$ . Dieser Übergang ist an Einkristallen von  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  mit 1%  $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$  bei  $12954\text{ cm}^{-1}$  gemessen worden [3].

Für die Übergänge  $\Gamma_1(^3T_{1g}) \rightarrow \Gamma_3$ ,  $\Gamma_5(^1E_g, ^1T_{2g})$  gibt es in der Literatur keine experimentellen Daten. Nach Kristallfeldrechnungen sollen sie für  $[\text{RuF}_6]^{2-}$  bei  $8800$  bzw.  $8200\text{ cm}^{-1}$  liegen [17]. Die jetzt im Ramanspektrum von  $(\text{TBA})_2[\text{RuCl}_6]$  nachgewiesenen äußerst schwachen Signale bei  $6300$  und  $6800\text{ cm}^{-1}$  dürften diesen Übergängen zuzuordnen sein. Die niederfrequente Verschiebung ist eine Folge des unterschiedlichen nephelauxetischen Effekts der F- und Cl-Liganden.

## Experimentelles

Zur Darstellung der (TBA)-Salze von Hexachloro- und Hexabromoruthenate(IV) sowie der Chloro-Bromo-Ruthenate(IV) wird auf [1] verwiesen.

Für die Darstellung der hier verwendeten (TEA)-Salze löst man  $\text{K}_2[\text{RuBr}_6]$  in kalter halbkonzentrierter  $\text{HBr}/\text{Br}_2$  und fällt mit einer an (TEA)Br gesättigten schwefelsauren Lösung das feinkristalline schwarzblaue  $(\text{TEA})_2[\text{RuBr}_6]$  aus. Aus der nach [1] hergestellten  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ -Lösung scheidet sich nach Zugabe einer an (TEA)Cl gesättigten methanolischen Lösung tiefrotes  $(\text{TEA})_2[\text{RuCl}_6]$  ab. Die Niederschläge werden zentrifugiert, zunächst mehrmals mit eiskaltem Methanol, dann mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Registrierung der Raman-Spektren erfolgte mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, an rotierenden Proben bei  $80\text{ K}$  [18, 19]. Dazu werden ca.  $20\text{ mg}$  der reinen (TBA)- bzw. (TEA)-Komplexsalze in der ringförmigen Vertiefung ( $\varnothing 9\text{ mm}$ ;  $1,75\text{ mm}$  breit) einer Stahlscheibe zu einer glasartigen Masse verpreßt.

- [1] W. Preetz u. H. N. v. Allwörden, Z. Naturforsch. **42b**, 381 (1987).
- [2] J. C. Collingwood, P. N. Schatz u. P. J. McCarthy, Mol. Phys. **30**, 469 (1975).
- [3] H. H. Patterson u. P. B. Dorain, J. Chem. Phys. **52**, 849 (1970).
- [4] W. Preetz u. D. Ruf, Z. Naturforsch. **41a**, 871 (1986).
- [5] Th. Groth u. W. Preetz, Z. Naturforsch. **41a**, 1222 (1986).
- [6] U. Horns u. W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **535**, 195 (1986).
- [7] W. Preetz u. W. Kelm, Z. Anorg. Allg. Chem. **531**, 7 (1985).
- [8] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **493**, 121 (1982).
- [9] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 27 (1980).
- [10] R. J. H. Clark u. T. J. Dines, Mol. Phys. **52**, 859 (1984).
- [11] A. Earnshaw, B. N. Figgis, J. Lewis u. R. D. Peacock, J. Chem. Soc. **1961**, 3132.
- [12] R. B. Johannesen u. G. A. Candela, Inorg. Chem. **2**, 67 (1963).
- [13] W. Moffitt, G. L. Goodman, M. Fred u. B. Weinstock, Mol. Phys. **2**, 109 (1959).
- [14] J. R. Dickinson u. K. E. Johnson, Mol. Phys. **19**, 19 (1970).
- [15] G. Placzek, Handbuch der Radiologie, Bd. 6, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1934.
- [16] H. N. v. Allwörden, Dissertation, Kiel 1986.
- [17] G. C. Allen, G. A. M. El-Sharkawy u. K. D. Warren, Inorg. Chem. **12**, 2231 (1973).
- [18] H. Homborg u. W. Preetz, Spectrochim. Acta **32A**, 709 (1976).
- [19] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 171 (1980).