NOTIZEN

Infrarot- und Raman-Spektrum von $^{14}\text{NCl}_3$ und $^{15}\text{NCl}_3$ ¹ im Bereich der GrundschrwingungenLOTHAR BAYERSDORFER, UDO ENGELHARDT, KARL HÖHNE,
JÜRGEN FISCHER und JOCHEN JANDERInstitut für Anorganische Chemie der Freien Universität
Berlin(Z. Naturforsch. **23 b**, 1602 [1968]; eingegangen am 2. Oktober 1968)

Zwei kürzlich erschienene Veröffentlichungen ^{1a, 2} veranlassen uns, eigene Meßergebnisse ^{2a} in der Tabelle vorzulegen (Tab. 1).

IR-Spektrum			R a m a n - Spektrum			Zuordnung
$^{14}\text{NCl}_3$	$^{15}\text{NCl}_3$	Int.	$^{14}\text{NCl}_3$	$^{15}\text{NCl}_3$	Int.	
258	258	m	257	257	m	$\nu_4(\text{E})$
349	349	w	349	348	st st	$\nu_2(\text{A}_1)$
385	371	w				$\nu_3 - \nu_4$
ca.	ca.					
520–540	510–530	w	540,5	528	st	$\nu_1(\text{A}_1)$
breit	breit					
608						$\nu_2 + \nu_4$
Schulter						
643	627	st st	643	628	w w	$\nu_3(\text{E})$

Tab. 1. IR- und R a m a n - Spektrum des Stickstofftrichlorids (Bandenlagen in cm^{-1}).

Lösungen von NCl_3 in CCl_4 oder n-Hexan wurden nach einer von NOYES beschriebenen Methode ³ wie auch nach einem etwas abgewandelten Verfahren aus $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ⁴ dargestellt. In allen Fällen ergaben sich die gleichen Banden für NCl_3 . Die IR-Spektren in CCl_4 und Hexan wurden teils in Polyäthylenküvetten verschiedener Schichtdicken, teils zwischen Si- und teils zwischen NaCl-Platten aufgenommen; teilweise arbeiteten wir ohne Kompensation, teilweise kompensierten wir mit Küvetten variabler Schichtdicke. Als IR-Spektralphotometer verwendeten wir das Gerät Beckman IR 12. Die R a m a n - Spektren (nur in CCl_4) gewannen wir in Pyrexglasküvetten mittels eines Argon-Ionen-Lasers der Firma Spectra Physics (5145 Å) und eines Cary - R a m a n - Spektralphotometers Modell 81 der Firma APC.

Unser S a m a n - Spektrum des $^{14}\text{NCl}_3$ stimmt im großen und ganzen mit den kürzlich veröffentlichten

überein. Der auf der Grundlage der pyramidalen Molekülsymmetrie C_{3v} vorgenommenen Bandenzuordnung entspricht, daß beim Übergang von $^{14}\text{NCl}_3$ zu $^{15}\text{NCl}_3$ die beiden kürzerwelligen Banden deutlich verschoben werden; dies ist für die beiden Valenzschwingungen pyramidalen Moleküle zu erwarten, nicht jedoch für die symmetrische Valenzschwingung planarer Moleküle. Daß die beiden längerwelligen Banden beim Übergang von $^{14}\text{NCl}_3$ zu $^{15}\text{NCl}_3$ sich praktisch nicht verschieben, braucht nicht als Gegenbeweis für die Zuordnung angesehen zu werden, da sich die entsprechenden Deformationsschwingungen des Chloroforms beim Übergang zu Deuteriochloroform auch nicht verschieben ⁵ ($\text{HCCl}_3/\text{DCCl}_3$: $\delta_{\text{as}}\text{CCl}_3(\text{E})$ 262/262; $\delta_{\text{s}}\text{CCl}_3(\text{A}_1)$ 366/366,5; $\nu_{\text{as}}\text{CCl}(\text{E})$ 761/738; $\nu_{\text{s}}\text{CCl}_3(\text{A}_1)$ 668/650 cm^{-1}).

Die symmetrische Valenzschwingung von $^{14}\text{NCl}_3$ überlagert im R a m a n - Spektrum die niederfrequentere Bande des durch Zersetzung des NCl_3 entstehenden Chlors ($^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ 548 cm^{-1} , $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ 541 cm^{-1} ⁶). Im R a m a n - Spektrum des $^{15}\text{NCl}_3$ liegen dagegen alle drei Banden getrennt nebeneinander.

Im IR-Spektrum des $^{14}\text{NCl}_3$ treten zwei zusätzliche, im R a m a n - Spektrum nicht zu beobachtende Banden auf, deren eine (Schulter bei 608 cm^{-1}) im IR-Spektrum des $^{15}\text{NCl}_3$ nicht sicher feststellbar ist, weil sie (unverschoben?) offenbar durch die starke Nachbarbande (627 cm^{-1}) verdeckt wird. Die zweite, scharfe Bande zeigt beim Übergang vom $^{14}\text{NCl}_3$ zum $^{15}\text{NCl}_3$ einen deutlichen Isotopeneffekt (385 $\rightarrow$ 372 cm^{-1}). Die Intensitäten relativ zu denen der übrigen Banden ändern sich weder bei einer Variation der Synthesebedingungen noch bei Verdünnung. Die beiden Banden können als Summen- ($\nu_2 + \nu_4$) bzw. Differenzfrequenz ($\nu_3 - \nu_4$) gedeutet werden.

Wir danken Herrn Professor Dr. J. BRANDMÜLLER, Universität München, herzlich für die Möglichkeit zur Aufnahme der R a m a n - Spektren, den Herren Dipl.-Phys. R. CLAUD und cand.phys. H. AMMANN für hilfreiche Unterstützung hierbei. Herrn Dr. W. SAWODNY, Universität Stuttgart, danken wir für eine wertvolle Diskussion. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie sind wir für finanzielle Unterstützung verpflichtet.

¹ Für die Spektren des $^{14}\text{NCl}_3$ wurden Proben mit natürlicher Isotopenzusammensetzung (^{14}N : 99,634%, ^{15}N : 0,366%), für die des $^{15}\text{NCl}_3$ solche mit 96% ^{15}N verwendet.

^{1a} M. DELHAYE, N. DURRIEU-MERCIER u. M. MIGEON, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **267 B**, 135 [1968].

² P. J. HENDRA u. J. R. MACKENZIE, Chem. Comm. **1968**, 760.

^{2a} L. BAYERSDORFER, Dissertation, Techn. Hochschule München 1966, und unveröffentlichte Versuche 1967 und 1968.

³ W. A. NOYES, Inorg. Syntheses **1**, 65 [1939].

⁴ J. FISCHER, Dissertation, Techn. Hochschule München 1967.

⁵ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure II, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand Comp. Inc., Princeton N.J., II. Aufl. 1964, S. 316.

⁶ H. STAMMREICH, R. FORENIS u. Y. TAVARES, Spectrochim. Acta [London] **17**, 1173 [1961].