- ⁴ H. J. WIDLER, Dissertation Universität Stuttgart, in Vorbereitung.
⁵ PI, Syntex Analytical Instruments Inc., Palo Alto, California, USA 1972.
⁶ J. M. STEWART, G. J. KRUGER, H. L. AMMON, C. DICKINSON und S. R. HALL, X-Ray System of Crystallographic Programs, University of Maryland, Maryland, USA 1972.

- ⁷ International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch-Press, Birmingham 1952.
⁸ D. CROMER und J. MANN, Acta Crystallogr. A **24**, 321 [1968].
⁹ P. D. CRADWICK, J. Organometal Chem. **27**, 251 [1971].
¹⁰ V. SCHOMAKER und D. P. STEVENSON, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 2514 [1942].

Zur Existenz des CrO_3J^- -Ions

On the Existence of the CrO_3J^- -Ion

E. KÖNIGER-AHLBORN und A. MÜLLER

Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Z. Naturforsch. **31b**, 1429–1430 [1976]; eingegangen am 10. Juni 1976)

Monoiodotrioxochromate(VI) Ion, Iodochromic Acid, Tetraphenylarsonium Salt, Tetraphenylphosphonium Salt

The preparation, infrared and electronic spectra of the salts $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{A}]\text{CrO}_3\text{J}$ (A = As, P) are reported and discussed.

Während die Darstellung von Fluoro- und Chlorochromaten seit langem bekannt ist und sehr einfach durchgeführt werden kann, ist über die Charakterisierung von Bromochromaten erst kürzlich berichtet worden¹. Analoge Jodochromate konnten bisher nicht isoliert werden (vgl. ref. 2). Nach der in älteren Mitteilungen beschriebenen Darstellungsmethode³ wurden von uns als Reaktionsprodukte nur durch Jod verunreinigte Polychromate erhalten (ein CrO_3J^- -Anion läßt sich in dem Reaktionsprodukt spektroskopisch nicht nachweisen).

Die Isolierung eines Jodochromates ist besonders in Hinblick auf eine Diskussion der Bindungsverhältnisse und spektroskopischen Eigenschaften in der Reihe CrO_3X^- (X = F, Cl, Br, J) von großem Interesse.

Unter Einhalten spezieller Versuchsbedingungen ist es uns jetzt gelungen (eine analoge Darstellung wie die der Fluoro- und Chlorochromate gelingt erwartungsgemäß nicht), $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{CrO}_3\text{J}$ (1) und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{CrO}_3\text{J}$ (2) in Form hellgelber Kristalle bei $\sim -45^\circ\text{C}$ darzustellen und eindeutig durch Elementaranalyse, Infrarot-, Raman- und Elektronenabsorptionsspektren zu charakterisieren.

1 und 2 sind bei -60°C unter Ausschluß von Feuchtigkeit ca. einen Tag haltbar. Bei Raum-

temperatur und besonders bei Lichteinwirkung beobachtet man schon nach kurzer Zeit Zersetzung unter Farbänderung (dunkelgrün bis braun, Bildung von Cr(III)-Verbindungen und elementarem Jod). Die Salze sind z. B. in Chloroform, Aceton, Acetonitril und Nitromethan gut löslich, es tritt jedoch auch in Lösung relativ schnell Zersetzung ein.

In den Schwingungsspektren der Festkörper werden neben den Banden der Kationen die für ein isoliertes CrO_3J^- -Anion zu erwartenden Absorptionsbanden beobachtet: $\nu_1(\text{A}_1) = \nu_s(\text{CrO})$: 902; $\nu_2(\text{A}_1) = \nu(\text{CrJ})$: 354; $\nu_3(\text{A}_1) = \nu_s(\text{CrO}_3)$: 360 sowie $\nu_4(\text{E}) = \nu_{\text{as}}(\text{CrO})$: 952 cm^{-1} (zur Systematik der Zu-

Abb. 1. Übergangsenergien von CrO_3X^- (X = F, Cl, Br, J) in Abhängigkeit von der optischen Elektronegativität der Halogene.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MÜLLER, Institut für Chemie, Postfach 500 500, D-4600 Dortmund 50.

ordnung von Schwingungsfrequenzen entsprechender Moleküle und Ionen vgl. ref. 1). In den Elektronenabsorptionsspektren von 1 und 2, gelöst in Acetonitril, werden Banden bei 22,2 ($\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{Cr})$) 27,4 und $\sim 34,5$ kK ($\pi(\text{O}) \rightarrow d(\text{Cr})$, $\pi(\text{O}, \text{J}) \rightarrow d(\text{Cr})$) beobachtet. Der längstwellige Übergang ν_1 ist bei allen Halogenochromaten lagekonstant. Wie bei den analogen Fluoro-, Chloro- und Bromoverbindungen weist ν_2 eine ausgeprägte Schwingungsfinstruktur auf. Es ergibt sich ein durchschnittliches Progressionsintervall von $\sim 770 \text{ cm}^{-1}$, was der symmetrischen CrO -Valenzschwingung im angeregten Elektronenzustand entspricht. Wie Abb. 1 zu entnehmen ist, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Übergangsenergien ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 der Halogenochromate CrO_3X^- ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) und der optischen Elektronegativität⁵ χ_{opt} von X. Die stärkste Abhängigkeit vom Halogenatom innerhalb dieser homologen Reihe weist dabei ν_4 von CrO_3Cl^- und CrO_3Br^- auf. Für CrO_3J^- fallen ν_3 und ν_4 vermutlich zusammen. Die Befunde entsprechen den Erwartungen⁶.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von 3 g CrO_3 in 30 ml H_2O und 10 ml konz. H_3PO_4 wird mit 40 ml Tri-n-butylphosphat extrahiert, die TBP-Phase bei -15°C eine Stunde über Molekularsieb getrocknet, anschließend auf -70°C (bis eine zähflüssige Masse entsteht) gekühlt und dann zu einer auf -45°C gekühlten gesättigten Lösung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsJ}$ bzw. $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{PJ}$ in 6 ml Acetonitril unter Rühren gegeben. Nach Reiben an der Glaswand mit einem Glasstab bildet sich ein gelber Niederschlag, der bei -35°C abfiltriert und mit Äther gewaschen wird. (Fällt nicht nach kurzer Zeit ein Niederschlag aus, so tritt Zersetzung ein. Eine Reaktion bei höheren Konzentrationen ist wegen stärkerer Zersetzungstendenz nicht möglich.)

Analyse für $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{CrO}_3\text{J}$

Ber.	C 47,24	H 3,30	Cr 8,52	J 20,80,
Gef.	C 47,0	H 3,6	Cr 8,0	J 22,0.

Analyse für $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}]\text{CrO}_3\text{J}$

Ber.	C 50,90	H 3,56	Cr 9,18	J 22,41,
Gef.	C 50,7	H 3,5	Cr 8,7	J 23,0.

¹ E. AHLBORN, E. DIEMANN u. A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **27b**, 1108 [1972]; A. MÜLLER, K. H. SCHMIDT, E. AHLBORN u. C. J. L. LOCK, Spectrochim. Acta **29 A**, 1773 [1973].

² Vgl. hierzu Angaben im klassischen Standardwerk von SIDGWICK, nach denen Jodochromate nicht existent sein sollten; N. V. SIDGWICK, The Chemical Elements and their Compounds, Vol. II, University Press, Oxford 1962.

³ M. P. GUYOT, J. prakt. Chem. **4**, 33 [1871]; C. Acad. Sci. (Paris) **73**, 46 [1871].

⁴ Handbook of Chemistry and Physics, 52nd Ed., The Chemical Rubber Co., Cleveland 1972.

⁵ C. K. JØRGENSEN, Progress Inorg. Chem. **12**, 101 [1970].

⁶ A. MÜLLER, E. DIEMANN u. C. K. JØRGENSEN, Structure and Bonding **14**, 23 [1973].