

Darstellung und Schwingungsspektren von Fluoro-Chloro-Platinaten(IV) einschließlich der Stereoisomeren

Preparation and Vibrational Spectra of Fluoro-Chloro-Platinates(IV)
Including Stereoisomers

W. Preetz* und P. Erhöfer

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

Z. Naturforsch. **44b**, 412–418 (1989); eingegangen am 8. Dezember 1988

Fluoro-Chloro-Platinaten(IV), Stereoisomers, *trans*-Effect, IR Spectra, Raman Spectra

The reaction of $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ with BrF_3 generates the mixed complexes $[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-5$, of which the species with $n = 2, 3, 4$ are *cis*-configured. Due to the stronger *trans*-effect of Cl compared to F, on treatment of $[\text{PtF}_5\text{Cl}]^{2-}$ and *cis*- $[\text{PtF}_4\text{Cl}_2]^{2-}$ with Cl^- the *trans*-isomers are formed stereospecifically. The pure fluoro-chloro-platinates(IV) are separated by ion exchange chromatography on diethylaminoethyl-cellulose. The vibrational spectra of the mixed ligand complexes are completely assigned according to point groups D_{4h} , C_{4v} , C_{3v} and C_{2v} . The Pt–Cl stretching vibrations of $[\text{PtF}_5\text{Cl}]^{2-}$, *trans*- $[\text{PtF}_4\text{Cl}_2]^{2-}$, *mer*- $[\text{PtF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ and $[\text{PtFCl}_5]^{2-}$ are split by the isotopes ^{35}Cl and ^{37}Cl , showing well resolved sharp Raman lines in the expected ratio of intensities.

Einleitung

Im Rahmen der systematischen Darstellung fluorhaltiger Hexahalogenokomplexe der schweren Übergangsmetalle ist über Fluoro-Chloro-Osmate(IV) und -Iridate(IV) berichtet worden [1,2]. Auch vom fünfwertigen Osmium und Iridium kennt man einige analoge Verbindungen [3,4]. Vom Platin(IV) sind bisher die Komplexe $[\text{PtFCl}_5]^{2-}$ und *fac*- $[\text{PtF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ isoliert worden [5,6], die übrigen ließen sich nur qualitativ durch Hochspannungsisophorese nachweisen [6].

Durch Ionenaustauschchromatographie an Diethylaminoethyl(DEAE)-Cellulose sind jetzt alle Glieder des Systems $[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, in präparativen Mengen isolierbar. Während beim oxidativen Ligandenaustausch an $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ mit BrF_3 für $n = 2, 3, 4$ streng stereospezifisch die *cis*-konfigurierten Komplexe entstehen, erhält man unter Ausnutzung des größeren *trans*-Effekts von Cl verglichen mit F bei Substitutionsreaktionen in Dichlormethan ausschließlich die *trans*-Isomeren. Die reinen Komplexe werden durch ihr chemisches Verhalten und die Schwingungsspektren charakterisiert.

Darstellung und Eigenschaften

Die Umsetzung von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ mit BrF_3 verläuft nach folgender Gleichung:



Die an den entsprechenden Osmaten und Iridaten beobachtete Oxidation des Zentralions von der vier- in die fünfwertige Stufe [1,2] tritt bei den Fluoro-Chloro-Platinaten(IV) nicht auf. Die gemischten Komplexe lassen sich daher als Zwischenprodukte der sukzessiven Austauschschritte abfangen, indem die Reaktionen durch Abschrecken mit flüssigem Stickstoff zum geeigneten Zeitpunkt unterbrochen werden. Die Möglichkeiten zur gezielten Darstellung sämtlicher Fluoro-Chloro-Platinate(IV) ergeben sich aus dem Reaktionsschema der Abb. 1.

Als Folge des größeren *trans*-Effekts von Cl, verglichen mit F, verlaufen alle oxidativen und auch die substitutiven Austauschreaktionen streng stereospezifisch. Wie früher bei der Oxidation von $[\text{OsI}_6]^{2-}$ mit Cl_2 und Br_2 sowie von $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ mit Cl_2 beobachtet, geht von den stärker *trans*-aktiven Liganden eine in *cis*-Positionen dirigierende Wirkung aus [7,8]. Der oxidative Angriff von BrF_3 auf $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ führt daher zu den Komplexen der *cis*-Reihe. Alle Verbindungen, in denen unsymmetrische Cl–Pt–F-Achsen vorliegen, eignen sich für den substitutiven Ligandenaustausch zur Herstellung der *trans*-Isomeren, weil die Pt–F-Bindungen durch den *trans*-Effekt von Cl gelockert sind.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

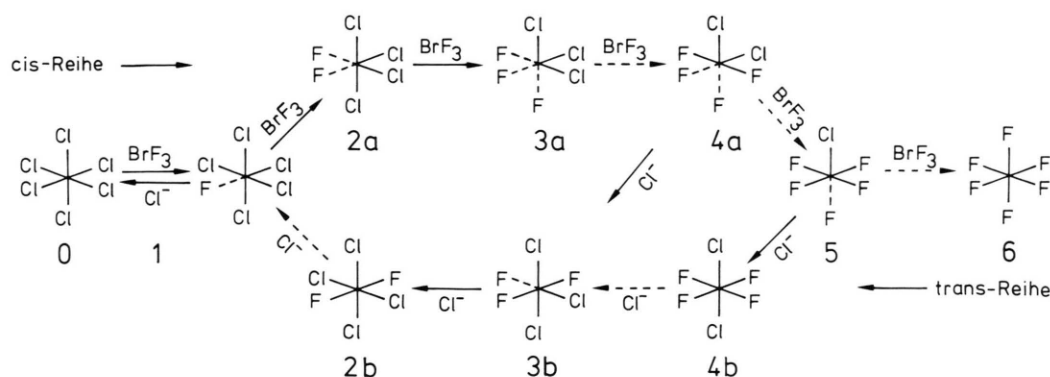


Abb. 1. Reaktionsschema für die Bildung der Fluoro-Chloro-Platinaten(IV), $[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, a $\triangleq$ *cis*, b $\triangleq$ *trans*, durch oxidativen (BrF_3) bzw. substitutiven (Cl^-) Ligandenaustausch. Gestrichelte Bindungsstriche für *trans*-Lockerung, gestrichelte Pfeile für langsame Reaktionsschritte.

Zur Darstellung der chlorreichen Spezies ($n = 0-3$) muß die Reaktivität des BrF_3 herabgesetzt werden. Man läßt es daher verdünnt mit Frigen bei tiefer Temperatur auf die Lösung des Tetrabutylammonium(TBA)-Salzes von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ in Dichlormethan einwirken. Infolge des bei der Reaktion freierwerdenden Broms färbt sich die Lösung dunkelrot. Die Zusammensetzung des Komplexgemisches hängt von der Reaktionszeit, der Konzentration des BrF_3 im Frigen und der Temperatur ab. Die sich bei Verwendung einer an BrF_3 halbgesättigten Frigenlösung einstellende Produktverteilung bei -60 bzw. -20 °C ist Tab. I zu entnehmen. Obwohl *fac*- $[\text{PtF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ eine kinetische Barriere darstellt und seine Bildung unter diesen moderaten Reaktionsbedingungen bevorzugt ist, gelingt die quantitative Darstellung nicht. Es wird angenommen, daß durch BrF_3 aus Dichlormethan Cl^- -Ionen freigesetzt werden, die zu einer Rechlorierung von *fac*- $[\text{PtF}_3\text{Cl}_3]^{2-}$ führen.

Zur Darstellung der fluorreichen Komplexe ($n = 3-6$) läßt man reines BrF_3 auf $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ einwirken. Unter lebhafter Gasentwicklung von Cl_2 und Br_2 entsteht eine dunkelrote Lösung. Die Produktzusammensetzung in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur ist in Tab. I angegeben.

Die Komplexe der *trans*-Reihe werden aus **4a** und **5** durch die Substitution von durch den *trans*-Effekt gelockerten F-Liganden gegen Cl^- erhalten. Während sich **5** in Dichlormethan beim Durchleiten von HCl-Gas bei -30 °C quantitativ zu **4b** umsetzt, erhält man aus **4a** bei -60 °C Gemische von **2b** und **3b**. Obwohl **3b** kinetisch nur wenig stabil ist, kann es bei Einhaltung ausreichend tiefer Temperaturen und

Tab. I. Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Produktverteilung [%] für die Umsetzung von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ mit BrF_3 zu $[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, a $\triangleq$ *cis*.

Temp. [°C]	Zeit				
(TBA) ₂ [PtCl ₆]/CH ₂ Cl ₂ +BrF ₃ /Frigen					
		<i>n</i> = 0	1	2a	3a
- 60	1 min	40	50	10	–
	2 min	20	40	30	10
	5 min	–	5	10	80
	10 min	–	5	5	90
- 20	1 min	5	10	15	70
	5 min	–	5	10	85
K ₂ [PtCl ₆]+BrF ₃					
		<i>n</i> = 3a	4a	5	6
20	30 min	70	30	–	–
	60 min	70	20	10	–
60	5 min	60	25	10	5
	20 min	50	25	15	10
	40 min	40	25	15	30
130	30 min	–	–	–	100

kurzer Reaktionszeiten als Zwischenprodukt in Ausbeuten bis zu 30% abgefangen werden.

Die Isolierung der einzelnen Spezies aus den Gemischen gelingt durch Ionenaustauschchromatographie an DEAE-Cellulose [9,10]. Der Trenneffekt und die Elutionsfolge entsprechen denen, wie sie an anderen Hexahalogenokomplexen beobachtet worden sind. Da sich die *cis/trans*-Isomeren für $n = 2, 3, 4$ vollständig auftrennen, sind diese unabhängig von ihrer stereospezifischen Bildung in völlig reiner Form zugänglich. Wie bei den geometrischen Isomeren der Systeme $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ und $[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ ge-

Tab. II. Farben der feinkristallinen Cs-Salze und Wanderungsstrecken [cm] am Celluloseionenaustauscher, DEAE^a, der Komplexionen $[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 0-6$, $a \triangleq \text{cis}$, $b \triangleq \text{trans}$.

	Farbe	DEAE ^a
0	gelb	4
1	gelb	11
2a	gelb	23
2b	gelb	19
3a	gelb	36
3b	gelb	28
4a	gelb	48
4b	gelborange	38
5	gelb	61
6	hellgelb	71

^a Nach einer Trenndauer von 2 h bei einem Durchfluß von ca. 450 ml 0,25 M Na_2SO_4 pro Stunde.

funden [1, 2], werden auch hier die *cis*- vor den *trans*-Komplexen eluiert, Tab. II.

Die festen Alkali-, Tetramethylammonium- (TMA)- bzw. Tetraethylammonium(TEA)-Salze der Fluoro-Chloro-Platinate(IV) sind völlig stabil. Ihre Farbe hellt sich mit zunehmendem F-Gehalt vom gelben $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ zum blaßgelben $[\text{PtF}_6]^{2-}$ auf. Die *trans*-Komplexe sind stets intensiver gefärbt als die *cis*-Isomeren. Die Hydrolysebeständigkeit nimmt mit der Anzahl der F-Liganden zu und ist in neutraler Lösung am größten. Alle Alkali- und (TMA)-Salze der Fluoro-Chloro-Platinat(IV) lösen sich mit Ausnahme der Cs-Salze von **0**, **1**, **2a**, **2b** und **6** gut in Wasser, aber nicht in organischen Solventien. Die Löslichkeit der (TEA)-Salze in Wasser nimmt mit steigendem Fluorgehalt stark zu. Sie lösen sich ausgesprochen gut in Acetonitril und bis auf **0**, **1**, **2a** und **2b** auch in Dichlormethan, während sie in Aceton schwerlöslich und in Ether und *n*-Hexan unlöslich sind.

Schwingungsspektren

In Abb. 2 und 3 sind die IR- und Raman-Spektren der Fluoro-Chloro-Platinate(IV) mit Angabe der Frequenzen der Maxima und deren Zuordnung zusammengestellt. Die Numerierung der Grundschwingungen erfolgt gemäß der in [1, Tab. III] gegebenen Übersicht für oktaedrische Gemischtligandkomplexe $[\text{MX}_n\text{Y}_{6-n}]$ der Punktgruppen O_h (**0**), D_{3d} (**6**), D_{4h} (**2b**, **4b**), C_{4v} (**1**, **5**), C_{3v} (**3a**) und C_{2v} (**2a**, **3b**, **4a**). Der Vergleich mit den Schwingungsspektren

der Systeme $[\text{OsF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ und $[\text{IrF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$ zeigt, daß zwischen isostrukturellen Komplexen nach Lage und Intensität der beobachteten Banden weitgehend Übereinstimmung besteht. Die Raman-Spektren der Fluoro-Chloro-Platinate(IV) zeichnen sich aber durch sehr geringe Halbwertsbreiten und große Intensitäten der Banden aus, so daß sich ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis ergibt. Die deutlich gegeneinander abgegrenzten Valenz-, Deformations- und Gitterschwingungen werden in folgenden charakteristischen Bereichen beobachtet:

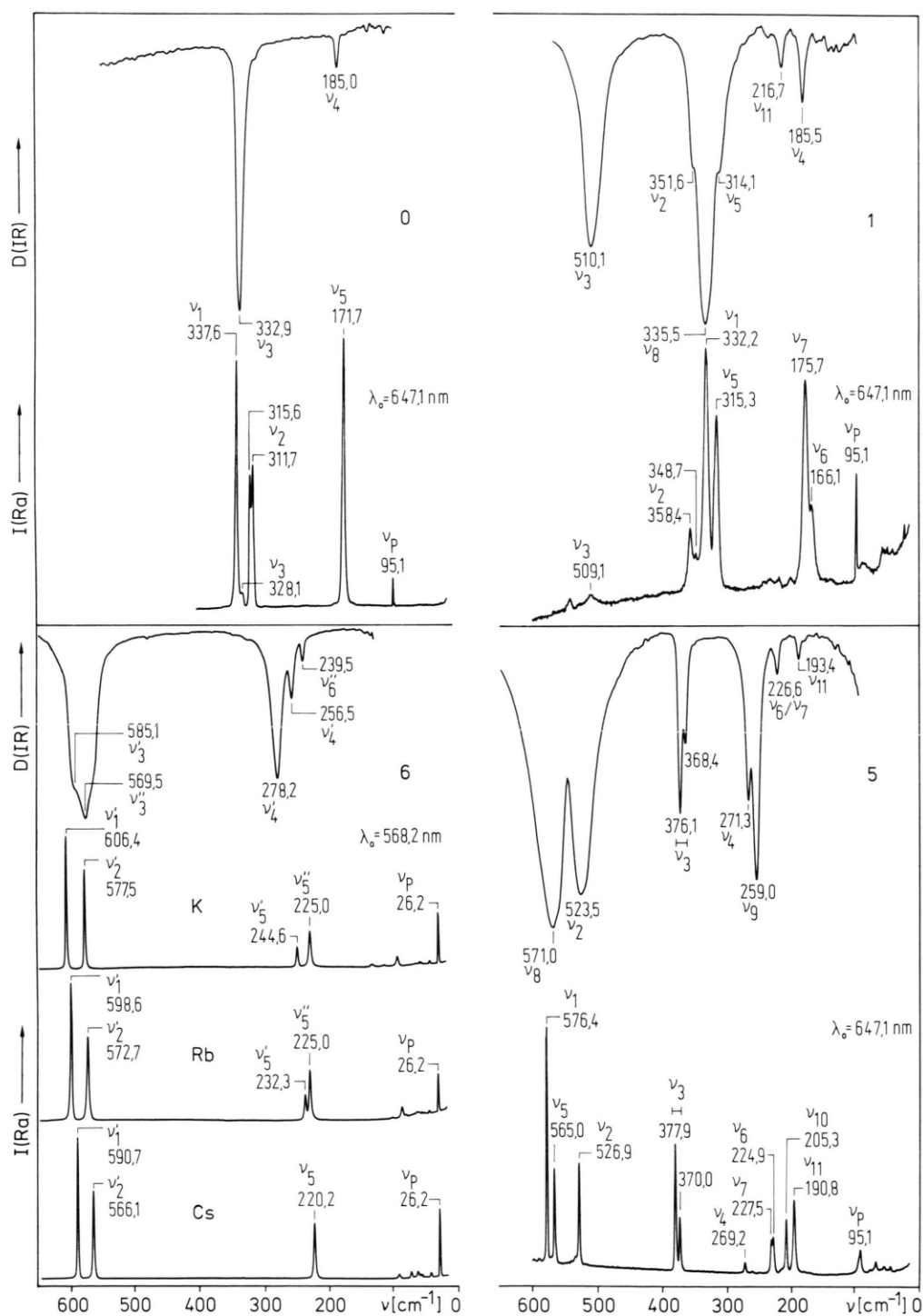
$$\begin{aligned} \nu(\text{PtF}): 610-500 > \nu(\text{PtCl}): 380-310 > \\ \delta(\text{FptF}): 270-215 \geq \delta(\text{FptCl}): 220-180 \geq \\ \delta(\text{ClPtCl}): 190-160 > \nu_L: < 100 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die im langwelligen Spektralbereich außerdem auftretenden Plasmalinien ν_p aus der Laser-Strahlung genau bekannter Frequenzen ($\lambda_0 = 647,1 \text{ nm}$, $\nu_p = 95,1 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda_0 = 568,2 \text{ nm}$, $\nu_p = 26,2 \text{ cm}^{-1}$) sind eine viel bessere Bezugsgröße für die Raman-Verschiebungen als der nicht so exakt einstellbare Nullpunkt des Spektrometers. Die Bandenmaxima können durch Eichung auf ν_p mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden.

Abweichend von der regulären oktaedrischen Struktur O_h , die man in Gegenwart der schwereren Halogenliganden findet, weist das im $\text{K}_2[\text{GeF}_6]$ -Typ kristallisierende Hexafluoroplatinat(IV) die niedrigere Punktsymmetrie D_{3d} auf [11, 12]. Es gilt das in [1] diskutierte Korrelationsschema. Während die Aufspaltung der dreifach entarteten Schwingungen ν_4 und ν_5 in Abb. 2 klar erkennbar ist, zeichnet sich $\nu_3'(A_{2u})$ nur als Schulter an der höherfrequenten Flanke von $\nu_3''(E_u)$ ab. Der Abstand der Raman-Banden ν_5'/ν_5'' verringert sich vom K- zum Rb-Salz, und bei der Cs-Verbindung fallen beide zusammen.

Auffallend ist die große Raman-Intensität von ν_2 bzw. ν_2' in **0** bzw. **6** und von ν_5 in **1**, **2b**, **4b** und **5** sowie der geringe Abstand zur total symmetrischen Valenzschwingung ν_1 . Dieses Phänomen, das auch an den Raman-Spektren entsprechender Chloro-Bromo-Platinate(IV) und Chloro-Bromo-Iridate(III) beobachtet wurde [8, 13], ist Ausdruck für sehr kleine Wechselwirkungskraftkonstanten in Komplexen mit d^6 -Konfiguration des Zentralions.

Bemerkenswert sind die durch die Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl verursachten Bandenaufspaltungen, die insbesondere in den hochaufgelösten Raman-Spektren wesentlich besser erkennbar sind als früher an ähnlichen Fluoro-Chloro-Komplexen [1–4]. Die bei-

Abb. 2. IR- und Raman-Spektren von $\text{Cs}_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$, $n = 0, 1, 5, 6$.

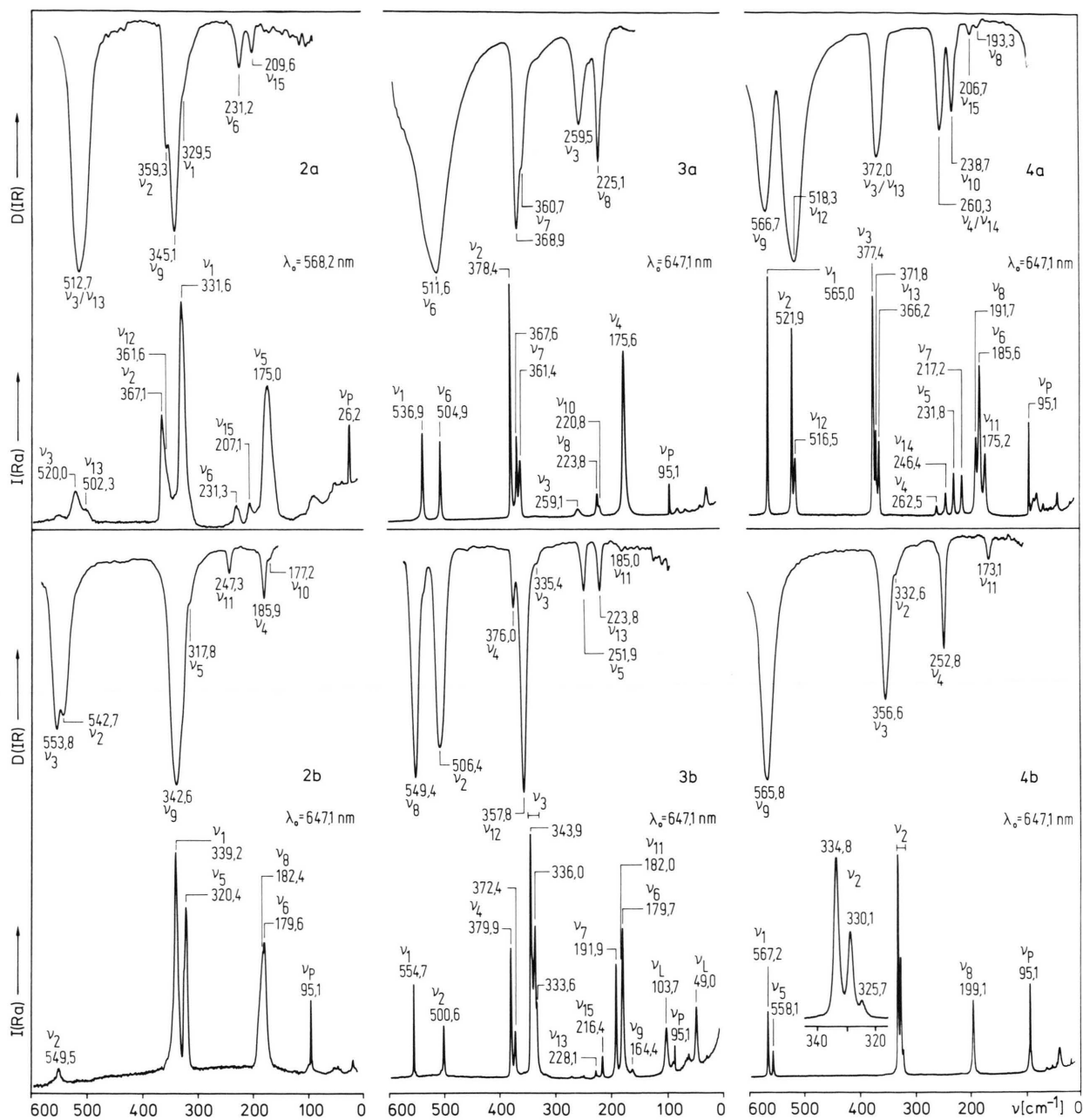


Abb. 3. IR- und Raman-Spektren von $\text{Cs}_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$, $n = 2-4$, $a \triangleq \text{cis}$, $b \triangleq \text{trans}$.

den Raman-Banden von **5** bei 377,9 und 370,0 cm⁻¹ bzw. von **3b** bei 379,9 und 372,4 cm⁻¹ weisen ein Intensitätsverhältnis auf, das dem der natürlichen Isotopenverteilung von $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 3:1$ entspricht. Für **5** erwartet man nach der Teller-Redlich-Produkt-

regel für die Pt–Cl-Valenzschwingung ein Frequenzverhältnis $\nu_{^{35}\text{Cl}}:\nu_{^{37}\text{Cl}} = 1,025$. Dies ist mit 1,022 für die Raman- und mit 1,021 für die IR-Banden gut erfüllt. Auch an der Raman-aktiven Valenzschwingung ν_2 von der durch *trans*-Einfluß gefe-

stigten Pt–Cl-Bindung in **1** ist die Isotopenaufspaltung durch die Banden bei 358,4 und 348,7 cm⁻¹ deutlich sichtbar, Abb. 2. Bei **4b** läßt sich eine dreifache Aufspaltung von ν_2 nachweisen, die von den drei Achsen $^{35}\text{Cl-Pt-}^{35}\text{Cl}$, $^{35}\text{Cl-Pt-}^{37}\text{Cl}$ und $^{37}\text{Cl-Pt-}^{37}\text{Cl}$ herrührt. Bei Annahme statistischer Verteilung der Isotopen wird das Intensitätsverhältnis 9:6:1 erwartet und tatsächlich beobachtet, Abb. 3. Eine ähnliche Aufspaltung findet man für ν_3 der symmetrischen Valenzschwingung der Cl–Pt–Cl-Achse in **3b**. Die genaue Untersuchung bei höchster Auflösung ergibt jedoch eine kompliziertere Bandenkontur, ein Hinweis auf das Vorliegen weiterer Isotopomerer. Die Aufspaltung von ν_2 in **0**, ν_7 in **3a** und ν_{13} in **4a** dürfte ebenfalls auf die verschiedenen Chlorisotope zurückzuführen sein. Die nicht strenge Einhaltung des Alternativverbotes bei den centrosymmetrischen Komplexen, z. B. die Beobachtung von ν_3 im Raman-Spektrum von **0**, von ν_5 im IR-Spektrum von **2b** und ν_2 im IR-Spektrum von **4b**, lassen sich durch die Beteiligung von Isotopomeren niedrigerer Symmetrie erklären.

Experimentelles

a) Darstellung von $\text{cis-[PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 3-6$

800 mg feingemörstertes $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ werden in 3 ml BrF_3 gelöst. Der gewünschten Produktverteilung entsprechend wird die Reaktion bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten durchgeführt, Tab. I. Zur Unterbrechung des Ligandenaustausches wird das Reaktionsgemisch mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt und gefriergetrocknet.

b) Darstellung von $\text{cis-[PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 1-3$

500 mg $(\text{TBA})_2[\text{PtCl}_6]$ werden in 10 ml trockenem Dichlormethan gelöst und bei -60°C mit 5 ml einer an BrF_3 halbgesättigten Frigen-113-Lösung versetzt. Die Reaktion wird nach 2 min durch Ausfällen der (TMA)-Salze durch Zugabe von (TMA)-Sulfat/Ethanol gestoppt.

c) Darstellung von $\text{trans-[PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-}$, $n = 2-4$

Auf die mit flüssigem Stickstoff eingefrorene Lösung von 120 mg (0,15 mmol) $\text{cis-(TBA)}_2[\text{PtF}_4\text{Cl}_2]$ in 5 ml trockenem CH_2Cl_2 kondensiert man in einer geschlossenen Apparatur das aus 17,5 mg (0,3 mmol) NaCl mit konz. H_2SO_4 freigesetzte HCl-Gas zusammen mit 1 ml CH_2Cl_2 auf und erwärmt die Mischung für 10 min auf -65°C . Die Reaktion wird durch Ausfällen der (TMA)-Komplexsalze mit $(\text{TMA})_2\text{SO}_4$ /

Ethanol unterbrochen. Der Niederschlag besteht zu 70% aus **2b** und zu 30% aus **3b**. Die Umsetzung von 100 mg (0,12 mmol) $(\text{TBA})_2[\text{PtF}_5\text{Cl}]$ mit 0,24 mmol HCl (aus 14 mg NaCl) bei -30°C über 5 min führt quantitativ zu **4b**.

d) Ionenaustauschchromatographie

Die nach a) bis c) erhaltenen Komplexsalzgemische werden in 0,25 M Na_2SO_4 gelöst und an auf 0°C gekühlten Cellulose-Ionenaustauschersäulen getrennt (Diethylaminoethylcellulose, DEAE, Korngröße 50–200 μ , Austauschhöhe 80 cm, Innendurchmesser der Säule 3,5 cm, Elutionslösung 0,25 M Na_2SO_4 , Durchflußmenge bei 1 bar 450 ml/h). Nach zweistündiger Trenndauer wird der mit Preßluft weitgehend trockengeblasene Cellulosestrang ausgestoßen. Die farbschwachen Komplexe werden als braune Zonen sichtbar, wenn ein schmaler Cellulosestreifen mit salzsaurer SnCl_2 -Lösung besprüht wird. Die einzelnen Abschnitte werden in kurzen Säulen bei 0°C in Methanol suspendiert und wasserfrei gewaschen. Nach Verdrängen des Methanols durch Dichlormethan lassen sich die Komplexe mit einer Lösung von $(\text{TBA})\text{HSO}_4$ in Dichlormethan quantitativ vom Ionenaustauscher eluieren. Das Eluat wird eingeeengt und solange mit Wasser behandelt, bis darin kein Sulfat mehr nachweisbar ist. Nach sorgfältigem Trocknen der organischen Phase mit Na_2SO_4 fallen mit $(\text{TMA})_2\text{SO}_4$ /Ethanol die (TMA)-Salze aus. Die Cs-Salze erhält man aus den wäßrigen Lösungen der (TMA)-Salze durch Zugabe von Cs_2SO_4 . Zur Darstellung der (TEA)-Salze werden 100 mg der (TMA)-Verbindung in wenig Wasser gelöst und in Gegenwart von Tridodecylammoniumhydrogensulfat mit 10 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Zugabe des gleichen Volumens Ethanol fällt beim Zutropfen einer Lösung von $(\text{TEA})\text{HSO}_4$ in Ethanol/Diethylether (1:1) das (TEA)-Komplexsalz aus.

e) Analysen: $A_2[\text{PtF}_n\text{Cl}_{6-n}]$, $n = 1-5$, $A = \text{TBA, TMA, Cs}$

Es wird jeweils das am besten kristallisierende Salz analysiert. Die F-Bestimmung erfolgt nach alkalischem Aufschluß potentiometrisch mit einer $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ -Maßlösung unter Verwendung der ionenselektiven Elektrode EA 306-F der Fa. Metrohm, Herisau, Schweiz. Chlorid wird nach Aufschluß mit Hydraziniumhydroxid potentiometrisch mit AgNO_3 titriert. Platin wird nach Reduktion mit Hydraziniumchlorid zum Metall und Glühen bei 600°C gravimetrisch bestimmt.

	A		F	Cl	Pt
$n=1$:	TBA	Ber.	2,14	20,23	22,26
1:		Gef.	2,14	20,08	22,44
$n=2$:	TMA	Ber.	7,28	27,10	37,37
2a:		Gef.	6,72	26,70	36,98
2b:		Gef.	7,40	26,89	36,98
$n=3$:	TMA	Ber.	11,24	21,01	38,50
3a:		Gef.	11,93	20,95	38,01
3:	Cs	Ber.	9,13	17,04	31,25
3b:		Gef.	9,05	17,40	31,00
$n=4$:	Cs	Ber.	12,50	11,67	32,10
4a:		Gef.	11,92	11,54	30,95
4b:		Gef.	12,25	11,40	31,39
$n=5$:	TMA	Ber.	20,04	7,48	41,17
5:		Gef.	20,14	7,63	40,69

f) Spektren

Die Registrierung der IR-Spektren erfolgt im Bereich $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ mit einem FT-IR-Spektrometer NIC-7199, oberhalb von 400 cm^{-1} mit einem FT-IR-Spektrometer NIC-5DXB der Fa. Nicolet, Offenbach/M. an Polyethylenpreßlingen (4 mg Komplexsalz/100 mg Polyethylen). Die Raman-Spektren werden mit einem Spektrometer Jobin Yvon U 1000 der Fa. Instruments S.A., München, mit den Erregerlinien 568,2 und 647,1 nm eines Kryptonlasers an rotierenden Proben bei etwa 80 K durchgeführt [14]. Dazu werden 15–20 mg der reinen Cs-Salze in der ringförmigen Vertiefung ($\varnothing = 8\text{ mm}$, 1,75 mm breit) einer Stahlscheibe verpreßt.

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

-
- | | |
|---|---|
| <p>[1] W. Preetz, D. Ruf und D. Tensfeldt, Z. Naturforsch. 39b, 1100 (1984).</p> <p>[2] D. Tensfeldt und W. Preetz, Z. Naturforsch. 39b, 1185 (1984).</p> <p>[3] W. Preetz und Th. Groth, Z. Naturforsch. 41b, 885 (1986).</p> <p>[4] Th. Groth und W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. 548, 76 (1987).</p> <p>[5] D. H. Brown, K. R. Dixon und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. A1966, 1244.</p> <p>[6] W. Preetz und H. Köhl, Z. Anorg. Allg. Chem. 425, 97 (1976).</p> <p>[7] W. Preetz, A. Scheffler und H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 92 (1974).</p> | <p>[8] W. Preetz und G. Rimkus, Z. Naturforsch. 37b, 579 (1982).</p> <p>[9] G. Barka und W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem. 433, 147 (1977).</p> <p>[10] W. Preetz und H. H. Fricke, Z. Anal. Chem. 306, 115 (1981).</p> <p>[11] M. A. Hepworth, P. L. Robinson und G. J. Westland, J. Chem. Soc. 1958, 611.</p> <p>[12] A. P. Lane und D. W. A. Sharp, J. Chem. Soc. (A) 1969, 2942.</p> <p>[13] W. Preetz und H. J. Steinebach, Z. Naturforsch. 40b, 745 (1985).</p> <p>[14] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. 460, 17 (1980).</p> |
|---|---|