

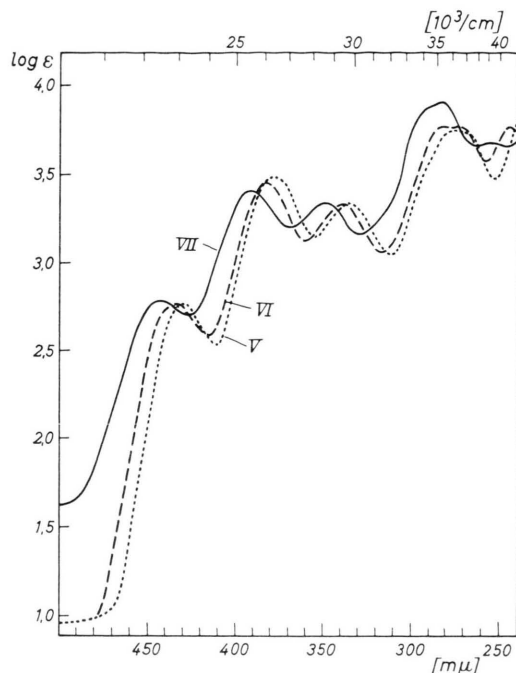


Abb. 2. Absorptionsspektren von $\text{Ir}(\text{CO})\text{X}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]_2$ in Cyclohexan bei 20° . $\text{X}=\text{Cl}$ (V ····); Br (VI - - -) und J (VII ———).

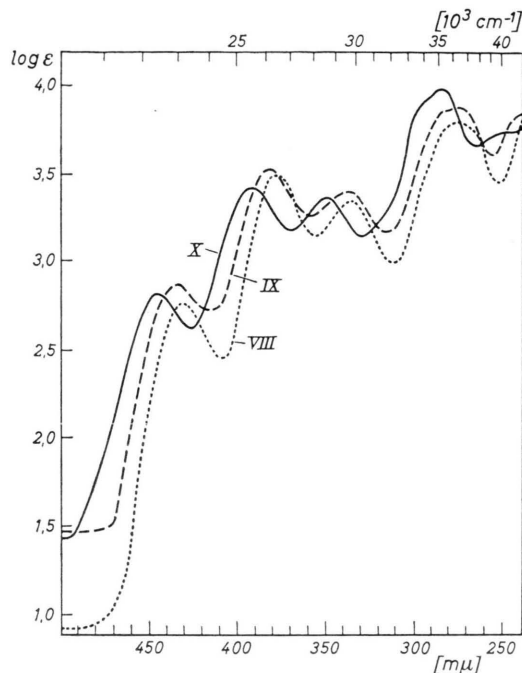


Abb. 3. Absorptionsspektren von $\text{Ir}(\text{CO})\text{X}[\text{P}(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3]_2$ in Cyclohexan bei 20° . $\text{X}=\text{Cl}$ (VIII ····); Br (IX - - -) und J (X ———).

mußten unter absolutem Luftausschluß hergestellt werden. Die Hydride $\text{Ir}(\text{CO})\text{XL}_2\text{H}_2$ wurden in einer H_2 -Atmosphäre vermessen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Die Schwingungsspektren von CrO_3 und $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$

RAINER MATTES

Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster

(Z. Naturforschg. **24 b**, 772—773 [1969]; eingegangen am 21. März 1969)

GLEMSER, HÖLTJE und STOCKBURGER¹ haben kürzlich über die in wäßriger Lösung vorliegenden höheren polymeren Chromate berichtet und dabei Raman- und IR-Spektren von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ im festen Zustand sowie Raman-Spektren von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ und CrO_3 in wäßriger Lösung in Abhängigkeit vom pH und von der Konzentration mitgeteilt. Im Zusammenhang mit spektroskopischen Untersuchungen und Normalkoordinaten-Analysen an Oxiden der 5. und 6. Nebengruppe², an Isopolysäuren, Heteropolysäuren und Salzen von Oxoanionen dieser Elemente haben wir unabhängig dieselben Messungen wie GLEMSER und Mitarb. durchgeführt und darüberhinaus das Raman-

und IR-Spektrum von CrO_3 und $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ im kristallinen Zustand gemessen. Veranlaßt durch die Arbeiten von GLEMSER und Mitarb. teilen wir diese Spektren ergänzend jetzt mit.

Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Perkin-Elmer 225 Gitterspektrographen in Nujolsuspension aufgenommen. Zur Aufnahme der Raman-Spektren diente ein Perkin-Elmer LR 1 ausgestattet mit einem He-Ne-Laser von 6 mW Leistung sowie ein Jarrel-Ash 25—300 Laser Raman-Spektrometer mit einem He-Ne-Laser von ca. 100 mW Leistung. Die Spektren sind in den Abbn. 1 und 2 dargestellt. Eine detaillierte Zuordnung ist nur mit Hilfe einer Normalkoordinaten-Analyse im Zusammenhang mit einer Faktor- bzw. Lagegruppenanalyse möglich, über die noch gesondert berichtet wird.

Aus einem Vergleich der Spektren von CrO_3 einerseits und $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ und wäßrigen CrO_3 -Lösungen andererseits folgt allerdings, daß im Gegensatz zu GLEMSER und Mitarb. die in den höheren Iso-

¹ O. GLEMSER, W. HÖLTJE u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforschg. **23 b**, 1137 [1968].

² Bis jetzt wurden außer den Isopolychromaten MoO_3 , WO_3 und WO_2Cl_2 sowie 6 Modifikationen von Nb_2O_5 untersucht. Veröffentlichungen hierüber sind in Vorbereitung.

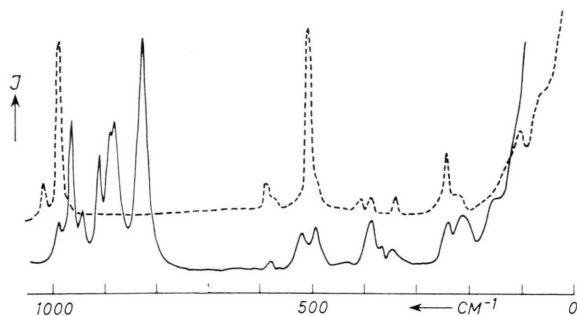


Abb. 1. Raman-Spektren von CrO_3 (gestrichelte Linie) und $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$.

polychromaten und CrO_3 -Lösungen auftretende Bande bei 820 bis 850 cm^{-1} nicht der symmetrischen CrO_2 -Valenzschwingung zugeordnet werden kann, da sie in kristallinem CrO_3 nicht beobachtet wird. CrO_3 besteht aus über Sauerstoffbrücken in Form unendlicher Ketten verknüpfter CrO_2 -Gruppen³. Wir ordnen sie wie DUPUIS⁴ einer Schwingung der Cr-O-Cr-Kette zu, die im kristallinen CrO_3 im Raman-Effekt verboten, im IR aber bei 893 cm^{-1} beobachtet wird. Die Frequenzaufspaltung zwischen $\nu_s(\text{CrO}_2)$ und $\nu_{as}(\text{CrO}_2)$ ist im allgemeinen sehr gering, wie aus Tab. 1 hervorgeht. Das wird durch die geringe Abweichung des Winkels O—Cr—O von 90° erklärt. Er beträgt im CrO_3 86° ³.

Eine Entscheidung über die Existenz von $\text{Cr}_4\text{O}_{12}^{2-}$

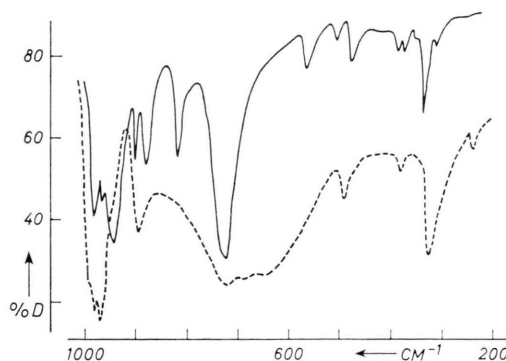


Abb. 2. IR-Spektren von CrO_3 (gestrichelte Linie) und $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$.

in CrO_3 -Lösungen hoher Konzentration kann nicht eindeutig getroffen werden. Die Beobachtung einer intensiven Bande im kristallinen $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ bei 765 cm^{-1} und ihre Abwesenheit in Lösungen hoher CrO_3 -Konzentration kann sowohl auf einer Aufspaltung der Bande bei 823 cm^{-1} im kristallinen Zustand beruhen, als auch auf der Existenz von $\text{Cr}_4\text{O}_{12}^{2-}$ in diesen Lösungen, den $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ besitzt im kristallinen Zustand ebenso wie die genannten Lösungen 3 intensive Banden oberhalb 600 cm^{-1} . Zusätzliche strukturelle und spektroskopische Untersuchungen an Isopolychromaten sind zur Klärung dieser Frage noch erforderlich.

	$\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ⁵	$\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ ⁵	CrO_3 ⁵	CrO_2Cl_2 ⁶	CrO_2F_2 ⁶
ν_s	950 (Ra) 985 (IR)	964 (Ra) 982 (IR)	977 (Ra) 969 (IR)	983 (Ra, fl) 995 (IR, fl)	1006 (Ra, g) 1016 (Ra, g)
ν_{as}	988 (Ra)	990 (Ra)			

Tab. 1. ν_s und ν_{as} der CrO_2 -Gruppe in cm^{-1} . IR = Infrarot, Ra = Raman, g = gasförmig, fl = flüssig.

³ A. BYSTROM u. K. WILHELMI, Acta chem. scand. **4**, 1131 [1950].

⁴ TH. DUPUIS, Mikrochim. Ichnoanalyt. Acta **1965**, 905.

⁵ Eigene Messungen.

⁶ H. SIEBERT, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1966, S. 73.