Schwingungsspektren und Normalkoordinatenanalyse der Chloro-Bromo-Osmate(IV), $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$

Vibrational Spectra and Normal Coordinate Analysis of Chloro-Bromo-Osmates(IV), $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$

W. Preetz* und K. Irmer

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **45b**, 283–289 (1990); eingegangen am 8. November 1989

Chloro-Bromo-Osmates(IV), Stereoisomers, *trans*-Influence, Vibrational Spectra, Normal Coordinate Analysis

The IR- and Raman spectra of the ten chloro-bromo-osmates(IV) $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, including the geometrical isomers for $n = 2, 3, 4$ have been recorded at low temperature (80 K). The vibrational spectra of these complexes are completely assigned according to point groups O_h , D_{4h} , C_{4v} , C_{3v} and C_{2v} , supported by normal coordinate analyses based on a general valence force field. Due to the stronger *trans*-influence of Br as compared to Cl, in all asymmetric Cl–Os–Br axes the Os–Br bonds are strengthened and the Os–Cl bonds are weakened, indicated by valence force constants for Os–Br approximately 6% higher, for Os–Cl 6% lower, as compared with the values calculated for symmetrical Br–Os–Br and Cl–Os–Cl axes, respectively. The significantly stronger interaction between opposite bonds is revealed by the stretching interaction constants $f_{dd'}$ which are about three times larger than f_{dd} for bonds at right angles.

Einleitung

Über die Darstellung von Gemischtligandkomplexen des Typs $[\text{MX}_n\text{Y}_{6-n}]^{2-}$, $\text{M} = \text{Re}, \text{Os}, \text{Ir}, \text{Pt}$; $\text{X} \neq \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $n = 1-5$, ist mehrfach berichtet worden [1–3]. Die ersten Angaben zu den Schwingungsspektren der Chloro-Bromo-Osmate(IV) finden sich in einer älteren Dissertation [4]. Kürzlich sind die IR-Spektren von $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_5\text{Br}]$ und *cis*- $\text{Cs}_2[\text{OsCl}_4\text{Br}_2]$ publiziert und für eine Normalkoordinatenanalyse herangezogen worden [5].

In der vorliegenden Arbeit werden die Schwingungsspektren aller zehn Komplexe der Reihe $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, einschließlich der für $n = 2, 3, 4$ existierenden *cis*- und *trans*-Isomeren wiedergegeben. Die Registrierung hochaufgelöster Raman-Spektren ist durch Verwendung einer speziellen Tieftemperaturküvette mit rotierendem Probehälter gelungen [6, 7]. Die Zuordnung der beobachteten Schwingungsbanden wird durch Normalkoordinatenanalysen bestätigt. Der wechselseitige *trans*-Einfluß verschiedener Liganden findet in systematischen Veränderungen der Valenzkraftkonstanten seinen quantitativen Ausdruck.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

Darstellung

Durch detaillierte kinetische Untersuchungen der sukzessiven Ligandenaustauschreaktionen sind die Bedingungen für die gezielte Darstellung gemischter Hexahalogenoosmate(IV) genauestens bekannt [8–10]. Als Folge des nur wenig größeren *trans*-Effekts von Br im Vergleich zu Cl können bei der Ligandensubstitution Parallelreaktionen, die zu Isomerengemischen führen, nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Die größeren Unterschiede im Chloro-Iodo-System ermöglichen dagegen stereospezifische Reaktionen, und zudem sind die *cis*/*trans*-Paare an Celluloseionenaustauschern trennbar, was für die homologen Chloro-Bromo-Osmate nicht der Fall ist [11].

Die reinen *trans*/*mer*-Chloro-Bromo-Osmate(IV) werden daher durch oxidativen Ligandenaustausch aus den entsprechenden Chloro-Iodo-Verbindungen dargestellt, die sich mit Brom unter Erhaltung der Konfiguration quantitativ umsetzen. Die Ligandenoxidation mit Brom an den *cis*-Isomeren der Chloro-Iodo-Osmate(IV) verläuft demgegenüber nicht stereospezifisch. Die Spezies der *cis*-Reihe werden daher durch Umsetzung von $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ mit Cl_2 in HCl bei -15°C hergestellt [12]. Durch Anpassung der Reaktionszeit lassen sich bestimmte Komplexe im Substanzgemisch anreichern, aus dem sie durch Ionenaustauschchromatographie isoliert werden können.

matographie an DEAE-Cellulose in reiner Form isolierbar sind. Sie werden zu den an der Luft stabilen und für die spektroskopischen Untersuchungen gut geeigneten Tetrabutylammonium(TBA)-Salzen aufgearbeitet.

Schwingungsspektren

In Abb. 1 sind die IR- und Raman-Spektren der Chloro-Bromo-Osmate(IV) mit Angabe der Frequenzen der Maxima und deren Zuordnung zusammengestellt. Die Numerierung der Grundschwingungen erfolgt gemäß der in [13, Tab. III] gegebenen Übersicht für oktaedrische Gemischtligandkomplexe $[MX_nY_{6-n}]^{2-}$ der Punktgruppen O_h (**0**, **6**), D_{4h} (**2b**, **4b** $\triangleq$ *trans*), C_{4v} (**1**, **5**), C_{3v} (**3a** $\triangleq$ *fac*) und C_{2v} (**2a**, **4a** $\triangleq$ *cis*, **3b** $\triangleq$ *mer*).

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung mehrerer vollständiger Serien von Gemischtligandkomplexen hat gezeigt, daß zwischen isostrukturellen Komplexen nach Lage und Intensität der beobachteten Banden weitgehende Übereinstimmung besteht. Für die Valenz-, Deformations- und Gitterschwingungen lassen sich die folgenden charakteristischen Bereiche angeben:

$$\begin{aligned} \nu(\text{OsCl}): 345-288 > \nu(\text{OsBr}): 220-178 > \\ \delta(\text{ClOsCl}): 170-132 > \delta(\text{ClOsBr}): \\ 156-99 > \delta(\text{BrOsBr}): 118-94 > \nu_L \end{aligned}$$

Überschneidungen gibt es nur zwischen den Deformationsschwingungen, an denen sowohl Cl- als auch Br-Liganden beteiligt sind. In Analogie zu den entsprechenden Komplexen von Ir(IV), Pt(IV) und Ru(IV) beobachtet man die Umkehr von $\nu_1 > \nu_3$ bei **6** nach $\nu_1 < \nu_3$ bei **0** [3, 14, 15].

Das Fehlen von $\nu_2(E_g)$ bei $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ läßt sich durch den Resonanz-Raman-Effekt erklären, der die Intensitätsverhältnisse zwischen den Grundtönen verändert [16]. Da die Chloro-Bromo-Osmate(IV) im Bereich der Erregerlinien absorbieren, wird das Streuvermögen beeinflusst. So ist in den Raman-Spektren von **1** und **2a** die geringe Intensität der symmetrischen Valenzschwingung ν_1 der OsBr_4 -Ebene bzw. der Br–Os–Br-Achse auffällig. Der Grund dafür liegt in einer beträchtlichen relativen Verstärkung von ν_2 durch den Resonanz-Raman-Effekt. Wegen der durch den *trans*-Einfluß gefestigten Os–Br-Bindungen an Cl–Os–Br-Achsen ergeben sich für Br→Os-Charge-Transfer-Übergänge bessere Anregungsbedingungen als an

symmetrischen Br–Os–Br-Achsen. Das wird deutlich an den bathochromen Verschiebungen der CT-Banden von Br-Liganden, die *trans*-ständig zu Cl angeordnet sind.

Die in den IR- und Raman-Spektren von **0** und **6** deutlich gegeneinander abgegrenzten Valenz- und Deformationsschwingungen treten mit gewissen Verschiebungen und Aufspaltungen auch bei den Gemischtligandkomplexen auf. Von den centrosymmetrischen Spezies **0**, **2b**, **4b** und **6** wird das Alternativverbot weitgehend eingehalten. Die totalsymmetrischen Schwingungen der Rasse A_{1g} liegen um so niedriger, je weniger gleichartig koordinierte Achsen vorhanden sind. Dies kann als eine Destabilisierung der Metall-Ligand-Bindungen durch den *cis*-Einfluß der übrigen Substituenten interpretiert werden. In den IR-Spektren fällt auf, daß die intensiven antisymmetrischen Valenzschwingungen der symmetrischen Oktaederachsen in den engen Frequenzbereichen 306–308 bzw. 216–220 cm^{-1} auftreten.

Der *trans*-Einfluß ist an den Schwingungsspektren aller Komplexe, die unsymmetrische Cl–Os–Br-Achsen enthalten, daran erkennbar, daß die Os–Br-Valenzschwingungen zu höheren, die Os–Cl-Valenzschwingungen hingegen zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Während die symmetrischen Os–Br-Valenzschwingungen von Br–Os–Br-Achsen in **3b** bei 183 (ν_3), in **2a** bei 180 (ν_1) und in **4b** bei 186 cm^{-1} (ν_2) liegen, beobachtet man sie an Cl–Os–Br-Achsen bei um 25 cm^{-1} höheren Frequenzen, nämlich für **5** bei 205 (ν_3), für **3b** bei 210 (ν_4) und für **1** bei 217 cm^{-1} (ν_2). Demgegenüber sind die Os–Cl-Valenzschwingungen an unsymmetrisch koordinierten Achsen für **3b** bei 293 (ν_2), für **4a** bei 295 (ν_2) und für **5** bei 298 (ν_2) um etwa 35 cm^{-1} zu kleineren Frequenzen verschoben, wie der Vergleich mit denen an Cl–Os–Cl-Achsen für **3b** bei 324 (ν_1), für **4a** bei 329 (ν_1) und für **5** bei 339 cm^{-1} (ν_1) zeigt.

Normalkoordinatenanalyse

Die Normalkoordinatenanalyse wird, wie kürzlich für die Systeme der Fluoro-Chloro-Platina(IV) und der Chloro-Bromo-Rhodate(III) beschrieben [17, 18], auf der Grundlage des allgemeinen Valenzkraftfeldes nach der Wilsonschen GF-Matrix-Methode mit einem modifizierten Schachtschneider-Programm durchgeführt [19]. Aus Röntgenstrukturanalysen an Hexachloro-

Abb. 1. IR- und Raman-Spektren von $(\text{TBA})_2[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]$, $n = 0-6$, a $\triangleq$ *cis/fac*, b $\triangleq$ *trans/mer*.

und Hexabromoosmat(IV) ist die Os–Cl-Bindungslänge mit 236 pm und die Os–Br-Bindungslänge mit 251 pm bekannt [20, 21]. Der wechselseitige *trans*-Einfluß an unsymmetrischen

Cl'–Os–Br'-Achsen wird entsprechend der röntgenographischen Untersuchung an *trans*- $\text{Cs}_2[\text{OsF}_4\text{BrCl}]$ durch die Aufweitung der OsCl'-Bindung auf 243 pm und die Verkürzung des

Os–Br'-Abstandes auf 249 pm berücksichtigt [22]. Alle Winkel benachbarter Liganden werden mit 90° angenommen.

Zunächst wird das Kraftfeld für das Hexachloro- und Hexabromoosmat(IV) bestimmt. Mit fünf Kraftkonstanten lassen sich alle beobachteten Frequenzen gut anpassen. Da die Bindungsverhältnisse der Hexahalogenoosmate(IV) auf die gemischten Komplexe übertragbar sind, werden die Kraftkonstanten als Basis für die Aufstellung der F-Matrix der gemischten Komplexe verwendet. Entsprechend den verschiedenen Bindungen und Baugruppen wird die Anzahl der Eingangskraftkonstanten erweitert. Durch systematische Bestimmung der Frequenzverschiebungen, die sich bei Änderung der Eingangskraftkonstanten ergeben, wird das Erwartungsspektrum an die beobachteten Werte angepaßt.

Es zeigt sich, daß das Kraftfeld in erster Linie von den Diagonalelementen, d. h. den Valenz- und Deformationskraftkonstanten abhängt, wobei der Einfluß der Valenzkraftkonstanten auf Deformationsschwingungen und umgekehrt gering ist. Von den Nichtdiagonalgliedern wirken sich die Wechselwirkungsgrößen gegenüberliegender Bindungen $f_{dd'}$ und von Bindungen im rechten Winkel zuein-

ander f_{dd} auf die Valenzschwingungen aus. Wechselwirkungskraftkonstanten zwischen Bindungen und Winkeln und zwischen den Winkeln sind sehr klein und ohne merklichen Einfluß auf das Kraftfeld. Sie werden daher Null gesetzt. Für die centrosymmetrischen Komplexe **0**, **6**, **2b** und **4b** wird allerdings die Anpassung der Scherenschwingungen ν_5 bzw. ν_6 nur erreicht, wenn man zwischen zwei anliegenden Winkeln in einer Molekülebene die Wechselwirkungskonstante $f_{\alpha\alpha}$ berücksichtigt. Dabei ist zwischen ClOsCl-, ClOsBr- und BrOsBr-Winkeln zu unterscheiden. Die Gegenüberstellung der beobachteten, Abb. 1, und berechneten Frequenzen zeigt sowohl für die Valenz- als auch die Deformationsschwingungen eine gute Übereinstimmung, Tab. II.

Eine Zusammenstellung aller Kraftkonstanten gibt Tab. I. Um die numerische Reproduzierbarkeit der Frequenzberechnungen zu gewährleisten, sind neben den Deformationskraftkonstanten f_α und den Winkel–Winkel–Wechselwirkungskonstanten $f_{\alpha\alpha}$ [mdyn/Å] auch die entsprechenden in der F-Matrix auftretenden Elemente [mdyn·Å·rad⁻²] aufgeführt. Sie ergeben sich durch Multiplikation mit den Quadraten bzw. Produkten der Gleichgewichtsabstände.

	6	0	2b	4b	1	5	3a	3b	2a	4a	$\bar{x}$
$f_d(\text{Cl})$	1,66	–	1,68	1,66	–	1,70	–	1,74	–	1,76	1,70
$f_d(\text{Cl}')$	–	–	–	–	1,68	1,61	1,64	1,53	1,64	1,50	1,60
$f_d(\text{Br})$	–	1,30	1,27	1,30	1,31	–	–	1,34	1,32	–	1,31
$f_d(\text{Br}')$	–	–	–	–	1,53	1,28	1,35	1,42	1,33	1,45	1,39
$f_{dd}'(\text{ClCl})$	0,31	–	0,32	0,30	–	0,32	–	0,38	–	0,38	0,34
$f_{dd}'(\text{ClBr})$	–	–	–	–	0,40	0,44	0,38	0,40	0,24	0,30	0,36
$f_{dd}'(\text{BrBr})$	–	0,40	0,41	0,40	0,31	–	–	0,38	0,33	–	0,37
$f_{dd}(\text{ClCl})$	0,13	–	–	0,14	–	0,19	0,12	–	0,13	0,04	0,13
$f_{dd}(\text{ClBr})$	–	–	–	0,11	0,14	–	0,21	0,17	0,06	0,23	0,15
$f_{dd}(\text{BrBr})$	–	0,11	0,09	–	0,06	–	0,19	–	0,11	0,17	0,12
$f_\alpha(\text{ClCl})$	0,21	–	–	0,20	–	0,14	0,15	0,13	0,16	0,15	0,16
$d_1^2 f_\alpha(\text{ClCl})$	1,17	–	–	1,11	–	0,80	0,88	0,76	0,98	0,85	0,94
$f_\alpha(\text{ClBr})$	–	–	0,20	0,17	0,17	0,17	0,20	0,17	0,15	0,12	0,17
$d_1 d_2 f_\alpha(\text{ClBr})$	–	–	1,20	1,00	1,02	0,98	1,20	1,01	0,92	0,72	1,01
$f_\alpha(\text{BrBr})$	–	0,23	0,18	–	0,14	–	0,16	0,17	0,15	0,16	0,17
$d_2^2 f_\alpha(\text{BrBr})$	–	1,44	1,15	–	0,90	–	0,97	1,06	0,96	1,02	1,07
$f_{\alpha\alpha}(\text{ClCl})$	0,034	–	–	0,031	–	–	–	–	–	–	0,03
$d_1^2 f_{\alpha\alpha}(\text{ClCl})$	0,19	–	–	0,17	–	–	–	–	–	–	0,18
$f_{\alpha\alpha}(\text{ClBr})$	–	–	0,027	0,017	–	–	–	–	–	–	0,02
$d_1 d_2 f_{\alpha\alpha}(\text{ClBr})$	–	–	0,16	0,10	–	–	–	–	–	–	0,13
$f_{\alpha\alpha}(\text{BrBr})$	–	0,046	0,014	–	–	–	–	–	–	–	0,03
$d_2^2 f_{\alpha\alpha}(\text{BrBr})$	–	0,29	0,09	–	–	–	–	–	–	–	0,19

Tab. I. Berechnete Kraftkonstanten [mdyn/Å] für $(\text{TBA})_2[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]$, $n = 0-6$, $a \triangleq \text{cis/fac}$, $b \triangleq \text{trans/mer}$, Mittelwerte $\bar{x}$; Valenzkraftkonstanten f_d , Deformationskraftkonstanten f_α und Wechselwirkungskonstanten: Bindung mit Bindung, 90° : f_{dd} ; Bindung mit Bindung, 180° : f_{dd}' ; Winkel mit Winkel, anliegend und in einer Ebene: $f_{\alpha\alpha}$; Cl' und Br'-Liganden in *trans*-Position zueinander; Bindungsabstände: d_1 (Os–Cl), d_2 (Os–Br).

Tab. II. Zuordnung der beobachteten (beob.) und berechneten (ber.) Schwingungsfrequenzen ν [cm^{-1}] von $(\text{TBA})_2[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]$, $n = 0-6$ (Numerierung und Schwingungsbilder in [13], Cl' und Br': Liganden in *trans*-Position zueinander).

Zuordnung	beob.	ber.
$(\text{TBA})_2[\text{OsCl}_6], \text{O}_h$		
A_{1g} $\nu_1 \nu_s(\text{OsCl}_6)$	345	345
E_g $\nu_2 \nu(\text{OsCl}_6)$	n.b.	286
T_{1u} $\nu_3 \nu_{as}(\text{ClOsCl})$	308	308
	170	170
T_{2g} $\nu_5 \delta_{sc}(\text{OsCl}_4)$	165	165
T_{2u} $\nu_6 \delta(\text{OsCl}_4)$	i.a.	117
$(\text{TBA})_2[\text{OsBr}_6], \text{O}_h$		
A_{1g} $\nu_1 \nu_s(\text{OsBr}_6)$	213	213
E_g $\nu_2 \nu(\text{OsBr}_6)$	177	177
T_{1u} $\nu_3 \nu_{as}(\text{BrOsBr})$	217	217
	118	118
T_{2g} $\nu_5 \delta_{sc}(\text{OsBr}_4)$	108	108
T_{2u} $\nu_6 \delta(\text{OsBr}_4)$	i.a.	76
<i>trans</i> -($\text{TBA})_2[\text{OsCl}_4\text{Br}_2], \text{D}_{4h}$		
A_{1g} $\nu_1 \nu_s(\text{OsCl}_4)$	330	330
	186	186
A_{2u} $\nu_3 \nu_{as}(\text{BrOsBr})$	217	217
	n.b.	134
B_{1g} $\nu_5 \nu(\text{OsCl}_4)$	n.b.	283
B_{2g} $\nu_6 \delta_{sc}(\text{OsCl}_4)$	163	163
B_{2u} $\nu_7 \delta(\text{OsCl}_4)$	i.a.	131
E_g $\nu_8 \delta_{sc}(\text{OsCl}_2\text{Br}_2)$	139	139
E_u $\nu_9 \nu_{as}(\text{ClOsCl})$	307	307
	157	157
	n.b.	97
<i>trans</i> -($\text{TBA})_2[\text{OsCl}_2\text{Br}_4], \text{D}_{4h}$		
A_{1g} $\nu_1 \nu_s(\text{OsBr}_4)$	198	198
	309	309
A_{2u} $\nu_3 \nu_{as}(\text{ClOsCl})$	306	306
	n.b.	131
B_{1g} $\nu_5 \nu(\text{OsBr}_4)$	179	179
B_{2g} $\nu_6 \delta_{sc}(\text{OsBr}_4)$	106	106
B_{2u} $\nu_7 \delta(\text{OsBr}_4)$	i.a.	90
E_g $\nu_8 \delta_{sc}(\text{OsCl}_2\text{Br}_2)$	156	156
E_u $\nu_9 \nu_{as}(\text{BrOsBr})$	216	216
	n.b.	98
	n.b.	141
$(\text{TBA})_2[\text{OsCl}_5\text{Br}], \text{C}_{4v}$		
A_1 $\nu_1 \nu_s(\text{OsCl}_4)$	339	339
	298	298
	205	205
	n.b.	136
B_1 $\nu_5 \nu(\text{OsCl}_4)$	n.b.	280
	n.b.	124
B_2 $\nu_7 \delta_{sc}(\text{OsCl}_4)$	166	166
E $\nu_8 \nu_{as}(\text{ClOsCl})$	307	307
	n.b.	138
	166	160
	n.b.	106
$(\text{TBA})_2[\text{OsClBr}_5], \text{C}_{4v}$		
A_1 $\nu_1 \nu_s(\text{OsBr}_4)$	188	188
	217	217
	307	307
	106	106
B_1 $\nu_5 \nu(\text{OsBr}_4)$	178	178
	n.b.	78

B_2 $\nu_7 \delta_{sc}(\text{OsBr}_4)$	117	117
E $\nu_8 \nu_{as}(\text{BrOsBr})$	217	217
	94	86
	94	102
	144	144
<i>fac</i> -($\text{TBA})_2[\text{OsCl}_3\text{Br}_3], \text{C}_{3v}$		
A_1 $\nu_1 \nu_s(\text{OsCl}_3)$	323	323
	219	218
	163	163
	113	112
A_2 $\nu_5 \delta_t(\text{OsCl}_3\text{Br}_3)$	n.b.	118
E $\nu_6 \nu_{as}(\text{OsCl}_3)$	296	296
	198	198
	163	163
	94	94
	133	133
<i>mer</i> -($\text{TBA})_2[\text{OsCl}_3\text{Br}_3], \text{C}_{2v}$		
A_1 $\nu_1 \nu_s(\text{ClOsCl})$	324	324
	293	293
	183	182
	210	210
	132	133
	97	95
A_2 $\nu_7 \delta_{sc}(\text{OsCl}_2\text{Br}_2)$	156	155
B_1 $\nu_8 \nu_{as}(\text{ClOsCl})$	306	305
	n.b.	90
	n.b.	125
	156	158
B_2 $\nu_{12} \nu_{as}(\text{BrOsBr})$	220	220
	132	134
	105	105
	n.b.	145
<i>cis</i> -($\text{TBA})_2[\text{OsCl}_4\text{Br}_2], \text{C}_{2v}$		
A_1 $\nu_1 \nu_s(\text{ClOsCl})$	329	329
	295	295
	210	210
	n.b.	127
	n.b.	146
	99	98
A_2 $\nu_7 \delta_t(\text{OsCl}_2')$	160	157
	n.b.	88
B_1 $\nu_9 \nu_{as}(\text{ClOsCl})$	307	307
	160	160
	n.b.	113
B_2 $\nu_{12} \nu_{as}(\text{OsCl}_2')$	288	289
	198	198
	n.b.	126
	99	98
<i>cis</i> -($\text{TBA})_2[\text{OsCl}_2\text{Br}_4], \text{C}_{2v}$		
A_1 $\nu_1 \nu_s(\text{BrOsBr})$	180	181
	218	218
	316	316
	n.b.	85
	110	110
	159	159
A_2 $\nu_7 \delta_t(\text{OsBr}_2')$	94	94
	138	139
B_1 $\nu_9 \nu_{as}(\text{BrOsBr})$	217	217
	110	108
	138	138
B_2 $\nu_{12} \nu_{as}(\text{OsBr}_2')$	196	197
	295	294
	n.b.	88
	n.b.	119

n.b. = nicht beobachtet; i.a. = inaktiv.

Zu den aus der Literatur bekannten Normalkoordinatenanalysen an $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ und $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ besteht bezüglich der Valenz- und Deformationskraftkonstanten gute Übereinstimmung [5, 23]. Die Nichtdiagonalglieder sind dagegen in erheblich abweichender Weise berücksichtigt worden. Wie bereits früher an Gemischtligandkomplexen der Reihen $[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ und $[\text{RhCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{3-}$ festgestellt [17, 18], findet man auch bei den Chloro-Bromo-Osmaten(IV), daß die Wechselwirkung zwischen gegenüberliegenden Bindungen viel stärker als zwischen benachbarten Bindungen ist, d. h. $f_{dd'} \gg f_{dd}$. Die vorgeschlagene Vereinfachung $f_{dd'} = 4/3 f_{dd}$ [24] oder gar die Gleichsetzung aller Bindungs-Bindungs-Beziehungen [23] erscheint unbefriedigend, denn tatsächlich ist $f_{dd'}$ im vorliegenden Fall durchschnittlich um den Faktor 3, bei den analogen Pt- und Rh-Komplexen sogar um den Faktor 6 bis 8 größer als f_{dd} . Aus der Sicht der chemischen Bindung überrascht dieser Sachverhalt nicht, denn gegenüberliegende σ -Bindungen wirken viel stärker aufeinander ein als solche, die senkrecht zueinander stehen. Während durch die differenzierte Berücksichtigung der verschiedenen Bindungs-Bindungs-Wechselwirkungsgrößen eine bessere Beschreibung des Kraftfeldes erreicht wird, ist der Einfluß anderer Nichtdiagonalglieder klein, so daß ihre Nullsetzung vertreten werden kann. Die größeren Differenzen zu den Normalkoordinatenanalysen an $[\text{OsCl}_5\text{Br}]^{2-}$ und *cis*- $[\text{OsCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$ ergeben sich einerseits durch die abweichenden Frequenzen an unterschiedlichen Salzen, insbesondere aber aus der anderen Wahl und Gewichtung der Kraftkonstanten [5].

Der Vergleich der Valenzkraftkonstanten in Tab. I zeigt, daß diese je nach Koordination der Oktaederachsen in vier charakteristischen Bereichen liegen. Für alle Komplexe mit symmetrischen

Cl–Os–Cl-Achsen berechnet man $f_d(\text{Cl})$ zwischen 1,66 (**6**) und 1,76 mdyn/Å (**4a**); für die Br–Os–Br-Achsen ergibt sich $f_d(\text{Br})$ zwischen 1,27 (**2b**) und 1,34 mdyn/Å (**3b**). Aus dem Vergleich der Mittelwerte folgt, daß $f_d(\text{Br}')$ für unsymmetrische Cl'–Os–Br'-Achsen um 6% größer ist als $f_d(\text{Br})$, während $f_d(\text{Cl}')$ um durchschnittlich 6% niedriger als $f_d(\text{Cl})$ liegt. Diese Zu- bzw. Abnahmen der Valenzkraftkonstanten sind ein quantitatives Maß für die durch den *trans*-Einfluß hervorgerufenen Änderungen der Bindungsstärke. Qualitativ kommt dies in den Schwingungsspektren durch Verschiebungen der entsprechenden Valenzschwingungen zum Ausdruck.

Experimentelles

Die Darstellung der Gemischtligandkomplexe der Reihe $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-5$, erfolgt nach Literaturvorschriften, ausgehend von $\text{K}_2[\text{OsBr}_6]$ [12] bzw. aus isomerenreinen Chloro-Iodo-Osmaten(IV) [9] durch oxidativen Ligandenaustausch. Die Isolierung der einzelnen Spezies wird durch Ionenaustauschchromatographie erreicht (Diethylaminoethylcellulose, Korngröße 50–200 μ , Elutionslösung 1 M H_2SO_4 [11, 25].

Die Registrierung der FIR-Spektren erfolgt mit einem FT-IR-Spektrometer NIC-7199 der Fa. Nicolet, Offenbach/M., an Polyethylenpreßlingen (4 mg Komplexsalz/100 mg Polyethylen) bei etwa 80 K. Die Raman-Messungen werden mit einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, mit verschiedenen Wellenlängen eines Argon- und Kryptonlasers an rotierenden Proben bei etwa 80 K durchgeführt [6, 7]. Dazu werden 20 mg der reinen (TBA)-Salze in der ringförmigen Vertiefung ($\varnothing$ 8 mm, 1,75 mm breit) einer Stahlscheibe verpreßt.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

- [1] W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **348**, 151 (1966).
- [2] L. Rudzik und W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **443**, 118 (1978).
- [3] W. Preetz und G. Rimkus, Z. Naturforsch. **37b**, 579 (1982).
- [4] H. Homborg, Dissertation, Saarbrücken (1973).
- [5] H.-H. Schmidtke, C. Grzonka und T. Schönherr, Spectrochim. Acta **45A**, 129 (1989).
- [6] H. Homborg und W. Preetz, Spectrochimica Acta **32A**, 709 (1976).
- [7] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 17 (1980).
- [8] W. Preetz und H. J. Walter, Z. Anorg. Allg. Chem. **402**, 169 (1973).
- [9] W. Preetz, H. J. Walter und E. W. Fries, Z. Anorg. Allg. Chem. **402**, 180 (1973).
- [10] W. Preetz und H.-D. Zerbe, Z. Anorg. Allg. Chem. **479**, 7, 17 (1981).
- [11] G. Barka und W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. **433**, 147 (1977).
- [12] W. Preetz, A. Scheffler und H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **406**, 92 (1974).
- [13] W. Preetz, D. Ruf und D. Tensfeld, Z. Naturforsch. **39b**, 1100 (1984).
- [14] W. Preetz und H. J. Steinebach, Z. Naturforsch. **40b**, 745 (1985).
- [15] W. Preetz und H. N. v. Allwörden, Z. Naturforsch. **42b**, 381 (1987).
- [16] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **493**, 104 (1982).
- [17] P. Erhöfer und W. Preetz, Z. Naturforsch. **44b**, 1214 (1989).
- [18] W. Preetz und W. Kuhr, Z. Naturforsch. **44b**, 1221 (1989).
- [19] D. F. McIntosh und M. R. Peterson, QCPE Nr. QCMP 012, Department of Chemistry, Indiana University, IN.
- [20] J. D. McCullough, Z. Kristallogr. **A94**, 143 (1936).
- [21] E. Kim, K. Eriks und R. Magnuson, Inorg. Chem. **23**, 393 (1984).
- [22] H.-L. Keller und H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **422**, 261 (1976).
- [23] P. Labonville, J. R. Ferraro, M. C. Wall, S. M. C. und L. J. Basile, Coord. Chem. Rev. **7**, 257 (1982).
- [24] W. van Bronswyk, R. J. H. Clark und L. Maresca, Inorg. Chem. **8**, 1395 (1969).
- [25] W. Preetz und H.-H. Fricke, Z. Anal. Chem. **306**, 115 (1981).