Schwingungsspektrum und Kraftkonstanten des CrO_4^{3-} -Ions

A. MÜLLER und R. KEBABCIOGLU

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

M. J. F. LEROY und G. KAUFMANN

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté de Sciences de Strasbourg

(Z. Naturforsch. **23 b**, 740—741 [1968]; eingegangen am 16. Januar 1968)

Bisher ist kein richtig zugeordnetes Schwingungsspektrum des CrO_4^{3-} -Ions bekannt (vgl. l. c.¹). Von CAMPBELL² wurde ein unvollständiges IR-Spektrum einer nicht reinen Substanz und von DOYLE und EDDY³ ein unvollständiges Spektrum mit einer falschen Zuordnung publiziert. Ein im NaCl-Bereich richtiges Spektrum, aber ohne Zuordnung, wird von GUERCHAIS, LEROY und ROHMER^{3a} angegeben.

Die von uns ermittelten Grundschnwingungen des CrO_4^{3-} -Ions im $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ (in einer Nujolsuspension) gehen aus Tab. 1 hervor. Die Lage der beiden Valenzschwingungen ν_1 und ν_3 entspricht der von DOYLE und EDDY. Die Zuordnung der Autoren ist jedoch aus folgenden Gründen falsch:

[cm ⁻¹]	Zuordnung	
830 (s-m)	ν_1 (A_1),	ν_8 (CrO)
(330) ^a	ν_9 (E),	δ (CrO)
765 st	ν_3 (F_2),	ν_{38} (CrO)
330 m	ν_4 (F_2),	δ (CrO)

Tab. 1. Grundschnwingungen des CrO_4^{3-} -Ions. ^a angenommen.

1. Die Bande bei 765 cm⁻¹ ist breit und somit charakteristisch für eine dreifach entartete Schwingung (natürlich bei T_d -Symmetrie). Andererseits ist die Bande bei 830 cm⁻¹ nur schwach und relativ scharf. Dies spricht ohne jeglichen Zweifel für die von uns angegebene Zuordnung.

2. DOYLE und EDDY haben sich offensichtlich am CrO_4^{2-} orientiert, wo $\nu_3 > \nu_1$ ist. Auf Grund einer theoretischen Untersuchung von uns⁴ läßt sich jedoch zeigen, daß mit zunehmender Ladung bei gleichbleibender Masse das Verhältnis ν_3/ν_1 abnimmt und kleiner als 1 werden kann. Das entsprechende wird in den Reihen

beobachtet (vgl. l. c.⁵).

Zum Spektrum ist weiterhin hinzuzufügen: ν_2 (E) wird wie bei vielen anderen Oxoanionen der Über-

gangsmetalle nicht beobachtet¹. (Für die Rechnung wurde wie üblich $\nu_2(E) = \nu_4(F_2)$ angenommen.)

Eine Faktorgruppen- bzw. Sitgruppenanalyse ist im vorliegenden Fall nicht besonders sinnvoll, da abgesehen vom Auftreten von $\nu_1(A_1)$ keine Anzeichen von starken Kristallfeldeinflüssen aus dem Spektrum ersichtlich sind.

Interessant ist jedoch eine Berechnung der Kraftkonstanten im Hinblick auf einen Vergleich mit den Werten im CrO_4^{2-} . Hierzu wurden die von uns früher bereits angegebenen Energiematrizen zugrundegelegt⁵. Die Kraftkonstanten eines modifizierten Valenzkraftsystems und des Urey-Bradley-Kraftsystems sind aus Tab. 2 ersichtlich. Aus der gleichen Tab. geht die Potentialenergie-Verteilung⁵ hervor. Die L-Matrixelemente (vgl. z. B. l. c.⁶) zu F_2 gehen aus Tab. 3 hervor.

		[mdyn/Å]	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
I	f_d	4,45 (5,48)	0,69	0,00	1,13	0,05
	f_{dd}	0,68 (0,43)	0,31	0,00	-0,17	0,00
	f_a	0,34 (0,42)	0,00	1,02	0,04	0,96
	f_{aa}	0,00 (0,02)	0,00	-0,02	0,00	0,00
II	K	3,27 (4,83)	0,51	0,00	0,82	0,10
	F	0,80 (0,48)	0,49	0,80	0,18	0,59
	H	0,06 (0,21)	0,00	0,18	0,00	0,20
	F'	-0,02 (-0,02)	0,00	0,02	0,00	0,11

Tab. 2. Kraftkonstanten [M.V.F.F. (I) und U.B.F.F. (II)] sowie die Potentialenergie-Verteilung von CrO_4^{3-} . In Klammern sind die Kraftkonstanten von CrO_4^{2-} angegeben.

	M.V.F.F.	U.B.F.F.
L_{11}	0,296	0,294
L_{12}	0,027	-0,044
L_{21}	-0,213	-0,105
L_{22}	0,427	0,465

Tab. 3. L-Matrixelemente (Eigenvektoren) zu F_2 in (a. m. u.)^{-1/2}.

Ein Vergleich der Kraftkonstanten von CrO_4^{2-} und CrO_4^{3-} ergibt folgendes Bild:

Die Valenzkraftkonstanten f_d bzw. K nehmen von CrO_4^{2-} zum CrO_4^{3-} ab. Entsprechendes wurde von uns bereits in der Reihe I und II beobachtet⁷. Hier ergab sich annähernd ein linearer Zusammenhang zwischen f_d und der formalen Oxydationsstufe. Die Deutung ergibt sich sofort aus dem Einelektronen-MO-Schema⁸, da den beiden Ionen die Elektronenkonfigurationen

¹ H. SIEBERT, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966.

² J. A. CAMPBELL, Spectrochim Acta [London] **21**, 851 [1965].

^{3a} J. E. GUERCHAIS, M. J. LEROY u. R. ROHMER, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **261**, 3628 [1965].

³ W. P. DOYLE u. P. EDDY, Spectrochim Acta [London] **23 A**, 1903 [1967].

⁴ B. KREBS u. A. MÜLLER, Z. Chem. **7**, 243 [1967].

⁵ A. MÜLLER u. B. KREBS, J. molecular Spectroscopy **24**, 180 [1967].

⁶ A. MÜLLER, Z. physik. Chem., im Druck.

⁷ B. KREBS, A. MÜLLER u. H. W. ROESKY, Molecular Physics **12**, 469 [1967].

⁸ Vgl. hierzu A. MÜLLER u. W. RITTNER, Z. physik. Chem. **54**, 229 [1967].

zukommen. Das heißt beim CrO_4^{3-} besetzt das überzählige Elektron die antbindende MO $2e$, was zu einer Schwächung der Bindung führt.

Die Zunahme der Kraftkonstanten F vom CrO_4^{2-} zum CrO_4^{3-} läßt sich mit der Theorie von MÜLLER et al.⁹ deuten.

Die Darstellung von $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ erfolgte nach der Methode von SCHOLDER und SCHWARZ¹⁰. Die Substanz wurde durch Elementaranalyse charakterisiert.

Anm. b. d. Korr.: Wir danken Herrn Prof. Dr. P. J. AYMONINO herzlich für die Überlassung seiner im Druck befindlichen Arbeit über Erdalkalichromate(V) (E. J. BARAN und P. J. AYMONINO, Z. Naturforsch. b, im Druck). Das von den genannten Autoren gemessene Spektrum stimmt ebenfalls mit unserem überein. Über das Verhältnis der Frequenzen und Intensitäten von ν_1 und ν_3 von Chalkogenometallaten wird in einer gemeinsamen Arbeit berichtet.

⁹ A. MÜLLER, R. AHLRICHS u. B. KREBS, Z. Naturforsch. **21 b**, 719 [1966].

¹⁰ R. SCHOLDER u. H. SCHWARZ, Z. anorg. Chem. **326**, 11 [1963].

Kristall- und Molekülstruktur des dimeren Thiophosgens. Zur Bildung und zur Struktur von 2,2-Dichloro-1,3-dithiacyclobutanon-(4)

B. KREBS und H. BEYER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
(Z. Naturforsch. **23 b**, 741–742 [1968]; eingegangen am 1. Februar 1968)

Unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht dimerisiert das rote Thiophosgen zu einem farblosen Festkörper (Schmp. 119°)^{1, 2}, für den aus der Untersuchung des Schwingungsspektrums³ (vgl. auch l. c.⁴) die Konstitution eines 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-dithiacyclobutans mit einem planaren oder fast planaren 4-Ring abgeleitet wurde. Entsprechendes gilt für das analoge $(\text{SCF}_2)_2$ ⁵.

Wir haben die vollständige Kristallstruktur von (1) untersucht, um die Konstitution der Verbindung endgültig zu sichern und um die exakten Bindungsverhältnisse in diesem „gespannten“ bisher nicht untersuchten Vierringsystem mit anderen anorganischen, vorwiegend kovalent gebundenen kleinen Ringen (z. B. SiS_2 , faseriges SiO_2 , Diazaphosphetidine, P_4 , Al_2Cl_6) sowie mit ähnlichen CS-Verbindungen zu vergleichen. Weiterhin soll auf der Basis der ermittelten Struktur und des Schwingungsspektrums eine vollständige Normalkoordinaten-Analyse durchgeführt werden.

$(\text{SCCl}_2)_2$ kristallisiert in gut ausgebildeten farblosen Prismen. Gitterdimensionen, Raumgruppe und weitere Strukturdaten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Zur Ermittlung der Struktur wurden 571 unabhängige (h0l),

	$(\text{SCCl}_2)_2$	Cl_2CSSCO
Raumgruppe	$\text{P}2_1/\text{c} - \text{C}_{2h}^5$	$\text{P}2_1/\text{c} - \text{C}_{2h}^5$
<i>a</i> [Å]	$6,433 \pm 0,006$	$5,892 \pm 0,006$
<i>b</i> [Å]	$6,086 \pm 0,006$	$10,443 \pm 0,012$
<i>c</i> [Å]	$9,469 \pm 0,010$	$10,847 \pm 0,012$
β [°]	$98,8 \pm 0,1$	$118,3 \pm 0,2$
V_{EZ} [Å ³]	366,3	587,7
D_x [g/cm ³]	2,084	1,978
D_4^{20} (pykn.) [g/cm ³]	2,068	1,990
<i>Z</i>	2	4

Tab. 1. Strukturdaten des dimeren Thiophosgens und seines Hydrolyseprodukts.

(h1l), (h2l), (0kl), (1kl) und (2kl)-Reflexe auf integrierten Weissenberg-Aufnahmen registriert (MoK α -Strahlung) und photometrisch gemessen. Die Positionen der S- und Cl-Atome konnten aus der dreidimensionalen Patterson-Synthese abgeleitet werden, die Lagen der C-Atome ergaben sich aus anschließenden Fourier-Synthesen. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, zunächst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren, konvergierte zu einem R_1 -Faktor von 5,3% (mit 96 Nullreflexen: 7,0%). Die ermittelten Parameter sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Tab. 3 zeigt die daraus berechneten interatomaren Abstände und Bindungswinkel⁶.

Die Struktur besteht aus isolierten 2,2,4,4-Tetrachloro-1,3-dithiacyclobutan-Molekülen, deren Packung durch $\text{Cl} \dots \text{S}$ und $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ -van der Waals-Kontakte bestimmt ist (vgl. Tab. 3). Da das $(\text{SCCl}_2)_2$ -Molekül im Kristall C_i -Symmetrie besitzt, ist der Dithiacyclobutanring exakt planar. Die durch Kristallfeldeffekte bedingte Verzerrung gegenüber der D_{2h} -Symme-

¹ A. SCHÖNBERG u. A. STEPHENSON, Ber. dtsh. chem. Ges. **66 B**, 567 [1933]; dort weitere Literatur.

² M. DELÉPINE, L. LABRO u. F. LANGE, Bull. Soc. chim. France **2**, 1970 [1935].

³ W. K. BUSFIELD, M. J. TAYLOR u. E. WHALLEY, Canad. J. Chem. **42**, 2107 [1964].

⁴ J. I. JONES, W. KYNASTON u. J. L. HALES, J. chem. Soc. [London] **1957**, 614.

⁵ J. R. DURIG u. R. C. LORD, Spectrochim. Acta [London] **19**, 769 [1963].

⁶ Nach der Analyse der Rotationsschwingungen des Moleküls sind noch geringfügige Korrekturen dieser Bindungslängen zu erwarten. In Klammern sind die Standardabweichungen angegeben.