

SCHWINGUNGSSPEKTREN VON ÜBERGANGSMETALL-CHALKOGEN-VERBINDUNGEN

(VIBRATIONAL SPECTRA OF TRANSITION METAL CHALCOGEN COMPOUNDS)

K.H. SCHMIDT und A. MÜLLER*

Institut für Chemie der Universität, 46 Dortmund (West Germany)

(Eingegangen am 20 Februar 1974)

INHALT

A.	Einleitung	117
B.	Oxometallate	117
	(i) Tetraoxometallate	117
	(ii) Penta- und Hexaoxometallate	122
	(iii) Dimere Oxometallate und Metalloxide ($M_2O_7^{n-}$)	123
C.	Substituierte Oxometallate	125
	(i) Substituierte Tetraoxometallate	125
	(ii) Substituierte Pentaoxometallate	131
	(iii) Substituierte Hexaoxometallate	133
	(iv) Zweikernige substituierte Oxometallate	140
D.	Isopoly- und Heteropolyoxoanionen	140
E.	Thio- und Selenometallate	141
	(i) Tetrathio- und Tetraselenometallate	141
	(ii) Gemischte tetraedrische Oxo-, Thio- und Selenometallate	142
F.	Chalkogenometallate als Liganden in Komplexen	144
	(i) Tetraoxometallate	144
	(ii) Andere Chalkogenometallate	148
G.	Übergangsmetallkomplexe mit sauerstoff-, schwefel- und selenhaltigen Liganden	149
H.	Spektren von Verbindungen mit Metall- oder Sauerstoff-Isotopen	152
	(i) Chalkogenometalle	152
	(ii) Chalkogenometallate als Liganden in Komplexen	154
	(iii) Komplexe mit schwefel- und selenhaltigen Liganden	155

★ Correspondence should be addressed to: Prof. Dr. Achim Müller, Universität Dortmund, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Sektion für Spektroskopie und Molekülstruktur, 46 Dortmund-Hombruch, West Germany.

I.	Spezielle schwingungsspektroskopische Methoden	155
(i)	IR-Intensitäten	155
(ii)	Raman-Intensitäten	156
(iii)	Resonanz-Raman-Effekt	157
(iv)	Bandenkonturen und Coriolis-Kopplungskonstanten	159
(v)	Schwingungsfrequenzen zweiatomiger Moleküle in verschiedenen Elektronenzuständen	161
(vi)	Matrix-Spektren	164
(vii)	Anharmonizitätskorrekturen	164
J.	Kraftkonstanten und Bindungsverhältnisse	166
(i)	Kraftkonstanten	166
(ii)	Bindungsverhältnisse	169
	Anerkennungen	172
	Literatur	172
A.	Introduction	117
B.	Oxometallates	117
(i)	Tetraoxometallates	117
(ii)	Penta- and hexaoxometallates	122
(iii)	Dimeric oxometallates and metaloxides ($M_2 O_7^{n-}$)	123
C.	Substituted oxometallates	125
(i)	Substituted tetraoxometallates	125
(ii)	Substituted pentaoxometallates	131
(iii)	Substituted hexaoxometallates	133
(iv)	Binuclear substituted oxometallates	140
D.	Isopoly- and Heteropolyoxoanions	140
E.	Thio- and selenometallates	141
(i)	Tetrathio- and tetraselenometallates	141
(ii)	Mixed tetrahedral oxo-, thio- and seleno-metallates	142
F.	Chalcogen metallates as ligands in complexes	144
(i)	Tetraoxometallates	144
(ii)	Other chalcogen metallates	148
G.	Transition metal complexes with oxygen-, sulphur- or selenium-containing ligands	149
H.	Spectra of compounds with metal or oxygen isotopes	152
(i)	Chalcogen metallates	152
(ii)	Chalcogen metallates as ligands in complexes	154
(iii)	Complexes with sulphur- and selenium containing ligands	155
I.	Special methods in vibrational spectroscopy	155
(i)	IR intensities	155
(ii)	Raman intensities	156
(iii)	Resonance Raman Effect	157
(iv)	Band contours and Coriolis coupling constants	159
(v)	Vibrational frequencies of diatomic molecules in different electronic states	161
(vi)	Matrix isolation spectra	164
(vii)	Anharmonicity corrections	164
J.	Force constants and chemical bonding	166
(i)	Force constants	166
(ii)	Chemical bonding	169
	Acknowledgements	172
	References	172

SUMMARY

In this work, the vibrational spectra of the transition metal chalcogen compounds are described and general relationships derived from these data are demonstrated. Above all, the vibrational spectra of those molecules and ions are tabulated, which have a relatively higher symmetry and where total assignments are possible. Furthermore, the review contains transition metal chalcogen data ascertained from special vibrational spectroscopic methods (IR and Raman intensities, Resonance Raman Effect, band contours, matrix isolation spectra). It is shown how one can infer from vibrational spectra, information about the presence and nature of metal—oxygen, metal—sulphur and metal—selenium bonds.

A. EINLEITUNG

In dieser Arbeit soll über die Schwingungsspektren von Übergangsmetall—Chalkogen-Verbindungen berichtet sowie versucht werden, allgemeine Zusammenhänge und Gesetzmässigkeiten aufzuzeigen. Es werden im wesentlichen Schwingungsspektren relativ hochsymmetrischer Moleküle und Ionen referiert, bei denen Totalzuordnungen möglich sind. Auf Festkörpereffekte sowie auf Schwingungsspektren polymerer Strukturen soll hier nicht eingegangen werden. Der Übersichtsartikel enthält weiterhin Daten von Übergangsmetall—Chalkogen-Verbindungen, die mit speziellen schwingungsspektroskopischen Untersuchungsmethoden ermittelt wurden. Es wird gezeigt, wie man aus den Schwingungsspektren auf das Vorhandensein von M—O-, M—S- und M—Se-Bindungen sowie auf die Art dieser Bindungen schliessen kann.

B. OXOMETALLATE (OXOMETALLATES)

*(i) Tetraoxometallate (Tetraoxometallates)**(a) Frühere Zuordnungen*

Die Grundschnwingungen von tetraedrischen Übergangsmetalloxiden und Tetraoxometallaten sind häufig falsch zugeordnet worden^{1–7}. In den Raman-Spektren wässriger Lösungen von VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} und ReO_4^- finden sich statt der zu erwartenden vier Linien nur drei Linien. Da dies der Anzahl der Raman-aktiven Oktaederschwingungen entspricht, wurde von einigen Autoren oktaedrische Koordination für die genannten Ionen angenommen (vgl. Lit. 8). Aufgrund neuerer Untersuchungen ist die tetraedrische Koordination in jedem Fall gesichert. Während in einigen früheren Arbeiten angenommen wird, dass bei den o.a. Ionen ν_2 in den Raman-Spektren wegen zu geringer Intensität nicht beobachtet werden kann (vgl. Lit. 9), führen andere Autoren aus, dass ν_2 und ν_4 wahrscheinlich so nahe beieinanderliegen, dass sie nicht aufgelöst werden können (vgl. Lit. 10–12).

Im Raman-Spektrum von gasförmigem OsO_4 sowie im Raman-Spektrum von flüssigem RuO_4 treten je vier Linien auf. Die Zuordnungen zu den Grundschwingungen wurde unter Hinzuziehung der Infrarotspektren vorgenommen¹³⁻¹⁷, wonach ν_2 im Raman-Spektrum intensiver ist als ν_4 (eine umgekehrte Zuordnung findet sich in Lit. 18 und 19 für RuO_4).

Wie bei OsO_4 und RuO_4 weisen auch die Raman-Spektren von CrO_4^{2-} und MnO_4^- in wässriger Lösung jeweils vier Linien auf. Während bei CrO_4^{2-} in einer früheren Veröffentlichung nicht zwischen ν_2 und ν_4 unterschieden werden konnte²⁰, ergab eine empirische Untersuchung über die Lage der beiden Deformationsschwingungen²¹ eine zweifelsfreie Zuordnung, wonach die relative Raman-Intensität von ν_2 grösser ist als die von ν_4 . Derselbe Sachverhalt wurde auch für MnO_4^- durch Aufnahme eines Raman-Spektrums von KMnO_4 in wässriger Lösung bestätigt²². Dies steht im Gegensatz zu einer Arbeit, bei der versucht wurde, durch Aufnahme der IR-Spektren von $\text{KMn}^{18}\text{O}_4$ ν_2 und ν_4 richtig zuzuordnen^{23, 24}. Hierbei haben die Autoren die beiden nahezu intensitätsgleichen Banden im IR-Spektrum von KMnO_4 bei $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ ν_4 und ν_2 zugeordnet und als Beweis für die Richtigkeit der Zuordnung die Gültigkeit der Teller—Redlich-Produktregel aufgeführt. Hierzu ist folgendes zu bemerken: Wenn auch ν_2 im IR-Festkörperspektrum von KMnO_4 nach der Site-Symmetrie erlaubt ist¹², sollte die entsprechende IR-Bande mit weitaus geringerer Intensität auftreten. Weiterhin kann man den Frequenzdaten entnehmen, dass beide Banden bei $\sim 400\text{ cm}^{-1}$ den gleichen Isotopeneffekt zeigen, d.h. dass beide Banden die Teller—Redlich-Produktregel für die F_2 -Rasse erfüllen.

Die Zuordnung von symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingungen von Spezies des Typs MO_4^{n-} ($n = 0, 1, 2, 3$) kann heute aus IR- und Raman-Spektren sowie aus Messungen des Depolarisationsgrades als gesichert gelten. In der Vergangenheit war bei einigen Verbindungen die Zuordnung besonders dadurch erschwert, dass wegen der Farbe der Substanzen keine Raman-Spektren aufgenommen werden konnten (vgl. Lit. 25 mit unrichtiger Zuordnung von ν_1).

(b) Frequenzverhältnis ν_1/ν_3 (Lit. 26—28)

Als irreführend für die Zuordnung von $\nu_1(A_1)$ und $\nu_3(F_2)$ erwies sich, dass das Frequenzverhältnis ν_1/ν_3 bei den MO_4^{n-} -Spezies zunächst keinen vernünftigen Gang erkennen liess. So wird ν_1 bei VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ReO_4^- und OsO_4 bei höheren Wellenzahlen als ν_3 beobachtet, während bei CrO_4^{2-} , MnO_4^- und RuO_4 das Umgekehrte der Fall ist.

Nimmt man für die Potentialverhältnisse annähernd die Gültigkeit eines Urey—Bradley-Modells an, so erhält man für die beiden Valenzschwingungen folgende Beziehungen

$$\lambda_1(A_1) = (K + 4F)\mu_0 \quad (1)$$

$$\lambda_3(F_2) \approx (K + 4/3 F)(4/3\mu_M + \mu_O). \quad (2)$$

Beziehung (2) hat nur näherungsweise Gültigkeit; sie gibt die wahren Potentialverhältnisse dann gut wieder, wenn die Kopplung zwischen $\nu_3(F_2)$ und $\nu_4(F_2)$ gering ist. Weiterhin ist F' vernachlässigt worden (der Zahlenwert dieser Kraftkonstante ist sehr klein). Vergleicht man (1) mit (2), so sollte für ein gegebenes Ion das Verhältnis ν_1/ν_3 um so grösser sein, je grösser die Abstossungskraftkonstante F und je grösser die Masse des Zentralatoms M ist. Ein Vergleich der Werte für ν_1/ν_3 innerhalb einer Horizontalreihe im Periodensystems (isoelektronische Reihe) zeigt, dass der Quotient aus den beiden Valenzschwingungsfrequenzen z.B. in der Reihe MnO_4^- , CrO_4^{2-} , VO_4^{3-} mit steigender Gesamtladung der Spezies zunimmt. Der wesentliche Grund hierfür ist, dass F infolge der Zunahme der Coulomb-Abstossung mit zunehmender Gesamtladung grösser wird²⁹, jedoch spielt auch hier eine schwache Änderung von μ_M eine Rolle.

Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit des Quotienten ν_1/ν_3 vom Massenverhältnis m_M/m_O in tetraedrischen Übergangsmetalloxiden und Tetraoxometallaten mit d^0 -Konfiguration des Zentralatoms [ν_1/ν_3 in Thio- und Selenoanionen, auf die später eingegangen werden soll, als Funktion von m_M/m_X ($X = \text{S}, \text{Se}$) ist ebenfalls in die Abbildung aufgenommen]. Der Gang von ν_1/ν_3 für Spezies mit Zentralatomen innerhalb von Vertikalreihen im Periodensystem (z.B. in der Reihe CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}) ist sowohl durch die Zunahme von F mit steigendem Atomgewicht als auch wesentlich durch Abnahme von μ_M in der gleichen Richtung bedingt.

(c) Relative Raman-Intensitäten und Zuordnungen für ν_2 und ν_4 (Lit. 30)

Basierend auf der Wolkenstein-Theorie³¹ hat Long³² eine Methode entwickelt, die die Berechnung von Kraftkonstanten unter Benutzung von relativen Raman-Intensitäten als Zusatzdaten gestattet. Weinstock et al.³⁰ haben die relativen Raman-Intensitäten von ν_2 und ν_4 aus Näherungskraftfeldern für Tetraoxometallate und tetraedrische Metalloxide berechnet, um aus dem Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Werten eine zweifelsfreie Zuordnung von ν_2 und ν_4 zu erhalten.

Für tetraedrische Spezies des Typs MX_4 ergeben sich die Ableitungen der Anisotropie des Polarisierbarkeitstensors nach den Normalkoordinaten zu

$$\gamma'_2/\gamma'_4 = \{3^{\frac{1}{2}}L_{33}r^2(\mu_X + 4\mu_M)^{\frac{1}{2}} \pm 3^{\frac{1}{2}}L_{34} [r^2[(\mu_X + 4\mu_M) + 2L_{33}] - 2L_{34}^2]^{\frac{1}{2}}\} / [r^2(\mu_X + 4\mu_M) - 2L_{34}^2] \quad (3)$$

wobei

$$r^2 = \left[\frac{2}{3}(\gamma'_2)^2 + (\gamma'_4)^2 \right] / (\gamma'_3)^2 \quad (\text{vgl. Lit. 30}).$$

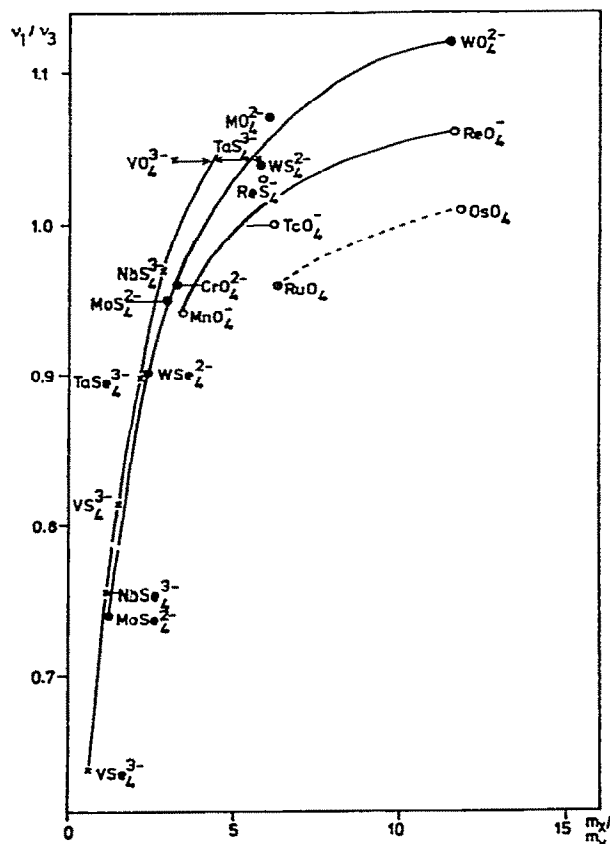


Abb. 1. Quotient ν_1/ν_3 von tetraedrischen Chalkogeno-Anionen bzw. Oxiden als Funktion des Quotienten aus der Masse des Zentralatoms m_X und der des Chalkogenatoms m_Y .

In Fällen geringer Massenkopplung kann L_{34} gleich Null gesetzt werden (L -Matrix-Methode³³), und Gleichung (3) geht über in

$$\gamma'_2/\gamma'_4 = 3^{\frac{1}{2}} L_{33}/[\mu_X + \mu_M]^{\frac{1}{2}}. \quad (4)$$

Mit Hilfe der Beziehung zwischen L -Matrix-Elementen und relativen Raman-Intensitäten³⁴ erhält man schliesslich

$$I(\nu_2)/I(\nu_4) = \left[2 \left(\mu_X + \frac{4}{3} \mu_M \right) \right] / [\mu_X + 4\mu_M] \quad (5)$$

Da für die hier zu untersuchenden Ionen gilt $\mu_X \gg \mu_M$, sollte das Intensitätsver-

hältnis von ν_2 und ν_4 ungefähr gleich zwei sein. Gemessene und berechnete Raman-Intensitäten stimmen gut überein³⁰. Dies beweist, dass ν_2 bei Tetraoxometallaten und tetraedrischen Metalloxiden eine höhere Raman-Intensität als ν_4 haben sollte. Da die Intensitäten von ν_2 und ν_4 vergleichsweise gross sind, kann angenommen werden, dass bei Spezies mit nur drei Raman-Linien (VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ReO_4^- in wässriger Lösung, OsO_4 in CCl_4) ν_2 und ν_4 praktisch zusammenfallen.

(d) Spektren

Tabelle 1 zeigt die Raman-Schwingungsfrequenzen aller genannten Spezies. Tabelle 2 enthält die Schwingungsfrequenzen anderer Oxoionen mit T_d -Symmetrie^{35, 36}, deren Zuordnung aber als nicht so gesichert gelten kann wie die der Frequenzen in Tabelle 1, zumal es sich zum grössten Teil um Frequenzen handelt, bei denen Kristallfeldeffekte eine Zuordnung erschweren. Über TiO_4^{4-} und CoO_4^{4-} gibt es widersprüchliche Literaturangaben, jedoch erscheinen die Schwingungsfrequenzen von Baran³⁶ als zuverlässiger.

Kürzlich wurden die Schwingungsspektren von YNbO_4 und YTbO_4 mitgeteilt³⁷. Wegen der C_2 -Site-Symmetrie der MO_4^{3-} -Gruppen sind einige Banden aufgespalten. Die Grundschiebungsfrequenzen lassen sich aus IR- und Raman-Mittelwerten wie folgt abschätzen:

$$\text{NbO}_4^{3-}: \nu_1(A_1) = 816, \nu_2(E) = 340, \nu_3(F_2) = 650, \nu_4(F_2) = 420 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{Lit. } 37)$$

TABELLE 1.

Raman-Schwingungsspektren von Tetraoxometallaten und Metalloxiden mit T_d -Symmetrie und d^0 -Konfiguration (in cm^{-1})

(Raman spectra of tetraoxometallates and metaloxides with T_d symmetry and d^0 configuration)

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$	Lit.
$\text{VO}_4^{3-}{}^a$	826	336	804	336	30
$\text{CrO}_4^{2-}{}^a$	846	349	890	378	30
$\text{MoO}_4^{2-}{}^a$	897	317	837	317	30
$\text{WO}_4^{2-}{}^a$	931	325	838	325	30
$\text{MnO}_4^-{}^a$	839	360	914	430	30
$\text{TcO}_4^-{}^a$	912	325	912	336	30
$\text{ReO}_4^-{}^a$	971	331	920	331	30
$\text{RuO}_4{}^b$	881.8	322.4	912.9	333	17
$\text{OsO}_4{}^c$	965.2	333.1	960.1	322.7	13

^a wässrige Lösung

^b flüssig

^c gasförmig

TABELLE 2

Schwingungsspektren von Tetraoxometallaten (in cm^{-1}) (T_d) (die Angaben sind nicht so gesichert wie die in Tabelle 1)

(Vibrational spectra of tetraoxometallates (T_d) (The data are not as certain as those in Table 1))

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$	Lit.
RuO_4^- ^a	830	339	845	312	35
MnO_4^{2-} ^b	812	325	820	332	35
FeO_4^{2-} ^b	832	340	790	322	35
RuO_4^{3-} ^b	840	331	804	336	35
CrO_4^{3-} ^b	834	260	860	324	35
MnO_4^{3-} ^a	810	324	838	349	35
ReO_4^{3-} ^c	808	264	853	319	35
FeO_4^{3-} ^a	776	265	805	335	35
TiO_4^{4-} ^d	761	306	770	371	35
	750	360	705	360	36
ZrO_4^{4-} ^c	792	332	846	387	35
HfO_4^{4-} ^c	796	325	800	379	35
VO_4^{4-} ^d	818	319	780	368	35
CrO_4^{4-} ^d	806	353	855	404	35
MoO_4^{4-} ^d	792	328	808	373	35
WO_4^{4-} ^d	821	323	840	367	35
FeO_4^{4-} ^d	762	257	857	314	35
CoO_4^{4-} ^d	790	300	855	340	35
	670	320	633	320	36

^a K-Salz, fest.

^b wässrige Lösung.

^c Li-Salz, fest.

^d Ba-Salz, fest.

TaO_4^{3-} : $\nu_1(A_1) = 818$, $\nu_2(E) = 330$, $\nu_3(F_2) \approx 660$, $\nu_4(F_2) \approx 420 \text{ cm}^{-1}$

Die Schwingungsspektren von Verbindungen des Typs MO_4^n mit Sauerstoff- oder Metall-Isotopensubstitution sind in Tabelle 22 aufgeführt.

(ii) Penta- und Hexaoxometallate (Penta- and hexaoxometallates)

Griffith³⁸ hat die IR- und Raman-Spektren von K_3ReO_5 und Na_3ReO_5 sowie das IR-Spektrum von K_3OsO_5 gemessen. Bei diesen Verbindungen ist die fünf-fache Koordination nicht gesichert. MO_5^n -Spezies sind in wässriger Lösung wahrscheinlich nicht beständig. Das Fehlen von einander entsprechenden IR- und Raman-Banden in den Festkörperspektren lässt möglicherweise auf eine zentrosymmetrische Struktur schließen. Dies, die Tatsache, dass die Anzahl der

gefundenen $M=O$ - Valenzschwingungsfrequenzen für eine tetragonal-pyramidale oder trigonal-bipyramidale Struktur zu gross ist, und das Vorhandensein von Banden bei $\sim 500\text{ cm}^{-1}$, die MO_2 -Brückenschwingungen zuzuordnen sein könnten, weisen nach Griffith³⁸ auf eine dimere Struktur hin. Die Strukturen einiger Pentaoxometallate sind bekannt (isolierte MO_5 -Einheiten mit C_{4v} -Symmetrie); über zuverlässige Schwingungsspektren dieser Verbindungen ist in der Literatur noch nicht berichtet worden.

Auch MoO_6^{7-} -Spezies scheinen in wässriger Lösung nicht beständig zu sein. Die Festkörper-Schwingungsspektren von Na_5ReO_6 , $Ba_5(OsO_6)_2$, Ba_3OsO_6 , Ba_3WO_6 und Ba_3MoO_6 sind nach Griffith³⁸ sehr bandenreich, was auf eine niedrige Site-Symmetrie schliessen lässt. Ordnet man die jeweils intensivsten Raman-Linien im $M=O$ - Valenzschwingungsbereich den totalsymmetrischen Valenzschwingungen $\nu_1(A_{1g})$ zu³⁸, so zeigt sich, dass erwartungsgemäss diese Schwingungsfrequenzen bei niedrigeren Wellenzahlen liegen als die entsprechenden $\nu_1(A_1)$ -Frequenzen in den Tetraoxometallaten: ReO_6^{5-} , 759 cm^{-1} (ReO_4^- , 966 cm^{-1}); WO_6^{6-} , 765 cm^{-1} (WO_4^{2-} , 931 cm^{-1}); MoO_6^{6-} , 727 cm^{-1} (MoO_4^{2-} , 897 cm^{-1}). Eine vollständige Zuordnung aller IR- und Raman-Banden wurde von Griffith nicht vorgenommen.

Hauck^{39a-d} hat die IR-Festkörperspektren von Hexaoxowolframat (VI), -rhenat (VII) und -platinat (IV) (mit verschiedenen Kationen) untersucht sowie die von Li_7NbO_6 , Li_7TaO_6 , Li_8ZrO_6 , Li_8HfO_6 und $\alpha-Li_6ReO_6$. In den IR-Spektren einiger Verbindungen treten neben jeweils zwei intensiven Banden, die Hauck den IR-aktiven Oktaederschwingungen ν_3 und $\nu_4(F_{1u})$ zuordnet, weitere Banden auf, die vom genannten Autor — wie in Tabelle 3 angegeben — zugeordnet werden. Hierzu ist allerdings zu bemerken, dass die Site-Symmetrie der MO_6 -Einheiten im Kristallverband bei Li_6WO_6 und $\alpha-Li_6ReO_6$ D_{2h} sowie bei Li_8PtO_6 S_6 beträgt^{40a, b}, wonach $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$ und $\nu_5(F_{2g})$ in den IR-Festkörperspektren dieser Verbindungen nicht auftreten sollten. Die Zuordnung der Banden für die übrigen in Tabelle 3 aufgeführten Hexaoxorhenate (VII) und -platinate (IV), bei denen die Site-Symmetrien nicht bekannt sind, kann nicht als gesichert angesehen werden. Die von Griffith³⁸ angegebenen Schwingungsfrequenzen von Hexaoxowolframat (VI) und -rhenat (VII) stimmen nicht mit den in Lit. 39c, d mitgeteilten überein.

Kürzlich wurden die IR- und Raman-Spektren von Ba_2CaMoO_6 und Ba_2CaWO_6 ermittelt⁴¹. Bei diesen Verbindungen beträgt die Site-Symmetrie O_h ; die in Tabelle 3 angegebene Zuordnung erscheint gesichert.

(iii) *Dimere Oxometallate und Metalloxide ($M_2O_7^{n-}$) (Dimeric oxometallates and metalloxides ($M_2O_7^{n-}$))*

Über Schwingungsspektren folgender dimerer Oxometallatanionen und Metalloxide des Typs $M_2O_7^{n-}$ ($n = 0, 2, 4$) ist in der Literatur berichtet worden: $V_2O_7^{4-}$ (Lit. 42–45), $Cr_2O_7^{2-}$ (Lit. 45–49), Tc_2O_7 (Lit. 50) und Re_2O_7 (Lit. 51) (vgl. auch Literaturhinweise in Lit. 42–51). Während von $V_2O_7^{4-}$ und $Cr_2O_7^{2-}$ isolierte Einheiten sowohl im Kristallverband als auch in wässrigen

TABELLE 3

Schwingungsspektren einiger Hexaoxometallate (in cm^{-1}) (O_h)
(wenn nicht ausdrücklich anders angegeben, handelt es sich um IR-Frequenzen)

(Vibrational spectra of some hexaoxometallates (O_h) (except where indicated the data are from infrared measurements))

	$\nu_1(A_{1g})$	$\nu_2(E_g)$	$\nu_3(F_{1u})^c$	$\nu_4(F_{1u})^c$	$\nu_5(F_{2g})$	$\nu_6(F_{2u})$	Lit.
Li_8ZrO_6	—	—	520	430	—	—	39a
Li_8HfO_6	—	—	530	430	—	—	39a
Li_7NbO_6	—	—	610	420	—	—	39a
Li_7TaO_6	—	—	610	410	—	—	39a
$\text{Ba}_2\text{CaMoO}_6$	812 (R)	650 (R)	593	357	416 (R)	—	41
Ba_2CaWO_6	832 (R)	675 (R)	628	327	410 (R)	—	41
Li_6WO_6	(740) ^a	(450) ^a	620	425	(360) ^a	—	39a, d
$\alpha\text{-Li}_6\text{ReO}_6$	(680) ^a	(505) ^a	620	425	(360) ^a	—	39d
Li_5ReO_6	—	—	650	450	—	—	39a, c
$\text{Ca}_5(\text{ReO}_6)_2$	(712) ^b	(595) ^b	655	375	—	—	39c
$\text{Sr}_5(\text{ReO}_6)_2$	(685) ^b	(565) ^b	628	365	(335) ^b	—	39c
$\text{Sr}_4\text{Ca}(\text{ReO}_6)_2$	(685) ^b	(585) ^b	628	365	(340) ^b	—	39c
Li_8PtO_6	—	(535) ^a	575 ^d	475 ^d	(410) ^a	—	39c
$\text{Mg}_3\text{Li}_2\text{V}_2\text{O}_{16}$	—	(535) ^b	585 ^d	450 ^d	—	—	39c
Ca_4PtO_6	—	(530) ^b	575 ^d	425 ^d	(345) ^b	(318) ^b	39c
Sr_4PtO_6	—	(475) ^b	520 ^d	410 ^d	(342) ^b	(315) ^b	39c
Ba_4PtO_6	—	(434) ^b	470 ^d	371 ^d	(321) ^b	(300) ^b	39c

^a diese Schwingungsfrequenzen sind nach der Site-Symmetrie der MO_6 -Einheit verboten (vgl. Text).

^b Zuordnung nicht gesichert.

^c wegen der grossen Bandenbreiten sind die angegebenen Daten nicht gesichert.

^d Unterschiede in ν_3 und ν_4 von bis zu 100 cm^{-1} bei unterschiedlichem Kation lassen diese Daten als unzuverlässig erscheinen.

Lösungen vorliegen, sind Tc_2O_7 und Re_2O_7 im festen Aggregatzustand polymer; in flüssigem und gasförmigem Aggregatzustand liegen isolierte Einheiten vor. Da die Spezies aus zwei MO_3 -Gruppen zusammengesetzt gedacht werden können (verbrückt über eine MOM-Einheit) und da die Kopplung zwischen den beiden Gruppen zweifellos gering ist, sind viele Schwingungen zufällig entartet. Die in Tabelle 4 angegebenen Zuordnungen sind nicht eindeutig. So herrscht in der Literatur Unklarheit über die Zuordnung der $\delta(\text{CrOCr})$ -Schwingung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Lit. 46, 47, 51). Die in Lit. 47 angegebene Zuordnung konnte kürzlich⁵² mit Hilfe der Schwingungsspektren von $\text{Cs}_2^{50}\text{Cr}_2\text{O}_7$ und $\text{Cs}_2^{53}\text{Cr}_2\text{O}_7$ bestätigt werden. Wie eine Normalkoordinatenanalyse zeigt⁵², kann eine befriedigende Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen $^{50}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$ -Isotopenverschiebungen nur erreicht werden, wenn ein CrOCr -Winkel von 132° angenommen wird. Eine Strukturuntersuchung an $\text{NaRbCr}_2\text{O}_7$ (Lit. 53) beweist, dass dieser Wert nicht unvernünftig ist. Die Frage der Zuordnungen

TABELLE 4

Schwingungsspektren von $M_2O_7^{n-}$ -Spezies ($n = 0, 2, 4$) (in cm^{-1}) (C_{2v}) (IR und Raman)(Vibrational spectra of $M_2O_7^{n-}$ ($n = 0, 2, 4$) (C_{2v}) (infrared and Raman data))

	$V_2O_7^{4-}$ ^a	$Cr_2O_7^{2-}$ ^b	Tc_2O_7 ^e	Re_2O_7 ^f	$^{50}Cr_2O_7^{2-}$ ^g	$^{53}Cr_2O_7^{2-}$
$\nu_1(A_1) = \nu(MO_3)$	936	945	957.3	1009	952.5	945
$\nu_2(A_1) = \nu(MO_3)$	885	902	955	972	907	904
$\nu_3(A_1) = \nu(MOM)$	535	560	466	456	539	532.8
$\nu_4(A_1) = \delta(MO_3)$	332	382	357	341	—	—
$\nu_5(A_1) = \delta(MO_3)$	332	370	340	322	376.2	373.8
$\nu_6(A_1) = \rho_r(MO_3)$	238	220	178	177	216	216
$\nu_7(A_1) = \delta(MOM)$	220–200	(80) ^c	60	50	(79.8) ^c	(79.8) ^c
$\nu_8(A_2) = \nu(MO_3)$	844	925 ^d	955	972	—	—
$\nu_9(A_2) = \delta(MO_3)$	356	—	357	341	—	—
$\nu_{10}(A_2) = \rho_r(MO_3)$	260	—	—	268	—	—
$\nu_{11}(A_2) = \tau$	—	—	—	—	—	—
$\nu_{12}(B_1) = \nu(MO_3)$	868	945	955	972	932.5	923.8
$\nu_{13}(B_1) = \delta(MO_3)$	356	383	357	341	328.5	328
$\nu_{14}(B_1) = \rho_r(MO_3)$	260	331	—	268	325.5	325
$\nu_{15}(B_1) = \tau$	—	—	—	—	—	—
$\nu_{16}(B_2) = \nu(MO_3)$	952	945	957.3	1009	938.5	930.3
$\nu_{17}(B_2) = \nu(MO_3)$	830	902	955	972	885.5	883.9
$\nu_{18}(B_2) = \nu(MOM)$	710	770	—	804(?)	784	780.0
$\nu_{19}(B_2) = \delta(MO_3)$	377	370	357	341	389.5	388
$\nu_{20}(B_2) = \delta(MO_3)$	332	362	340	322	369.2	367.2
$\nu_{21}(B_2) = \rho_r(MO_3)$	238	234	185	185	216	216

^a $Na_4V_2O_7$ (Lit. 45).^b $K_2Cr_2O_7$ (Lit. 47).^c berechnet.^d Lit. 45.^e Gas (Lit. 50).^f Gas (Lit. 51).^g $Cs_2Cr_2O_7$ (Lit. 52).

der Torsionsschwingungen in den $M_2O_7^{n-}$ -Verbindungen ist noch ungeklärt. Die Schwingungsfrequenzen von $Na_2Mo_2O_7$ und $Na_2W_2O_7$ wurden fälschlicherweise isolierten M_2O_7 -Einheiten zugeordnet (vgl. Lit. 5).

C. SUBSTITUIERTE OXOMETALLATE (SUBSTITUTED OXOMETALLATES)

(i) Substituierte Tetraoxometallate (Substituted tetraoxometallates)

(a) Halogenverbindungen (XMO_3^+ , OMX_3^- , $X_2MO_2^+$; $X = F, Cl, Br, I$)

Tabelle 5 zeigt die Schwingungsspektren von Spezies des Typs XMO_3^+ ($n = 0, 1$) (C_{3v} -Symmetrie). Bei allen hier aufgeführten Molekülen und Ionen sind die Zuordnungen der symmetrischen und asymmetrischen Übergangsmetall-Sauerstoff-Valenzschwingungen aus Intensitätsvergleichen der IR- und Raman-Banden sowie aus Depolarisationsmessungen wässriger Lösungen der

TABELLE 5

Schwingungsspektren von XMO_3^{n-} -Spezies ($n = 0, 1$) (in cm^{-1}) (C_{3v})(Vibrational spectra of XMO_3^{n-} species ($n = 0, 1$) (C_{3v}))

	$\nu_1(A_1)$ = $\nu(\text{MX})$	$\nu_2(A_1)$ = $\nu_s(\text{MO})$	$\nu_3(A_1)$ = $\delta_s(\text{MO}_3)$	$\nu_4(E)$ = $\nu_{as}(\text{MO})$	$\nu_5(E)$ = $\delta_{as}(\text{MO})$	$\nu_6(E)$ = ρ_r	Lit.
FCrO_3^{-a}	635	911	338	955	370	261	54
ClCrO_3^{-b}	438	907	295	954	365	209	55
BrCrO_3^{-c}	396	906	242	948	364	200	56
FMnO_3^d	720.7	905.2	337.7	952.5	373.9	264.3	57, 58
ClMnO_3^e	456	889.5	—	950	—	—	58
FTcO_3^f	696	962	317	951	347	231	
ClTcO_3^g	451	948	300	932	342	197	56, 59
FReO_3^h	666	1009	321	980	(403) ⁱ	(174) ⁱ	
ClReO_3^j	435	1001	293	961	344	196	56, 60
ClReO_3^k	431	1002	297	962	337	188	66
ClReO_3^l	436(³⁵ Cl) 427(³⁷ Cl)	1004	294	970	342	193	66
BrReO_3^m	350	997	195	963	332	168	56, 60

^a $\nu_2, \nu_4, \nu_5, \nu_6$: Raman, wässrige Lösung, ν_1, ν_3 : IR, fest, K-Salz.^b Raman, wässrige Lösung.^c Raman, IR, fest, Cs-Salz.^d IR, Gas.^e IR, CCl_4 -Lösung.^f Raman, Gas; J. Binenboym, U. El-Gad und H. Selig, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 319.^g Raman, fest (-90°C).^h Raman, Re_2O_7 in HF; H. Selig und U. El-Gad, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 3517.
(vgl. auch das in Lit. 58 angegebene Festkörperspektrum von FReO_3 , bei dem wahrscheinlich fluorverbrückte Polymere vorliegen).ⁱ Zuordnung nicht gesichert.^j Raman, IR, flüssig.^k Raman, Gas.^l Raman, Ar-Matrix.^m IR, $\nu_1, \nu_2, \nu_4, \nu_5$: CCl_4 -Lösung; ν_3, ν_6 : fest.

Salze gesichert. Bei gleichem Zentralatom sind $\nu_s(\text{MO})$ und $\nu_{as}(\text{MO})$ sehr lagekonstant. Die Tatsache, dass bei XCrO_3^- und XMnO_3 $\nu_s(\text{MO}) < \nu_{as}(\text{MO})$ und dass bei XTcO_3 und XReO_3 $\nu_s(\text{MO}) > \nu_{as}(\text{MO})$ gilt, kann aus dem Massenverhältnis Metall: Sauerstoff erklärt werden²⁶⁻²⁸. Sehr lagekonstant ist auch die asymmetrische OMO-Deformationsschwingung (vgl. Lit. 56). Die Frequenzen der ρ_r -Schwingungen nehmen bei gleichem Zentralatom von F zur Br stark ab, unterscheiden sich aber bei gleichem Halogenatom und unterschiedlichem Übergangsmetall nicht wesentlich (Abb. 2).

Die Schwierigkeiten liegen in der Zuordnung der Übergangsmetall-Halogen-Valenzschwingung und der symmetrischen OMO-Deformationsschwingung. Für die Halogenochromat-Verbindungen und für FMnO_3 ist die Zuordnung

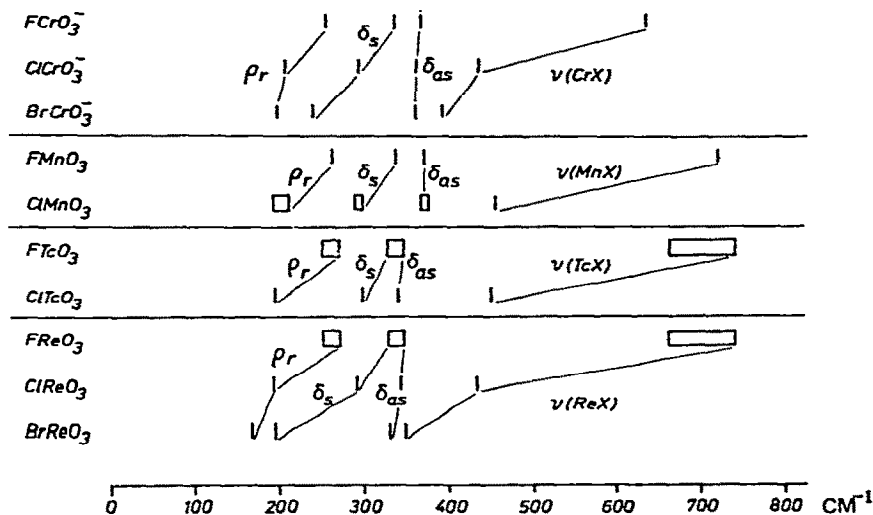


Abb. 2. Strichdiagramm der Schwingungsfrequenzen von XCrO_3^- , XMnO_3 , XTcO_3 und XReO_3 mit Zuordnungen (ohne M—O-Valenzschwingungen; die Erwartungsbereiche für die noch nicht gemessenen Frequenzen sind als Kästchen angegeben).

in der Literatur einheitlich: Es werden jeweils die bei höheren Wellenzahlen liegenden Frequenzen $\nu(\text{MX})$ und die bei niedrigeren Wellenzahlen liegenden Frequenzen $\delta_s(\text{MO}_3)$ zugeordnet. Eine umgekehrte Reihenfolge der Frequenzen nehmen viele Autoren für ClReO_3 , BrReO_3 und ClTcO_3 an^{4,5,59-62}. Lediglich in Lit. 7 und 63 findet sich für ClReO_3 die umgekehrte Zuordnung. Legt man bei den letztgenannten Verbindungen die Zuordnung $\delta_s(\text{MO}_3) > \nu(\text{MX})$ als richtig zugrunde, so liegen die symmetrischen Deformationsschwingungen jeweils bei zum Teil erheblich höheren Wellenzahlen als die asymmetrischen Deformationsschwingungen, was nur durch eine extrem starke Kopplung erklärt werden könnte, wobei $\delta_s(\text{MO}_3)$ nach höheren und $\nu(\text{MX})$ nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben sein müsste. Miller und Carlson⁶⁰ geben als Argument für die Richtigkeit ihrer Zuordnung ($\delta_s > \nu$) Metall-Halogen-Valenzschwingungsfrequenzen von Verbindungen zwei- und dreiwertiger Metalle bei $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ an. Es ist aber zu bedenken, dass bei höheren Oxidationsstufen die Frequenzen stark nach höheren Wellenzahlen verschoben werden^{62,64}.

Müller et al.⁵⁶ haben mit Hilfe von Modellrechnungen und unter Verwendung einer theoretischen Überlegung von Wolkenstein⁶⁵ über Depolarisationsgrade von Raman-Linien gezeigt, dass auch bei ClReO_3 , BrReO_3 und ClTcO_3 die richtige Zuordnung lautet: $\nu(\text{MX}) > \delta_s(\text{MO}_3)$. Die Autoren führen für die Richtigkeit dieser Zuordnung weiterhin an, dass die Raman-Linie bei 451 cm^{-1} im Tieftemperaturspektrum von ClTcO_3 ⁵⁹ im Gegensatz zu der bei 300 cm^{-1} eine Aufspaltung zeigt, die nach Grösse und nach dem Intensitätsverhältnis der Linien auf eine $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Isotopenverschiebung zurückzuführen ist. Diese Isotopenverschiebung sollte nur bei $\nu(\text{MX})$, nicht jedoch bei $\delta_s(\text{MO}_3)$ zu beob-

achten sein. Kürzlich⁶⁶ konnte derselbe Sachverhalt auch für ClReO_3 aus dem Raman-Matrix-Spektrum bestätigt werden.

OVF_3 liegt im festen Aggregatzustand polymer vor (Fluorbrücken)^{67,68}. Wie aus IR- und Raman-Spektren^{69,70} hervorgeht, ist es in der Gasphase monomer und weist wie andere isolierte Übergangsmetall-Oxytrihalide C_{3v} -Symmetrie auf. OVCl_3 ist in der gasförmigen^{67,70} sowie in der flüssigen Phase^{71,72} und in Cyclohexan gelöst⁷⁰ monomer. Wahrscheinlich liegen auch im Festkörper isolierte Einheiten vor. $\nu_2(A_1)(\cong \nu_s(\text{VCl}))$ bei festem sowie bei in C_6H_{12} gelöstem OVCl_3 zeigt Chlorisotopenstruktur ($\text{OV}^{35}\text{Cl}_3$, $\text{OV}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$, $\text{OV}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$, $\text{OV}^{37}\text{Cl}_3$) (Lit. 70). Beattie et al.⁶⁷ sowie Clark und Mitchell⁷⁰ gaben für $\nu_3(A_1)(\cong \delta_s(\text{ClVCl}))$ und $\nu_5(E)(\cong \delta_{as}(\text{ClVCl}))$ unterschiedliche Zuordnungen an. In flüssiger Phase⁷³ (sowie gelöst in C_6H_{12} (Lit. 70)) ist auch OVBr_3 monomer. Gasspektren von dieser Verbindung konnten noch nicht ermittelt werden. In festem Zustand liegen zwei oder mehr Phasen vor⁷⁰. Mischungen von flüssigem OVCl_3 und OVBr_3 enthalten OVCl_2Br und OVClBr_2 . Eine polarisierte Linie bei 446 cm^{-1} im Raman-Spektrum einer Mischung von OVF_3 und OVCl_3 weist auf die Existenz von OVCl_2F hin⁷⁰.

Eine Röntgenstrukturanalyse von festem ONbCl_3 ergab eine polymere Struktur mit Sauerstoff- und Chlorbrücken⁷⁴. Aus IR-Spektren von festem ONbCl_3 (Lit. 75–77), ONbBr_3 (Lit. 78) und OTaCl_3 (Lit. 79) konnte auf das Vorliegen von M—O—M-Brücken geschlossen werden. Gasförmiges ONbCl_3 ist monomer, wie aus Raman-^{67,77} und IR-Daten⁸⁰ sowie aus Molekulargewichtsbestimmungen⁸¹ hervorgeht.

Festes OMoCl_3 weist bei $\sim 1010\text{ cm}^{-1}$ eine Bande im IR-Spektrum auf^{78,82,83}, was das Vorliegen von endständigen $\text{M}\equiv\text{O}$ -Gruppen beweist. Aus Röntgenstrukturuntersuchungen geht hervor, dass OMoCl_3 polymer vorliegt (Chlorbrücken)^{84–86}. Nach Barraclough und Kew⁸⁷ ist OMoCl_3 in Aceton und Diäthyläther dimer (Dublett im IR-Spektrum bei 1010 und 998 cm^{-1}) [vgl. dazu auch Lit. 83, 88]. Im IR-Spektrum einer Lösung von OMoCl_3 in Chlorbenzol tritt nur eine Bande bei 1013 cm^{-1} auf, was möglicherweise auf das Vorliegen monomerer Spezies hindeutet⁸⁷. Während im IR-Spektrum von festem OMoBr_3 keine Banden oberhalb von 850 cm^{-1} auftreten^{78,79}, zeigt das Addukt $\text{OMoBr}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ eine Bande bei $\sim 990\text{ cm}^{-1}$, die $\nu(\text{MoO})$ zuzuordnen ist. Beim Erhitzen verschwindet diese Bande, und es tritt eine Bande bei $\sim 850\text{ cm}^{-1}$ auf⁷⁹.

Für OWCl_3 und OWBr_3 wurden O—W—O-Brückenschwingungsfrequenzen aus den IR-Spektren ermittelt^{79,89,90}. Bei $\text{OWCl}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ liegen endständige W=O-Gruppen vor ($\nu(\text{WO}) = 993\text{ cm}^{-1}$) (Lit. 90).

OReBr_3 weist im IR-Festkörperspektrum eine Bande bei 1018 cm^{-1} auf, was das Vorliegen endständiger Gruppen beweist⁷⁸. Gemäß Lit. 78 soll OTcBr_3 im Gegensatz zu OTcCl_3 sauerstoffverbrückt vorliegen. Schwingungsspektren von isolierten Verbindungen des Typs $\text{OMX}_3(\text{C}_{3v})$ sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 7 enthält Schwingungsspektren von isolierten X_2MO_2^n -Spezies ($n = 0, 1$). Im festen Aggregatzustand sind die meisten Verbindungen der for-

TABELLE 6

Schwingungsspektren von Molekülen des Typs OMX_3 (in cm^{-1}) (C_{3v})

(Vibrational spectra of molecules of type OMX_3 (C_{3v}))

	$\nu_1(A_1)$ = $\nu(\text{MO})$	$\nu_2(A_1)$ = $\nu_s(\text{MX})$	$\nu_3(A_1)$ = $\delta_s(\text{XMX})$	$\nu_4(E)$ = $\nu_{\text{as}}(\text{MX})$	$\nu_5(E)$ = $\delta_{\text{as}}(\text{XMX})$	$\nu_6(E)$ = ρ_r	Lit.
OVF_3^a	1055.0	720.5	256.0	801.0	204.0	309	69, 70
OVCl_3^a	1042.5	409.5	163.0 ^d	503	124.5 ^d	248	67, 70-72
OVBr_3^b	1029.0	272.0	118.5	401.0	82.0	213.0	70, 73
ONbCl_3^a	997	395	106	448	110 ^e	225 ^e	67, 77, 80
$(\text{OMoCl}_3)^c$	1013	—	—	—	—	—	87

^a Raman, Gas.

^b Raman, C_6H_{12} -Lösung.

^c monomere Struktur nicht gesichert; IR, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ -Lösung.

^d Lit. 70, umgekehrte Zuordnung in Lit. 67.

^e umgekehrte Zuordnung in Lit. 77.

TABELLE 7

Schwingungsspektren von $X_2MO_2^{n-}$ -Spezies ($n = 0, 1$) (in cm^{-1}) (C_{2v})(Vibrational spectra of $X_2MO_2^{n-}$ species ($n = 0, 1$) (C_{2v}))

	$\nu_1(A_1)$ = $\nu_g(MO)$	$\nu_2(A_1)$ = $\nu_g(MX)$	$\nu_3(A_1)$ = $\delta(MO_2)$	$\nu_4(A_1)$ = $\delta(MX_2)$	$\nu_5(A_2)$ = τ	$\nu_6(B_1)$ = $\nu_{as}(MO)$	$\nu_7(B_1)$ = $\delta(OMX)$	$\nu_8(B_2)$ = $\nu_{as}(MX)$	$\nu_9(B_2)$ = $\delta(OMX)$	Lit.
$F_2VO_2^a$	970	664	330	—	(295) ^b	962	(295) ^b	631	(295) ^b	98, 99
$Cl_2VO_2^a$	972	435	316	—	(235) ^b	961	(235) ^b	435	(235) ^b	98, 99
$F_2CrO_2^c$	1006	727	304	(182) ^d	(422) ^d	1016	274	789	(259) ^d	100
$Cl_2CrO_2^e$	981	465	356	140	224	995	211	496	257	100–102
$F_2MoO_2^c$	987	692	—	—	—	1009	—	710	—	103
$Cl_2MoO_2^c$	994	437	—	—	—	972	—	453	—	67, 94, 103, 104
$Br_2MoO_2^c$	991	—	—	—	—	969	—	—	—	94, 103, 104
$J_2MoO_2^c$	972 ^f	—	—	—	—	950 ^f	—	—	—	103
$Cl_2WO_2^c$	992	430	—	—	—	978	—	437	—	94, 103
$Br_2WO_2^c$	985	—	—	—	—	973	—	—	—	103
J_2WO_2	980 ^f	—	—	—	—	960 ^f	—	—	—	103

^a IR, Raman, $(C_6H_5)_4P$ - und $(C_6H_5)_4As$ -Salz.^b Zuordnung nicht gesichert.^c IR, Gas.^d abgeschätzt.^e IR, Raman, flüssig.^f nicht gesichert (vgl. Lit. 103).

malen Zusammensetzung $A_2X_2MO_2$ polymer (vgl. Lit. 67, 91–97). Die Frequenzen der Deformationsschwingungen sind meist nicht bekannt, oder ihre Zuordnung ist nicht gesichert. Die C_{2v} -Strukturen der gasförmigen Verbindungen wurden teilweise aus Elektronenbeugungsaufnahmen ermittelt^{94,105,106}

(b) *Nitridooxoverbindungen*

Schwingungsspektren von Nitridooxoionen sind bisher nur von $NReO_3^{2-}$ und $NOsO_3^-$ bekannt^{107–114}. Tabelle 8 verzeichnet die Schwingungsfrequenzen. Während im Raman-Spektrum einer wässrigen Lösung von $KNOsO_3$ $\delta_s(OOsO)$ und $\delta_{as}(OOsO)$ zufällig entartet sind¹⁰⁸, gilt für das Festkörperspektrum $\delta_s(OOsO) > \delta_{as}(OOsO)$ (Lit. 109, 110). In Lit. 5 sind ν_5 und ν_6 mit umgekehrter Reihenfolge angegeben. Die in Lit. 5, 111a, b aufgeführten Re—O-Valenzschwingungsfrequenzen sind unrichtig. Kürzlich¹¹² wurden die $^{14}N/^{15}N$ -Isotopenverschiebungen von Nitridoosmat ermittelt. Schwingungsspektroskopische Daten von MoO_3N^{3-} liegen wegen der grossen Instabilität des Anions noch nicht vor.

(ii) *Substituierte Pentaoxometallate (OMX_4^{n-} , $O_2MX_3^{n-}$, $O_3MX_2^{n-}$; $X = F, Cl, Br$, J (Substituted pentaoxometallates))*

Über Schwingungsspektren von substituierten Pentaoxometallaten des Typs OMX_4^{n-} ($X = F, Cl, Br$; $n = 0, 1, 2$) finden sich in der Literatur meist nur unvollständige Angaben. Röntgenstrukturanalysen und Schwingungsspektren weisen darauf hin, dass die meisten neutralen Verbindungen dieses Typs im festen Aggregatzustand polymer sind (Fluorbrücken, Sauerstoffbrücken), während sie in einigen Lösungsmitteln und in der Gasphase als isolierte Einheiten vorliegen.

In den IR-Festkörperspektren von $(Et_4N)_2[OTiCl_4]$ und $(Ph_4As)_2[OTiCl_4]$ liegt $\nu(TiO)$ bei $\sim 965\text{ cm}^{-1}$, in denen von $(Bu_4NH_2)_2[OTiCl_4]$, $(Bu^iNH_3)_2[OTiCl_4]$ und Rb_2OTiCl_4 bei erheblich niedrigeren Wellenzahlen. Dies ist ein Hinweis dafür, dass nur bei den erstgenannten Verbindungen isolierte $OTiCl_4^{2-}$ -Einheiten vorliegen^{115–118}. Eine Röntgenstrukturanalyse von $(Et_4N)_2[OTiCl_4]$ ergab eine tetragonal pyramidale Struktur (C_{4v}) für die $OTiCl_4^{2-}$ -Einheiten¹¹⁹.

Howell und Moss¹²⁰ haben eine vollständige Zuordnung der Schwingungsfrequenzen von $CsOVF_4$ angegeben (Schwingungsfrequenzen vgl. auch Lit. 121–126). Die oben genannten Autoren weisen darauf hin, dass die OVF_4^- -Ionen wahrscheinlich isoliert vorliegen, da in den Spektren im Bereich der M—O—M-Brückenschwingungen keine Banden auftreten. Sie schliessen eine polymere Struktur allerdings nicht aus. Kürzlich führten Rieskamp und Mattes¹²⁷ eine Röntgenstrukturanalyse für $KOVF_4$ durch, wonach die OVF_4^- -Ionen über Fluorbrücken Ketten bilden. In der Verbindung $PCl_4[OVCl_4]$ liegen endständige V=O-Gruppen vor^{128,129}. Nach Feltz^{119,130} enthalten Tetraalkylammoniumsalze von $OVCl_4^{2-}$ isolierte $OVCl_4^{2-}$ -Einheiten. $\nu(VO)$ verschiebt sich mit abnehmender Kationengrösse nach niedrigeren Wellenzahlen (vgl. auch $\nu(ReO)$ bei Tetrabromooxorhenaten (V)¹³¹). Bei $OMoCl_4$, $OMoBr_4$,

TABELLE 8

Schwingungsspektren von Nitrido-oxoionen (in cm^{-1}) (C_{3v})(Vibrational spectra of nitrido-oxoions (C_{3v}))

	$\nu_1(A_1)$ = $\nu(\text{MN})$	$\nu_2(A_1)$ = $\nu_3(\text{MO})$	$\nu_3(A_1)$ = $\delta_s(\text{MO}_3)$	$\nu_4(E)$ = $\nu_{as}(\text{MO})$	$\nu_5(E)$ = $\delta_{as}(\text{MO}_3)$	$\nu_6(E)$ = ρ_r	Lit.
NReO_3^{2-} ^a	1022	878	315	830	273	380	107
NOsO_3^- ^b	1021	897	309	871	309 ^c	372 ^c	108–110
$^{14}\text{NOsO}_3^-$ ^a	1026.2	892.5	310	872	299.7	371.5	112
$^{15}\text{NOsO}_3^-$ ^a	995.3	891.5	309.7	871.5	299.5	364.6	112

^a IR, fest, K-Salz.^b Raman, wässrige Lösung.^c umgekehrte Reihenfolge in Lit. 5. Die angegebene Zuordnung wird durch $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ -Daten bestätigt¹¹².

OWCl_4^- und OWBr_4^- mit substituierten Arsonium- oder Ammonium-Kationen liegen endständige $\text{M}=\text{O}$ -Gruppen vor^{132,133}.

OMoF_4 , OWF_4 und OReF_4 weisen im festen Aggregatzustand Fluorbrücken auf^{67,134-137}. In den Schmelzen liegt wahrscheinlich die gleiche Struktur vor⁶⁷. OWCl_4 und OWBr_4 bilden in festem Zustand $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ -Brücken aus¹³⁸⁻¹⁴⁰; OWCl_3Br ist isostrukturell mit OWCl_4 und OWBr_4 ¹⁴⁰. Aus Schwingungsspektren von OMoCl_4 , OReCl_4 , OReBr_4 und OOSCl_4 in festem Zustand geht hervor, dass endständige Gruppen vorhanden sind. Frequenzdaten der genannten Festkörper finden sich in Lit. 67, 78, 82, 90, 93, 140-146. Adams und Churchill⁹³ haben für die Schwingungsfrequenzen von OWCl_4 eine vollständige Zuordnung unter Annahme von C_{4v} -Symmetrie angegeben.

Gasspektren folgender OMX_4 -Verbindungen sind bekannt: OMoF_4 (Lit. 103, 136, 145), OMoCl_4 (Lit. 87, 104), OMoBr_4 (Lit. 103), OWF_4 (Lit. 103, 136, 145), OWCl_4 (Lit. 67, 103), OWBr_4 (Lit. 103), OWJ_4 (Lit. 103). Vollständige Zuordnungen wurden lediglich für OMoF_4 und OWF_4 angegeben¹⁴⁵. Von diesen beiden Verbindungen sowie von OReF_4 sind auch Matrix-Spektren gemessen worden (OMoF_4 : Ar-Matrix (IR)¹⁴⁵; OWF_4 : N_2 -, Ar-Matrix (IR), N_2 -Matrix (Raman)¹⁴⁵; OReF_4 : Ar-Matrix (IR)¹⁴⁶).

OMoCl_4 liegt in inerten Lösungsmitteln wie CCl_4 , CHCl_3 oder Cyclohexan monomer vor⁸⁷, ebenso OWCl_4 in Benzol⁶⁷ und OReF_4 in HF (Lit. 146) (über Spektren von OMX_4 -Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln vgl. auch Lit. 82, 83, 88, 143, 144, 147, 148).

Schwingungsfrequenzen von isolierten Verbindungen des Typs OMX_4^{n-} mit (wahrscheinlich) C_{4v} -Symmetrie sind in Tabelle 9 aufgeführt. Es ist zu bemerken, dass die $\text{M}-\text{F}$ -Valenzschwingungsfrequenzen von OMoF_4 und OWF_4 , die in Lit. 103 angegeben wurden, nicht denen in Lit. 145 entsprechen.

Die Verbindungen AMoO_2F_3 ($\text{A} = \text{K}, \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}$), AWO_2F_3 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{Cs}$) und $\text{K}_2\text{VO}_2\text{F}_3$ enthalten keine isolierten O_2MF_3^- -Einheiten. Die M-Atome sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Oktaeder durch cis-stehende Fluoratome zu Ketten verknüpft sind¹⁵⁰ (vgl. auch die in Lit. 150 angegebene Literatur). Von OsO_3F_2 ist die Struktur nicht bekannt. Aus dem Raman-Festkörperspektrum⁶⁷ ist ersichtlich, dass endständige $\text{Os}=\text{O}$ - und $\text{Os}-\text{F}$ -Gruppen vorliegen.

(iii) Substituierte Hexaoxometallate (Substituted hexaoxometallates)

(a) Verbindungen des Typs OMX_5^{n-} ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

Tabelle 10 enthält die Schwingungsfrequenzen von Molekülen und Ionen des Typs OMX_5^{n-} ($n = 0, 2, 3$). Die C_{4v} -Symmetrie der isolierten Einheiten ist aus Röntgenstrukturuntersuchungen in den meisten Fällen gesichert (vgl. Lit. 151 und Literaturzusammenstellung in Lit. 152). In einem neueren Übersichtsartikel¹⁴⁹ sind irrtümlich statt $4A_1$ -Schwingungsfrequenzen $5A_1$ -Frequenzen aufgeführt; die in Lit. 149 angegebenen Daten entsprechen oft nicht denen in der zitierten Literatur. Einige Frequenzen von OReCl_5^{2-} wurden von verschiedenen Autoren unterschiedlich zugeordnet (vgl. Tabelle 10). Vollständige Zuord-

TABELLE 9

Schwingungsspektren^a von OMX_4^{n-} -Spezies ($n = 0, 2$) (in cm^{-1}) (C_{4v})(Vibrational spectra^a of OMX_4^{n-} species ($n = 0, 2$) (C_{4v}))

	$\nu_1(A_1) = \nu(\text{MO})$	$\nu_2(A_1) = \nu_s(\text{MX})$ $\nu_7(E) = \nu_{as}(\text{MX})$	$\nu_3(A) = \delta(\text{OMX})$ $\nu_8(E) = \delta(\text{OMX})$ $\nu_9(E) = \delta(\text{XMX})$	Lit.
OTiCl_4^{2-b}	967	323	—	118
OMoF_4^c	1048	714 (ν_2) 720 (ν_7) ▼	264 (ν_3) 294 (ν_8) 236 (ν_9)	145
OMoCl_4^d	1015	450 (ν_2) 396 (ν_7)	—	87
OMoBr_4^d	998	—	—	103
$\text{OWF}_4^{c,e}$	1055	733 (ν_2) 698 (ν_7)	248 (ν_3) 298 (ν_8) 236 (ν_9)	145
OWCl_4^f	1027	402 (ν_2) 383 (ν_7)	—	67
OWBr_4^d	1004	—	—	103
OWJ_4^g	1032 ^g	—	—	103
OReF_4^h	1080	696 (ν_2) 722 (ν_7)	—	146

^a IR-aktive Rassen; Frequenzen in nur Raman-aktiven Rassen siehe Fussnote e.^b IR, fest, Et_4N -Salz.^c Raman, IR, Gas.^d IR, Gas.^e Raman-aktive Frequenzen: 631 (B_1), 328 (B_1), 291 (B_2) cm^{-1} (Lit. 145).^f Raman, Gas (ν_1, ν_2); IR, Gas (ν_7), weitere IR-Bande bei 348 cm^{-1} .^g nicht gesichert (vgl. Lit. 103).^h IR, Ar-Matrix; eine Bande bei 484 cm^{-1} wurde nicht zugeordnet.

nungen sind nur von wenigen Spezies bekannt. (In diesem Zusammenhang sei auch das von Jeżowska-Trzebiatowska et al.¹⁶¹ mitgeteilte IR-Spektrum von $\text{Cs}_2\text{ReOCl}_4\text{F}$ erwähnt).

(b) Verbindungen des Typs $\text{O}_2\text{MX}_4^{n-}$, $\text{O}_3\text{MX}_3^{n-}$, $\text{O}_4\text{MX}_2^{n-}$

Vollständig zugeordnete Schwingungsspektren sind in der Literatur nur für wenige Verbindungen der genannten Typen angegeben; so für $\text{K}_2\text{NaNbO}_2\text{F}_4$ (Lit. 151), $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{WO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Lit. 150, 162), $\text{Cs}_2\text{MoO}_2\text{Cl}_4$ (Lit. 153), $\text{K}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$, $\text{Rb}_2\text{NaMoO}_3\text{F}_3$, $\text{K}_2\text{NaWO}_3\text{F}_3$, $\text{Cs}_2\text{KWO}_3\text{F}_3$ (Lit. 151, 162). Über die Zuordnungen von $\delta(\text{OMO})$, $\nu_s(\text{MF})$ und $\nu_{as}(\text{MF})$ bei $\text{K}_2\text{MoO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}_2\text{WO}_2\text{F}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ gibt es unterschiedliche Angaben^{150,162,163}.

Die Tabellen 11–13 enthalten Übergangsmetall–Sauerstoff-Valenz- und Deformationsschwingungsfrequenzen von Ionen des Typs $\text{O}_2\text{MX}_4^{n-}$, $\text{O}_3\text{MX}_3^{n-}$, $\text{O}_4\text{MX}_2^{n-}$, die mit Hilfe von IR- und Raman-Daten (meist Spektren wässriger Lösungen) nach Rassen zugeordnet wurden³⁸. In die Tabellen wurden nur Ver-

TABELLE 10

Schwingungsspektren^a von OMX_5 n^- -Spezies ($n = 0, 2, 3$) (in cm^{-1}) (C_{4v})(Vibrational spectra^a of OMX_5 n^- species ($n = 0, 2, 3$) (C_{4v}))

	$\nu_1(A_1) = \nu(\text{MO})$	$\nu_2(A_1) = \nu_s(\text{MX}_4)$ $\nu_3(A_1) = \nu'(\text{MX}')$ $\nu_8(E) = \nu_{as}(\text{MX}_4)$	$\nu_9(E) = \rho_t(\text{MO})$	$\nu_4(A_1) = \delta_s(\text{OMX} + \text{X}'\text{MX})$ $\nu_{10}(E) = \delta(\text{XMX})$ $\nu_{11}(E) = \delta(\text{X}'\text{MX})$	Lit.
OTiF_5^{3-b}	920	520 (ν_2, ν_8) 379 (ν_3)	335	290 (ν_4) 235 (ν_{10}) 138 (ν_{11})	151
OTiCl_5^{3-c}	968	325	—	—	118
OVF_5^{2-d}	943	525 (ν_2, ν_8) 383 (ν_3)	342	317 (ν_4) 237 (ν_{10}) 139 (ν_{11}) 186 (ν_4) 90	151
OVCl_5^{2-e}	960	342, 333	260	264 (ν_4) 179, 167 (ν_4) 85	153
ONbF_5^{2-f}	942	658, 613	288	—	125
ONbCl_5^{2-e}	922	325	233, 206	—	153
ONbCl_5^{2-g}	948	345	235	—	125
$\text{ONbCl}_5^{2-e, h}$	928	330, 320	231, 217	180, 168, 87	154
$\text{ONbBr}_5^{2-e, h}$	977	241	211, 202	140, 111	154
OCrCl_5^{2-e}	930	343, 313	240	195, 187 (ν_4), 84	153
OMoCl_5^{2-e}	950	340, 323	232	181 (ν_4), 75	153
$\text{OMoCl}_5^{2-e, h}$	952	329, 320	227	178, 86	154
$\text{OMoBr}_5^{2-e, h}$	948	246	209, 195	136, 125, 118	154
$\text{OWCl}_5^{2-e, h}$	960	330, 313	232	173, 165 (ν_4), 80	153, 154
OWCl_5^{2-i}	968	334	—	—	155
$\text{OWBr}_5^{2-e, h}$	960	220	202	143, 119	154
OWBr_5^{2-j}	976	—	—	—	155
OReF_5^k	992	742 (ν_2), 646 (ν_3) 711 (ν_8)	—	—	156

TABELLE 10

	$\nu_1(A_1) = \nu(\text{MO})$	$\nu_2(A_1) = \nu_s(\text{MX}_4)$ $\nu_3(A_1) = \nu(\text{MX}')$ $\nu_8(E) = \nu_{as}(\text{MX}_4)$	$\nu_9(E) = \rho_r(\text{MO})$	$\nu_4(A_1) = \delta_s(\text{OMX} + \text{X'MX})$ $\nu_{10}(E) = \delta(\text{XMX})$ $\nu_{11}(E) = \delta(\text{X'MX})$	Lit.
OReF ₅ <i>l</i>	989.8	737.6 (ν_2) 640 (ν_3) 713.0 (ν_8)	260	309 (ν_4), 367 (ν_{10}), 125 (ν_{11})	157
OReCl ₅ <i>2-e</i>	956	308 (ν_8)	236, 220	180, 172, 164, 80	158, 159
OReCl ₅ <i>2-e, m</i>	950	318, 310	227, 214	—	148
OReCl ₅ <i>2-e, n</i>	950	326, 314	239, 225	184, 164, 134	152
OReCl ₅ <i>2-e</i>	951	312.5 (ν_8), 240, 225	—	185, 162.5, 135	160
OReCl ₅ <i>2-e, o</i>	955	310 (ν_2, ν_3), 327 (ν_8)	231	273 (ν_4), 217 (ν_{10})	161
OReBr ₅ <i>2-e</i>	967	222	215, 194	145, 116, 112, 89	158, 159
OReBr ₅ <i>2-e, n, p</i>	960	225, 206	196	145, 121, 114	152
OOsF ₅ <i>k</i>	960	710 (ν_2) 640 (ν_3) 700 (ν_8)	—	—	156
OOsF ₅ <i>q</i>	962.6	716.4 (ν_2) 643 (ν_3) 700.6 (ν_8)	263	280.5 (ν_4), 367 (ν_{10}), 163 (ν_{11})	157

- c* IR-aktive Rassen; Frequenzen in nur Raman-aktiven Rassen
 siehe Fußnoten *l, p, q*.
b IR, fest, K₂ Na-Salz (Rb₂ Na-, Cs₂ K-, Cs₂ Rb-Salz: Lit. 151).
c IR, fest, Me₄ N-Salz.
d IR, fest, K₂ Na-Salz.
e IR, fest, Cs-Salz.
f Raman, Nb₂ O₅ in 5 M HF.
g Raman, NbCl₅ in > 12 M HCl.
h Rb-Salz: Lit. 154.
i IR, fest, C₉ H₈ N-Salz; (C₂ H₅)₄ N-Salz: Lit. 155.
j IR, fest, (C₂ H₅)₄ N-Salz.
- k* IR, Gas (ν_2 und ν_4 in Lit. 156, Abb. 2 vertauscht).
l Raman, IR, Gas; $\nu_5(B_1)$: 652, $\nu_6(B_1)$: 234, $\nu_7(B_2)$: 334 cm⁻¹.
m (C₆ H₅)₄ As-Salz: Lit. 148.
n Raman, fest: Lit. 152.
o K-Salz: Lit. 161.
p Raman-aktive Frequenzen: 181 (B_1), 136 (B_2) cm⁻¹ (Lit. 152).
q Raman, IR, Gas; $\nu_5(B_1)$: 644, $\nu_6(B_1)$: 210, $\nu_7(B_2)$: 332 cm⁻¹.

TABELLE 11

 Metall-Sauerstoff-Schwingungsfrequenzen von Ionen des Typs $O_2MX_4^{n-}$ (in cm^{-1})

 (Metal-oxygen vibrational frequencies from ions of the type $O_2MX_4^{n-}$)

cis-Form (C_{2v})	trans-Form (D_{4h})									
	$\nu_s(MO_2)$		$\nu_{as}(MO_2)$		Lit.	$\nu_s(MO_2)$		$\nu_{as}(MO_2)$		Lit.
	$A_1(R, IR)$	$B_2(R, IR)$	$A_1(R, IR)$	$B_2(R, IR)$		$A_{1g}(R)$	$A_{2u}(IR)$	$E_u(IR)$	$E_u(IR)$	
$O_2VF_4^{3-a}$	R ^a	928	890	361	38, 125, 163	$O_2Mo(CN)_4^{4-}$	R ^a	—	—	38
	IR ^a	920	883	362			IR ^a	826	317	
$O_2NbF_4^{3-b}$	IR ^b	894	825	285	151	$O_2Re(CN)_4^{3-}$	R ^c	—	—	38
$O_2MoF_4^{2-c}$	R ^c	951p	920dp	385	38, 125, 163		IR ^a	768	258	
	IR ^{c,d}	948	912	—		$O_2RuCl_4^{2-}$	IR ^e	830	307	165
$O_2MoCl_4^{2-}$	R ^c	964p	925dp	392dp	38, 125, 163	$O_2OsCl_4^{2-}$	R ^c	—	—	38
	IR ^c	960	922	—			IR ^a	837	308	
$O_2WF_4^{2-}$	R ^c	958p	904dp	378	38, 125, 163	$O_2OsBr_4^{2-}$	R ^c	—	—	38
	IR ^c	955	899	—			IR ^a	842	295	
$O_2WCl_4^{2-}$	R ^e	985	886	—	38, 125, 163	$O_2Os(OH)_4^{2-}$	R ^e	—	—	38
	IR ^e	937	891	370			IR ^e	806	299	
						$C_2Os(CN)_4^{2-}$	R ^c	—	—	38
							IR ^a	830	280	

p: polarisiert, dp: depolarisiert.

a fest, K-Salz.

 b fest, K_2Na -Salz.

c wässrige Lösung.

 d $^{16}O/^{18}O$ -Isotopendaten in Lit. 164.

e fest, Cs-Salz.

TABELLE 12

Metall-Sauerstoff-Schwingungsfrequenzen von Ionen des Typs $O_3MX_3^{n-}$ (in cm^{-1})(Metal-Oxygen vibrational frequencies from ions of the type $O_3MX_3^{n-}$)1, 2, 3-Form (C_{3v})

		$\nu_s(MO_3)$	$\nu_{as}(MO_3)$	$\delta_s(MO_3)$	$\delta_{as}(MO_3)$	Lit.
		$A_1(R, IR)$	$E(R, IR)$	$A_1(R, IR)$	$E(R, IR)$	
$O_3MoF_3^{3-}$ <i>a, b</i>	R	900	824		365	38, 163
	IR	902	813		371, 360	
$O_3MoF_3^{3-}$ <i>a, c</i>	IR	911	872, 840		363	163
$O_3WF_3^{3-}$ <i>a, c</i>	R	931	828		328	38
	IR	926	833		322	
$O_3ReCl_3^{2-}$ <i>d</i>	IR	935	890	321	315	161
$O_3OsF_3^{3-}$ <i>c</i>	R	935	918	345	329	38
	IR	950	913	—	—	

1, 2, 6-Form (C_{2v})

		$\nu_s(MO_2)$	$\nu(MO')$	$\nu_{as}(MO_2)$	$\delta_s(MO_2)$ $\delta_{as}(MO_2)$ $\tau(MO_2)$	Lit.
		$A_1(R, IR)$	$A_1(R, IR)$	$B_1(R, IR)$	$A_1(R, IR)$ $B_1(R, IR)$ $B_2(R, IR)$	
$O_3MoF_3^{3-}$ <i>a, e</i>	R	915	—	845	—	162
	IR	916	880	845	297, 290, 230	
$O_3WF_3^{3-}$ <i>a, e</i>	R	930	865	837	275	151
	IR	938	880	843	303, 292, 280	

a siehe Text.*b* NH_4 -Salz.*c* K-Salz.*d* Cs-Salz.*e* K_2Na -Salz.

bindungen mit X = Halogen, OH, CN aufgenommen (Verbindungen mit anderen Liganden sowie mit verschiedenen Liganden in einer Verbindung wie $[MoO_2F_3(H_2O)]$ siehe Lit. 38, 163).

$O_2MX_4^{n-}$ -Ionen sollten zwei MO-Valenzschwingungen und eine OMO-Deformationsschwingung aufweisen. In der *cis*-Form (C_{2v}) sind alle drei Schwingungen IR- und Raman-aktiv, in der *trans*-Form (D_{4h}) sind $\nu_{as}(MO_2)$ und δ (OMO) nur IR-, $\nu_s(MO_2)$ nur Raman-aktiv. Tabelle 11 zeigt, dass Mo(IV)-

TABELLE 13

Metall-Sauerstoff-Schwingungsfrequenzen von Ionen des Typs $O_4MX_2^{n-}$ (in cm^{-1})(Metal-Oxygen vibrational frequencies from ions of the type $O_4MX_2^{n-}$)

<i>cis</i> -Form (C_{2v})	$\nu_s(MO_4)$	$\nu_s(MO_4)$	$\nu_{as}(MO_4)$	$\nu_{as}(MO_4)$	$\delta(MO_4)$	Lit.
	$A_1(R, IR)$	$A_1(R, IR)$	$B_1(R, IR)$ $B_2(R, IR)$		$2A_1(R, IR)$ $2B_1(R, IR)$ $2B_2(R, IR)$	
$O_4Os(OH)_2^{2-}$ ^a R	878	864	860	820	306, 279	32
	IR 885, 875	865	858	825	348, 325, 318	38
$O_4Os(OH)_2^{2-}$ ^b R	875p			820		33
$O_4OsF_2^{2-}$ ^c R	945	929	921		380, 325, 310	38
$O_4Re(OH)_2^{3-}$ ^a R	903	882	860	822	399, 375, 345, 299	38

^a Ba-Salz.^b K-Salz.^c Cs-Salz.

Re-, Ru- und Os- Verbindungen in der *trans*-Form, V-, Nb-, Mo(VI)- und W-Verbindungen in der *cis*-Form vorliegen. Für $O_2MoCl_4^{2-}$ wurde in Lit. 153 im Gegensatz zu neueren Untersuchungen¹⁶³ D_{4h} -Symmetrie angenommen.

Bei $O_3MX_3^{n-}$ -Ionen sind in der (1, 2, 3)-Struktur (C_{3v}) je zwei Raman- und IR-aktive Valenz- und Deformationsschwingungen zu erwarten, in der (1, 2, 6)-Struktur (C_{2v}) sind es je drei. Über die Symmetrie von $O_3MoF_3^{3-}$ und $O_3WF_3^{3-}$ gibt es widersprüchliche Angaben in der Literatur: Während Griffith^{38, 163} im IR- und Raman-Spektrum von $K_3WO_3F_3$ zwei M—O-Valenzschwingungsfrequenzen und eine OMO-Deformationsschwingungsfrequenz, im Raman-Spektrum von $(NH_4)_3MoO_3F_3$ $2\nu(MO) + 1\delta(OMO)$, im IR-Spektrum $2\nu(MO) + 2\delta(OMO)$ sowie im IR-Spektrum von $K_3MoO_3F_3$ $3\nu(MO) + 1\delta(OMO)$ findet, ermitteln Dehnicke et al.¹⁵¹ aus den IR- und Raman-Spektren von $K_2NaWO_3F_3$ sowie aus den IR-Spektren von $Cs_2KWO_3F_3$, $K_2NaMoO_3F_3$, $Rb_2NaMoO_3F_3$ jeweils $3\nu(MO) + 3\delta(OMO)$. Nach Griffith ist bei den genannten Verbindungen (1, 2, 3)-Struktur wahrscheinlich, während Dehnicke et al. eine (1, 2, 6)-Struktur postulieren. Aus Zählrohr- und Guinier-Daten lassen sich keine Aussagen über bevorzugte Symmetriegruppen ableiten¹⁶⁶. Tabelle 12 enthält Frequenzen und Zuordnungen sowohl aus Lit. 38, 163 als auch aus Lit. 151. Für $O_4MX_2^{n-}$ sind *cis*-(C_{2v})- und *trans*-(D_{4h})-Struktur denkbar. In der *cis*-Form sind vier MO-Valenz- und sechs OMO-Deformationsschwingungen zu erwarten (alle Raman- und IR-aktiv), während in der *trans*-Form eine IR-aktive Valenzschwingung, 2 Raman-aktive Valenzschwingungen sowie zwei IR- und zwei Raman-aktive Deformationsschwingungen auftreten sollten. Nach Griffith³⁸ erscheint die *cis*-Struktur der in Tabelle 13 angegebenen Verbindungen als wahrscheinlicher.

(iv) Zweikernige substituierte Oxometallate (Binuclear substituted oxometallates)

Von Verbindungen des Typs $[\text{OM}_2\text{X}_{10}]^{n-}$ sind in der Literatur keine vollständig zugeordneten Schwingungsspektren angegeben. Meist wurden allerdings die M_2O -Valenz- und Deformationsschwingungsfrequenzen zugeordnet. Von den drei Schwingungen der MOM-Gruppen sind bei linearer Struktur $\nu_{\text{as}}(\text{M}_2\text{O})$ und $\delta(\text{MOM})$ IR-aktiv, $\nu_{\text{s}}(\text{M}_2\text{O})$ ist Raman-aktiv. Bei gewinkelter Struktur sind alle drei Schwingungen Raman- und infrarotaktiv. Griffith³⁸ sowie Hewkin und Griffith¹⁶⁷ haben eine Reihe von zweikernigen Komplexen mit linearen MOM-Strukturen IR-spektroskopisch untersucht und Banden im Bereich $840\text{--}880\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{as}}(\text{M}_2\text{O})$ sowie im Bereich $200\text{--}260\text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{s}}(\text{M}_2\text{O})$ zugeordnet. Schwingungsspektren zweikerniger Rhenium-Sauerstoff-Verbindungen wurden von Jeżowska-Trzebiatowska et al.¹⁶¹ ermittelt. Kürzlich zeigten Beattie und Gall¹⁶⁸ durch Modellrechnungen die Abhängigkeit der IR- und Raman-Intensitäten von ν_{s} , ν_{as} und δ vom MOM-Winkel und wiesen darauf hin, dass der Vergleich von IR- und Raman-Spektren möglicherweise zu falschen Schlüssen über die Struktur der MOM-Gruppe führen kann. Bei einigen Verbindungen des Typs $[\text{OM}_2\text{X}_{10}]^{n-}$ wurde aus Röntgenstrukturuntersuchungen die lineare MOM-Struktur bestätigt³⁸. Zu den Komplexen mit gewinkelten MOM-Strukturen gehören die im Abschnitt B (iii) behandelten dimeren Oxometallate und Metalloxide des Typs $\text{M}_2\text{O}_7^{n-}$.

Von zweikernigen Komplexen mit zwei Sauerstoffbrücken gibt es nur wenige zuverlässige IR-Daten. Unabhängig von der Symmetrie der zentrosymmetrischen M_2O_2 -Struktur (D_{2h} oder C_{2h}) ist $\nu_{\text{s}}(\text{M}_2\text{O}_2)$ Raman-aktiv, $\nu_{\text{as}}(\text{M}_2\text{O}_2)$ IR-aktiv. Griffith^{38,169} hat Banden im Bereich $480\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ diesen Schwingungen zugeordnet. IR-Banden in diesem Bereich wurden auch in den Spektren einiger Pentaoxometallate gefunden³⁸ (vgl. Abschnitt B (ii)).

Wing und Callahan¹⁷⁰ haben durch Modellrechnungen gezeigt, wie man zwischen einfach und zweifach sauerstoffverbrückten Strukturen unterscheiden kann. Bei Verbindungen mit nur einer Sauerstoffbrücke sollte $\nu_{\text{as}}(\text{M}_2\text{O})$ bei erheblich höheren Wellenzahlen liegen als $\nu_{\text{s}}(\text{M}_2\text{O})$ [$\text{N}=\text{O}-\text{M}$ linear: $\nu_{\text{as}}: \sim 860$, $\nu_{\text{s}}: \sim 225\text{ cm}^{-1}$, $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ gewinkelt: $\nu_{\text{as}}: \sim 800$, $\nu_{\text{s}}: \sim 500$]. Bei Verbindungen mit zwei Sauerstoffbrücken sollten die Brücken-Valenzschwingungen bei niedrigeren Wellenzahlen liegen als $\nu_{\text{as}}(\text{M}_2\text{O})$ und innerhalb relativ enger Bereiche auftreten ($750\text{--}500\text{ cm}^{-1}$).

D. ISOPOLY- UND HETEROPOLYOXOANIONEN (ISOPOLY- AND HETEROPOLYOXOANIONS)

Frühere schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Polyanionen beschränkten sich meist auf die Charakterisierung der einzelnen Spezies und auf die Bestimmung von Aggregationsgleichgewichten in wässrigen Lösungen (vgl. Lit. 44, 171–174). Erst in letzter Zeit ist versucht worden, die Schwingungsspektren zuzuordnen (vgl. Lit. 175 sowie die dort zitierten Arbeiten).

TABELLE 14

Schwingungsspektren¹⁷⁵ von Polyanionen des Typs $M_6O_{19}^{n-}$ (O_h) (in cm^{-1})(Vibrational spectra of polyanions of the type $M_6O_{19}^{n-}$ (O_h))

	$Nb_6O_{19}^{8-}$	$Ta_6O_{19}^{8-}$	$Mo_6O_{19}^{2-}$	$W_6O_{19}^{2-}$
ν_1 (A_{1g})	896 (p)	871 (p)	980 (p)	992 (p)
ν_2 (A_{1g})	505	470	(580)	557 (p)
ν_3 (A_{1g})	283 (p)	218 (p)	278 (p)	230 (p)
ν_4 (E_g)	842	835	951	968
ν_5 (E_g)	730	720	809	836
ν_6 (E_g)	463	402	—	501
ν_7 (E_g)	225	(218)	197	178
ν_8 (F_{2g})	532	519	—	658
ν_9 (F_{2g})	(283)	275	—	—
ν_{10} (F_{2g})	210	175	163	215
ν_{11} (F_{2g})	(100)	—	125	122
ν_{12} (F_{1u})	858	844	957	972
ν_{13} (F_{1u})	710	690	798	812
ν_{14} (F_{1u})	530	540	602	586
ν_{15} (F_{1u})	411	400	438	444
ν_{16} (F_{1u})	312	334	356	369
ν_{17} (F_{1u})	234	222	220	226
ν_{18} (F_{1u})	195	174	192	174

p: polarisiert.

Kiss et al.^{176,177} sowie Fuchs¹⁷⁸ berichteten über Teilzuordnungen der Schwingungsfrequenzen von Polymolybdaten und -wolframaten, Mattes⁴⁷ über die der Polychromate $Cr_3O_{10}^{2-}$ und $Cr_4O_{13}^{2-}$. Die Schwingungsfrequenzen der polymeren Oxide CrO_3 , MoO_3 und WO_3 , die formal als Endstufen der Aggregationsvorgänge beim Ansäuern wässriger Chromat-, Molybdat- und Wolframatlösungen aufgefasst werden können, sind ebenfalls teilweise zugeordnet worden^{47,97,179–182}. Das Gas über festem MoO_3 und WO_3 besteht vorwiegend aus Mo_3O_9 bzw. W_3O_9 ^{104,183,184}. Mattes et al.¹⁷⁵ haben die Schwingungsfrequenzen von $Nb_6O_{19}^{8-}$, $Ta_6O_{19}^{8-}$, $Mo_6O_{19}^{2-}$ und $W_6O_{19}^{2-}$ vollständig zugeordnet (für $Nb_6O_{19}^{8-}$ und $Ta_6O_{19}^{8-}$ vgl. auch Lit. 185). Die $M_6O_{19}^{n-}$ -Struktur weist O_h -Symmetrie auf¹⁷⁵; es sind elf Raman-aktive ($3A_{1g} + 4E_g + 4F_{2g}$) und sieben IR-aktive ($7F_{1u}$) Schwingungsfrequenzen zu erwarten (Tabelle 14).

E. THIO- UND SELENOMETALLATE (THIO- AND SELENOMETALLATES)

(i) Tetrathio- und Tetraselenometallate (Tetrathio and tetraselenometallates)

Die Schwingungsfrequenzen von Tetrathio- und Tetraselenoanionen mit T_d -Symmetrie sind in Tabelle 15 angegeben. Wie bei den Tetraoxoanionen des V, Mo, W und Re tritt im Raman-Spektrum der wässrigen Lösungen von WS_4^{2-}

TABELLE 15

Schwingungsspektren von Ionen des Typs MS_4^{n-} und MSe_4^{n-} (in cm^{-1}) (T_d)(Vibrational spectra of ions of the type MS_4^{n-} and MSe_4^{n-} (T_d))

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$	Lit.
VS_4^{3-a}	404.5	193.5	470	193.5	28
NbS_4^{3-b}	408	163	421	163	28
TaS_4^{3-b}	424	170	399	170	28
VSe_4^{3-b}	(232) ^g	121	365	121	28
$NbSe_4^{3-b}$	239	100	316	100	28
$TaSe_4^{3-b}$	249	103	277	103	28
MoS_4^{2-c}	458	184	472	184	186, 187
WS_4^{2-c}	479	182	455	182	186, 187
$MoSe_4^{2-d}$	255	120	340	120	188
WSe_4^{2-e}	281	107	309	107	28
ReS_4^f	501	200	486	200	189

^a IR, Raman, fest, $[Cr(NH_3)_6]$ -Salz.^b IR, Raman, fest, Tl-Salz.^c IR, DMSO-Lösung; Raman, wässrige Lösung.^d IR, fest, NH_4 -Salz; Raman, wässrige Lösung.^e IR, fest, Cs-Salz; Raman, wässrige Lösung.^f IR, Raman, fest, $[(C_6H_5)_4P]$ Salz.^g abgeschätzt.

und MoS_4^{2-} nur eine Bande im Bereich der Deformationsschwingungen (statt der zu erwartenden zwei Banden) auf. Eine graphische Darstellung der Quotienten ν_1/ν_3 als Funktion der Massenverhältnisse m_M/m_X sowie eine theoretische Begründung des Sachverhaltes wurde bereits im Abschnitt B(i) gegeben.

In diesem Zusammenhang sei auch auf die Schwingungsspektren von Verbindungen des Typs Cu_3MX_4 ($M = V, Nb, Ta$; $X = S, Se$) hingewiesen, bei denen miteinander verknüpfte reguläre MX_4 - und leicht verzerrte CuX_4 -Tetraeder vorliegen^{190,191}. In den Schwingungsspektren werden sowohl die Valenz- und Deformationsschwingungsfrequenzen der MX_4 - als auch die Valenzschwingungsfrequenzen der CuX_4 -Tetraeder beobachtet¹⁹¹. Als Beispiele seien die CuX_4 -Frequenzdaten von zwei Verbindungen aufgeführt: Cu_3NbS_4 , $\nu_s(CuS)$ 267 cm^{-1} (R), $\nu_{as}(CuS)$ 244 cm^{-1} (IR); Cu_3NbSe_4 , $\nu_s(CuSe)$ 169 cm^{-1} (R), $\nu_{as}(CuSe)$ 146 cm^{-1} , 135 cm^{-1} (R) (die Zuordnungen können nur näherungsweise gelten).

Die Schwingungsfrequenzen von Tetrathio- und Tetraselenometallaten mit Metallisotopen sind in Tabelle 22 aufgeführt.

(ii) *Gemischte tetraedrische Oxo-, Thio- und Selenometallate (Mixed tetrahedral oxo-, thio- and selenometallates)*

Tabelle 16 enthält die Schwingungsfrequenzen von Ionen des Typs XY_3^{n-}

TABELLE 16

Schwingungsspektren von Ionen des Typs XMY_3^{n-} ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) (in cm^{-1}) (C_{3v})(Vibrational spectra of ions of the type XMY_3^{n-} ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}; \text{Y} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) (C_{3v}))

	$\nu_1(A_1)$ = $\nu(\text{MX})$	$\nu_2(A_1)$ = $\nu_s(\text{MY})$	$\nu_3(A_1)$ = $\delta_s(\text{MY}_3)$	$\nu_4(E)$ = $\nu_{as}(\text{MY})$	$\nu_5(E)$ = $\delta_{as}(\text{MY}_3)$	$\nu_6(E)$ = ρ_r	Lit.
$\text{SMoO}_3^{2- a}$	475	882	331	833	314	239	192
$\text{SWO}_3^{2- a}$	461	914	333	855	317.5	239	192
SReO_3^b	528	948	322	906	322	(240) ^j	56
$\text{OMoS}_3^{2- b, c}$	862	461	183	470 ^{c, i}	183	263	186, 187
$\text{OWS}_3^{2- b, c}$	878	474	182	451	182	264	186, 187
$\text{OMoSe}_3^{2- d}$	858	293	120	355	120	188	187
$\text{OWSe}_3^{2- d}$	878	292	(120) ^h	312	(120) ^h	194	187
$\text{SeMoS}_3^{2- e, l}$	345	457	—	469	—	—	193
	(322) ^g	(463) ^g	(145) ^g	(470) ^g	(134) ^g	(172) ^g	diese Arbeit
$\text{SMoSe}_3^{2- d, l}$	471	—	121	342	121	—	193
	(469) ^g	(276) ^g	(125) ^g	(346) ^g	(118) ^g	(154) ^g	diese Arbeit
$\text{SWSe}_3^{2- e, l}$	471	284	108	310	108	—	193
	(461) ^g	(289) ^g	(116) ^g	(310) ^g	(108) ^g	(150) ^g	diese Arbeit
$\text{O}^{92}\text{MoS}_3^{2- f}$	853.5	464.8	183.3 ^k	479.3 ^k	183.3 ^k	257.3 ^k	195
$\text{O}^{100}\text{MoS}_3^{2- f}$	848.5	463.5	183.0 ^k	472.3 ^k	183.0 ^k	257.0 ^k	195

^a IR, Raman, fest, K-Salz.^b Raman, wässrige Lösung.^c IR, DMSO-Lösung.^d IR, Raman, fest, Cs-Salz.^e IR, fest, Cs-Salz.^f Raman, fest, Cs-Salz.^g berechnet (s. Text).^h abgeschätzt.ⁱ Druckfehler in Lit. 186 (richtig: ~ 485 (Sch)).^j IR, fest Ti-Salz¹⁹⁴.^k Mittelwert aus zwei Banden.^l Die Verbindung hat nur angenähert die angegebene Zusammensetzung (siehe Text).

(X = O, S, Se; Y = O, S, Se) mit C_{3v} -Symmetrie. Von den wässrigen Lösungen der Ionen OMoS_3^{2-} , OWS_3^{2-} und SReO_3^- konnten Raman-Spektren gemessen werden^{56,186}. Es taucht ein ähnliches Problem wie bei den Tetraoxo- und Tetrathioanionen auf, da auch hier nur je eine Raman-Linie im Bereich der Deformationsschwingungen beobachtet wurde.

Bei den gemischten Thioselenometallaten liegt eine statistische Orientierung der Anionenpolyeder im Gitter vor¹⁹⁷. Die Salze sind isostrukturell mit Cs_2MoS_4 , Cs_2MoSe_4 , Cs_2WS_4 und Cs_2WSe_4 (β - K_2SO_4 -Typ). Da auch die Löslichkeitsunterschiede zwischen $\text{Cs}_2\text{MoSSe}_3$ bzw. Cs_2WSSe_3 und den entsprechenden Tetraselenerverbindungen äusserst gering sind, lässt sich bei der Darstellung nicht verhindern, dass geringe Anteile von MoS_4^{2-} -bzw. WSe_4^{2-} -Ionen mit in das Gitter eingebaut werden. Zur Überprüfung der Zuverlässigkeit der in Tabelle 16 angegebenen Schwingungsfrequenzen von SeMoS_3^{2-} , SMoSe_3^{2-} und SWSe_3^{2-} wurden nach einem von Mattes und Becher¹⁹⁸ beschriebenen Verfahren die Kraftkonstanten von MoS_4^{2-} , MoSe_4^{2-} , WS_4^{2-} und WSe_4^{2-} auf die genannten Ionen übertragen. Dabei wurden die Kraftkonstanten, die bei den Tetrathioanionen und bei SeMoS_3^{2-} , SMoSe_3^{2-} und SWSe_3^{2-} dieselbe Bedeutung haben, direkt in die analytischen Ausdrücke für die F -Matrix-Elemente der gemischten Thioselenometallate eingesetzt, während die übrigen Kraftkonstanten gewogen gemittelt wurden (Kraftkonstanten für die MX_4^{2-} -Tetraeder wurden gem. Lit. 199 berechnet). Tabelle 16 enthält gemessene und aus übertragenen Kraftkonstanten berechnete Frequenzen, die gut übereinstimmen.

Die Schwingungsfrequenzen von Ionen des Typs $\text{O}_2\text{MX}_2^{n-}$ (X = S, Se) mit C_{2v} -Symmetrie gehen aus Tabelle 17 hervor. In Tabelle 18 sind die Frequenzen von $\text{OMoS}_2\text{Se}^{2-}$, $\text{OWS}_2\text{Se}^{2-}$, MoOSSe_2^{2-} und WOSSe_2^{2-} aufgeführt^{201–204}.

Weitere Literaturangaben über Schwingungsfrequenzen tetraedrischer Chalkogenometallate finden sich in Lit. 205, 206. Frequenzen von SMoCl_3 , SWCl_3 , SWCl_4 und SWBr_4 sind in Lit. 207 aufgeführt. Während SMoCl_3 und SWCl_3 wahrscheinlich M—S—M-Brücken ausbilden, liegen bei SWCl_4 und SWBr_4 endständige W=S-Bindungen vor ($\nu(\text{WS})$ 569 bzw. 555 cm^{-1}).

F. CHALKOGENOMETALLATIONEN ALS LIGANDEN IN KOMPLEXEN (CHALCOGEN METALLATES AS LIGANDS IN COMPLEXES)

(i) Tetraoxometallate (Tetraoxometallates)

Coomber und Griffith¹⁶⁹ haben die IR- und Raman-Spektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{MO}_4]\text{Cl}$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{MO}_4]\text{NO}_3$ (M = Cr, Mo) untersucht. Bei einzähniger Koordination des Liganden MO_4^{2-} erniedrigt sich seine Symmetrie nach C_{3v} , bei zweizähniger Koordination nach C_{2v} . Unter der Voraussetzung, dass keine Festkörpereffekte auftreten, sollte ν_2 des freien Liganden bei einzähniger Koordination nicht, bei zweizähniger Koordination zweifach aufgespalten sein. ν_3 und ν_4 sollten bei einzähniger Koordination zweifache, bei zweizähniger Koordination dreifache Aufspaltung zeigen. Aus der zweifachen

TABELLE 17

 Schwingungsspektren von Ionen des Typs $O_2MX_2^{2-}$ ($X = S, Se$) (in cm^{-1}) (C_{2v})

 (Vibrational spectra of ions of the type $O_2MX_2^{2-}$ ($X = S, Se$) (C_{2v}))

	$\nu_1(A_1)$ $= \nu_3(MO)$	$\nu_2(A_1)$ $= \nu_5(MX)$	$\nu_3(A_1)$ $= \delta(MO_2)$	$\nu_4(A_1)$ $= \delta(MX_2)$	$\nu_5(A_2)$ $= \tau$	$\nu_6(B_1)$ $= \nu_{as}(MO)$	$\nu_7(B_1)$ $= \delta(OMX)$	$\nu_8(B_2)$ $= \nu_{as}(MX)$	$\nu_9(B_2)$ $= \delta(OMX)$	Lit.
$O_2NbS_2^{3-a}$	897	464	356	246	—	872	297 oder 271	514	297 oder 271	196
$O_2MoS_2^{2-b}$	867	451	310	200	270	842	248	471	270	187, 188, 192
$O_2WS_2^{2-b}$	886	454	310	196	280	848	235	442	280	187, 188, 192
$O_2MoSe_2^{2-c}$	864	283 <i>f</i>	339 <i>f</i>	114	251	834	—	353 <i>f</i>	251	187
$O_2WSe_2^{2-d}$	888	282 <i>f</i>	319 <i>f</i>	116	235	845	156	329 <i>f</i>	235	187
$O_2^{97}MoS_2^{2-e}$	819	473	307	199.5	267	801	246	506	267	200
$O_2^{100}MoS_2^{2-e}$	815	470	305	199	267	793	246	499	267	200

a IR, fest, $[N(CH_3)_4] \cdot \text{Salz}$.

b IR, DMSO-Lösung; fest, $NH_4 \cdot \text{Salz}$; Raman, fest, $NH_4 \cdot \text{Salz}$.

c IR, Raman, fest, $[Ni(NH_3)_6] \cdot$ und $NH_4 \cdot \text{Salz}$.

d IR, Raman, fest, Cs- und $NH_4 \cdot \text{Salz}$.

e Raman, fest, $NH_4 \cdot \text{Salz}$.

f wahrscheinliche Zuordnung.

TABELLE 18

Schwingungsspektren von Ionen des Typs $O_2MX_2Y^{2-}$ ($X = S, Se; Y = S, Se$) (in cm^{-1}) (C_g)(Vibrational spectra of ions of the type $O_2MX_2Y^{2-}$ ($X = S, Se; Y = S, Se$) (C_g))

	$\nu_1(A')$ $= \nu(MO)$	$\nu_2(A')$ $= \nu_g(MX)$	$\nu_3(A')$ $= \nu(MY)$	$\nu_4(A')$ $= \nu_g(MOX_2)$	$\nu_5(A')$ $= \nu(MX_2)$	$\nu_6(A')$ $= \nu(MY)$ in plane	$\nu_7(A'')$ $= \nu_{as}(MX)$	$\nu_8(A'')$ $= \nu_{as}(MOX_2)$	$\nu_9(A'')$ $= \nu(MY)$ out-of plane	Lit.
$OMoS_2Se^{2-} a$	869	478 oder 467	355	273 ^b	190	—	478 oder 467	273 ^b	—	201, 203
$OWS_2Se^{2-} a$	879	473	320	265 oder 255	190	—	458	265 oder 255	—	202, 203
$OMoSe_2S^{2-} a$	865	360 oder 320	461	—	—	—	360 oder 320	—	—	204
$OWS_2S^{2-} a$	882	317 oder 312	459	—	—	—	317 oder 312	—	—	204

^a IR, fest, Cs-Salz.^b Zuordnung nicht gesichert.

TABELLE 19

Schwingungsfrequenzen von Tetraoxometallaten als Liganden in Komplexen¹⁶⁹ (in cm⁻¹)

(Vibrational spectra of tetraoxometallates as ligands in complexes)

	terminal		terminal		$\nu_g(\text{Brücke})$	$\nu_{as}(\text{Brücke})$	$\delta(\text{Brücke})$
	$\nu_g(\text{MO})$	$\nu_{as}(\text{MO})$	$\delta_g(\text{OMO})$	$\delta_{as}(\text{OMO})$			
MO_4^{2-} einzähnig koordiniert							
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CrO}_4]^{+a}$	875	915, 895	340	373, 358	601	818	215
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{MoO}_4]^{+a}$	910	877, 833	335	350	503	804	—
MO_4^{2-} zweizähnig koordiniert					$\nu(\text{Ring})$	$\delta(\text{Ring})$	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CrO}_4]^{+b}$	850	944, 925, 893	350	398	551 ^c	260 ^c	
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{MoO}_4]^{+b}$	920	865, 845, 795	320	355, 337	544 ^c	263 ^c	

^a IR, R, fest, Chlorid.

^b IR, R, fest, Nitrat.

^c vorläufige Zuordnung.

Aufspaltung von ν_3 ($\hat{=}\nu_{as}(\text{MO})$) in IR-Spektren der Komplexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{MO}_4]^-$ schliessen die Autoren auf mögliche einzähnige Koordination, aus der dreifachen Aufspaltung von ν_3 in den Spektren von $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{MO}_4]^-$ auf mögliche zweizähnige Koordination. Tabelle 19 zeigt die Schwingungsfrequenzen.

Mayfield und Bull²⁰⁸ beschreiben Komplexe der allgemeinen Formel $\text{Mpy}_4(\text{ReO}_4)_2$ mit zahlreichen Übergangsmetallen M als Zentralatom und schliessen aus Schwingungs- und Elektronenspektren sowie magnetischen Messungen, dass das Perrhenat als einzähniger Ligand koordiniert. Dies konnte kürzlich von uns für $[\text{Co py}_4(\text{ReO}_4)_2]$ und $[\text{Cu py}_4(\text{ReO}_4)_2]$ bestätigt werden²⁰⁹. In der früher mit $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ formulierten Verbindung, die aus $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6](\text{ReO}_4)_2$ durch Zersetzung an der Luft entsteht, liegen nach unseren Untersuchungen ebenfalls am Nickel koordinierte ReO_4^- -Ionen vor²¹⁰.

(ii) *Andere Chalkogenometallate (Other chalcogen metallates)*

Müller et al.^{211–215} haben Komplexe des Typs $[\text{X}(\text{MS}_4)_2]^{2-}$, $[\text{X}(\text{MSe}_4)_2]^{2-}$, $[\text{X}(\text{MOS}_4)_2]^{2-}$ und $[\text{X}(\text{MoO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Ni, Fe, Co, Zn}$) dargestellt und die IR-Spektren im Bereich der Valenzschwingungsfrequenzen gemessen (Tabelle 20). Eine vollständige Zuordnung für $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ wurde kürzlich mit Hilfe von $^{58}\text{Ni}/^{62}\text{Ni}$ -Isotopendaten vorgenommen²¹⁶. Die Ausdeutung von IR- und Elektronenspektren sowie von magnetischen Messungen machen für die aufgeführ-

TABELLE 20

Valenzschwingungsfrequenzen von Komplexen mit Chalkogenometallationen als Liganden^a (in cm^{-1})

(Valence vibrational frequencies of complexes with chalcogen metal ions as ligands)

	$\nu(\text{M}=\text{S})$ terminal	$\nu(\text{MS})^b$ Ring	$\nu(\text{M}=\text{O})$ terminal	$\nu(\text{XS})$	Lit.
$[\text{Ni}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$	505, 483	445, 434		325	211
$[\text{Fe}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$	486	463, 439		349	211
$[\text{Zn}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$	502, 491	452, 440, 433		278	211
$[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$	490, 487	449, 447		328	212, 213
$[\text{Co}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$	500, 491	450, 442		289	213
$[\text{Zn}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$	489	446		280	213
$[\text{Zn}(\text{WSe}_4)_2]^{2-}$	330, 320	295		—	211
$[\text{Ni}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$	496, 486	450	921, 908	325	214
$[\text{Co}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$	490, 485	445	917, 907	290	214
$[\text{Zn}(\text{WOS}_3)_2]^{2-}$	495, 485	440	918, 904	280	214
$[\text{Ni}(\text{WO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$	—	451	916, 883	322	215
$[\text{Co}(\text{WO}_2\text{S}_2)_2]^{2-}$	—	440	927, 892	287	215

^a IR, fest, $((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P})^-$ bzw. $((\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As})^-$ -Salz.

^b angenäherte Zuordnung.

ten Komplexe eine Struktur mit zweizähniger Koordination der Liganden und mit quadratisch planaren NiS_4 -Einheiten bzw. tetraedrischen CoS_4 -, ZnS_4 - und ZnSe_4 -Einheiten wahrscheinlich. Die Struktur der Fe-Verbindung ist nicht bekannt. Frequenzen von Verbindungen mit Metallisotopensubstitution finden sich in Tabelle 23. Im Vergleich zu den MS- bzw. MSe-Valenzschwingungsfrequenzen in den isolierten Chalkogenometallaten sind die terminalen Metall—Schwefel— bzw. —Selen-Valenzschwingungsfrequenzen nach höheren Wellenzahlen verschoben. Das erklärt sich durch den grösseren Doppelbindungsanteil der MS (MSe)-Bindungen. Die Ring-Valenzschwingungsfrequenzen liegen bei niedrigeren Wellenzahlen. Die gewogenen Mittel der MS-Valenzschwingungsfrequenzen in den freien Chalkogenometallaten stimmen mit den gewogenen Mitteln der terminalen und der Ring—MS-Frequenzen in den Komplexen in allen Fällen gut überein.

Für die Verbindung $[\text{Ni en}_2 (\text{WS}_4)]$ konnte aus IR-spektroskopischen Untersuchungen (4 Wolfram—Schwefel-Valenzschwingungsfrequenzen bei 486, 476, 459, 442 cm^{-1}) geschlossen werden, dass WS_4^{2-} als zweizähniger Ligand vorliegt²¹⁷.

G. ÜBERGANGSMETALLKOMPLEXE MIT SAUERSTOFF-, SCHWEFEL- UND SELENHALTIGEN LIGANDEN (TRANSITION METAL COMPLEXES WITH OXYGEN-, SULPHUR- OR SELENIUM-CONTAINING LIGANDS)

Einfache Komplexe, bei denen Sauerstoff, Schwefel oder Selen als einatomige Liganden vorliegen, sind bereits in den vorausgegangenen Abschnitten beschrieben worden. Der Erwartungsbereich für $\nu(\text{M}=\text{O})$ -Schwingungsfrequenzen liegt etwa bei 1100—750 cm^{-1} (vgl. Lit. 62, 205, 218—221), für $\nu(\text{M}=\text{S})$ bei ~ 550 —400 cm^{-1} (vgl. Lit. 205, 221, 222) und für $\nu(\text{M}=\text{Se})$ bei ~ 370 —230 cm^{-1} (vgl. Lit. 205, 221). Kovalente Einfachbindungen liegen bei M—O—M- und M—OH-Gruppen [$\nu(\text{MOM}) (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$, 560 cm^{-1} (Lit. 47); $\nu(\text{M—OH})$ [$\text{O}_4\text{Os}(\text{OH})_2]^{2-}$, 520 cm^{-1} (Lit. 223)] sowie bei zweizähnigen Peroxokomplexen²²⁴ vor [$\nu_s(\text{MO}_2)$ [$\text{MoO}(\text{O}_2)\text{Cl}_4]^{2-}$, 532 cm^{-1} ; $\nu_{\text{as}}(\text{MO}_2)$: 585 cm^{-1}]. Die genannten Verbindungen weisen starke kovalente Bindungen zwischen Chalkogen- und Übergangsmetallatom sowie eine hohe Wertigkeit des Zentralatoms auf. Die Bindungseigenschaften können mit der MO-Theorie beschrieben werden (Komplexe des Typs I).

Über Komplexe mit Liganden, die nur schwache kovalente Bindungen zum Zentralatom (mit niedriger Wertigkeit) ausbilden, wird in diesem Abschnitt berichtet. Die Elektronenabsorptionsspektren dieser Verbindungen können mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie interpretiert werden (Komplexe des Typs II).

Eine grosse Anzahl von Übergangsmetallkomplexen der genannten Art ist schwingungsspektroskopisch untersucht worden. Vollständige Zuordnungen wurden jedoch nur in wenigen Fällen vorgenommen, so von einigen Aquo-, Carbonato-, Nitrato-, Sulfato-, Oxalato-, Acetylacetonato-, Dithiocarbamato-, Dithiooxalato- (vgl. Lit. 4, 62, 220), Trithiocarbonato-²²⁵, Xanthato-²²⁶,

TABELLE 21

Übergangsmetall—Chalkogen- Valenzschwingungsfrequenzen in Komplexen mit sauerstoff-, schwefel- und selenhaltigen Liganden (in cm^{-1}) (ausgewählte Beispiele)

(Transition metal chalcogen valence vibrational frequencies in complexes with oxygen, sulphur and selenium containing ligands (selected examples))

	$\nu(\text{MX})$ (X = O, S, Se)	Lit.
Metall—Sauerstoff-Valenzschwingungen		
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$	490	229
$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SiF}_6$	405	229
$[\text{Ni}(\text{D}_2\text{O})_6]\text{SiF}_6$	389	229
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	440	229
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ (in H_2O)	440 (R) p	230
$\text{Ti}(\text{OMe})_4$	588, 553	231
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]\text{Br}$ (einzähnig)	362	232
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$ (zweizähnig)	395 [$\nu(\text{CoO})$ + Ringdef.]	232
	430	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (wasserfrei)	336, 299	237
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	543, 415 [$\nu(\text{CrO})$ + Ringdef.]	233
$\text{K}_3[\text{Co}(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	565, 446 [$\nu(\text{CoO})$ + Ringdef.]	233
$^{50}\text{Cr}(\text{acac})_3$	463.4 [$\nu(\text{CrO})$ + (CR)], 358.4	234
$^{53}\text{Cr}(\text{acac})_3$	460.4 [$\nu(\text{CrO})$ + (CR)], 354.5	
$\alpha\text{-}^{63}\text{CuQ}_2$	332.1	238
$\alpha\text{-}^{65}\text{CuQ}_2$	329.1	238
$\beta\text{-}^{63}\text{CuQ}_2$	243.0	238
$\beta\text{-}^{65}\text{CuQ}_2$	239.5	238
$^{58}\text{NiQ}_2$	309.6, 280.8	238
$^{62}\text{NiQ}_2$	303.6, 276.0	238
$^{64}\text{ZnQ}_2$	243.0, 214.4	238
$^{68}\text{ZnQ}_2$	238.0, 210.2	238
Metall—Schwefel-Valenzschwingungen		
$(\text{PPh}_4)_2 [^{58}\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$	384.7, 365.9	225
$(\text{PPh}_4)_2 [^{62}\text{Ni}(\text{CS}_3)_2]$	377.5, 360.9	225
$\text{PtCl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2$	311	239
$\text{PdCl}_2(\text{Me}_2\text{S})_2$	310	239
$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{SCN})_4]$	294	240
$[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{SCN})_4]$	283	240
$\text{Ni}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2$	570 [$\nu(\text{NiS})$ + Ringdef.]	235
	410	
$\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNH}_2)_2$	375, 228 [$\nu(\text{PtS})$ + Ringdef.]	236

TABELLE 21 (Fortsetzung)

	ν (MX) (X = O, S, Se)	Lit.
Pt(dto) ₂	436, 422, 322	241
Ni(dtaa) ₂	390, 371	227
Pt(dtaa) ₂	371	227
Ni[C ₂ (CH ₃) ₂ S ₂] ₂	500 [ν (NiS) + δ (CR)], 435, 333	228
Pt[C ₂ (CH ₃) ₂ S ₂] ₂	500 [ν (PtS) + δ (CR)], 455, 301	228
Ni(exan) ₂	443, 389, 347	242
Co(dptpi) ₃	301	243
Rh(dptpi) ₃	281	243
Ir(dptpi) ₃	270	243
Ni(dptpi) ₂	345	243
Pd(dptpi) ₂	307	243
Pt(dptpi) ₂	296	243
Ni(dtp) ₂	327, 226	244
Pd(dtp) ₂	312, 221	244
⁵⁸ Ni(dpstpi) ₂	333 (ν (NiS))	245
⁶² Ni(dpstpi) ₂	328 (ν (NiS))	245
Pd(tu) ₄ Cl ₂	286, 276, 263	246
Pd(tu) ₂ Cl ₂	270	246
Pt(tu) ₂ Cl ₂	295	246
Metall—Selen-Valenzschwingungen		
PtCl ₂ (Me ₂ Se) ₂	225	239
PtBr ₂ (Me ₂ Se) ₂	220	239
[Me ₄ N] ₂ [Pd(SeCN) ₄]	240	247
[Me ₄ N] ₂ [Pt(SeCN) ₄]	218, 210	240
⁵⁸ Ni(dpstpi) ₂	290 (ν (NiSe))	245
⁶² Ni(dpstpi) ₂	283 (ν (NiSe))	245
Pd(su) ₄ Cl ₂	253, 235	246
Pt(su) ₄ Cl ₂	231, 214	246
Metall—Tellur-Valenzschwingungen		
PtBr ₂ (Me ₂ Te) ₂	169 (ν (PtTe))	239

Me, Methyl; Et, Äthyl; ox, Oxalat; acac, Acetylacetonat; Q, Oxinat; dto, Dithiooxalat; dtaa, Dithioacetylacetonat; exan, Äthylxanthat; dptpi, Diphenyldithiophosphinat; dtp, Diäthyldithiophosphat; dpstpi, Diphenylselenothiophosphinat; tu, Thioharnstoff; su, Selenoharnstoff; R, Alkyl.

Dithioacetylacetonato-²²⁷ und Dithien-²²⁸ Komplexen. Die $\nu(\text{MX})$ -Frequenzen ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) einer Auswahl von Komplexen ist in Tabelle 21 aufgeführt. Die Zuordnung von Übergangsmetall-Ligandenschwingungen ist häufig sehr schwierig. In einigen Fällen wurde eine eindeutige Zuordnung durch Bestimmung der Metallisotopenverschiebungen ermöglicht (s. Abschnitt H(iii) und Tabelle 21).

Bei Hexaquo-komplexen von zweiwertigen Übergangsmetallen mit kovalentem Anteil der $\text{M}-\text{O}$ -Bindung liegt die IR-aktive MO -Valenzschwingungsfrequenz im Bereich $\approx 350\text{--}410\text{ cm}^{-1}$, bei dreiwertigen Metallen um 500 cm^{-1} . Während sich die Metall-Sauerstoff-Schwingungsfrequenzen bei Deuterierung nur relativ wenig verschieben (Tabelle 21), weisen die $\rho_r(\text{H}_2\text{O})$ - und $\rho_w(\text{H}_2\text{O})$ -Frequenzen Verschiebungen von bis zu 200 cm^{-1} auf²²⁹. $\nu(\text{MO})$ im IR-Spektrum von festem $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegt bei 440 cm^{-1} ²²⁹. Raman-Spektren verschiedener wässriger Kupfersalzlösungen zeigen ebenfalls eine Linie bei 440 cm^{-1} ($\nu_1(A_{1g})$, polarisiert)²³⁰.

Alkoxide bilden einen Grenzfall zwischen Komplexen des Typs I und II. Für $\text{Ti}(\text{OMe})_4$ haben Kriegsmann und Licht²³¹ eine vollständige Zuordnung der Schwingungsfrequenzen angegeben.

CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} etc. können als ein- oder zweizählige Liganden fungieren. Bei zweizähliger Koordination ist die Aufspaltung von Schwingungsfrequenzen, die im freien Anion entartet sind, grösser als bei einzähliger Koordination. Wie Normalkoordinatenanalysen (Urey-Bradley-Kraftfeld) für eine Reihe von Komplexen mit Chelatringen ergaben (so für $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]^+$ (Lit. 232), $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{ox})_3]^{3-}$ (Lit. 233), $\text{Cr}(\text{acac})_3$ (Lit. 234), $\text{Ni}[\text{S}_2\text{CN}(\text{CH}_3)_2]_2$ (Lit. 235), $\text{Pt}(\text{S}_2\text{CNH}_2)_2$ (Lit. 236), $\text{Ni}[\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2]_2$, $\text{Pt}[\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{S}_2]_2$ (Lit. 228), sind $\text{M}-\text{X}$ -Valenzschwingungen häufig stark mit Ringdeformationsschwingungen gekoppelt.

$\text{M}-\text{X}$ -Valenzschwingungsfrequenzen von sauerstoffhaltigen Komplexen des Typs II liegen im allgemeinen unterhalb von 500 cm^{-1} , wenn man stark gekoppelte Schwingungsfrequenzen nicht berücksichtigt. Komplexe mit einfachen Liganden weisen Valenzschwingungsfrequenzen im Bereich $500\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ auf, bei Ringen liegen sie meist niedriger.

Schwefelhaltige Komplexe (Typ II) zeigen charakteristische $\text{M}-\text{X}$ -Valenzschwingungsfrequenzen im Bereich $\sim 400\text{--}300\text{ cm}^{-1}$, bei selenhaltigen Komplexen liegen sie unter 300 cm^{-1} .

H. SPEKTREN VON VERBINDUNGEN MIT METALL- ODER SAUERSTOFF-ISOTOPENSUBSTITUTION (SPECTRA OF COMPOUNDS WITH METAL OR OXYGEN ISOTOPES)

(i) Chalkogenometallate (Chalcogen metallates)

Die Schwingungsspektren von tetraedrischen Chalkogenometallaten sowie von RuO_4 und OsO_4 mit Metall- oder Sauerstoff-Isotopensubstitution sind in Tabelle 22 aufgeführt. Die Spektren von $^{50}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $^{53}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $^{92}\text{MoOS}_3^{2-}$, $^{100}\text{MoOS}_3^{2-}$

TABELLE 22

Schwingungsspektren von Chalkogenometallaten mit Metall- oder Sauerstoff-Isotopen-substitution (in cm^{-1}) (T_d)

(Vibrational spectra of chalcogen metal anions, isotopically substituted with the metal or oxygen (T_d))

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$	Lit.
$\text{Cr}^{16}\text{O}_4^{2-} a$	847	348	884	368	35
$\text{Cr}^{18}\text{O}_4^{2-} a$	799	330	850	353	
$^{50}\text{CrO}_4^{2-}$			894.8 <i>b</i>	384.1 <i>c</i>	248
$^{53}\text{CrO}_4^{2-}$			886.3 <i>b</i>	381.9 <i>c</i>	
$^{92}\text{MoO}_4^{2-} d$	890	303	842	317	248–250
$^{100}\text{MoO}_4^{2-} d$	890	303	834	315	
$^{92}\text{MoO}_4^{2-}$			848.1 <i>b</i>		248
$^{100}\text{MoO}_4^{2-}$			840.8 <i>b</i>		
$\text{W}^{16}\text{O}_4^{2-} a$	931	324	833	324	35
$\text{W}^{18}\text{O}_4^{2-} a$	879	309	791	309	
$\text{Mn}^{16}\text{O}_4^{2-} e$	844	385	910	407	23
$\text{Mn}^{18}\text{O}_4^{2-} e$	806	368	873	386	
$\text{Re}^{16}\text{O}_4^{2-} a$	972	332	918	332	248
$\text{Re}^{18}\text{O}_4^{2-} a$	918	315	874	315	
$\text{Ru}^{16}\text{O}_4 (\nu) f$	885.3	319	921	336.0	17
$\text{Ru}^{18}\text{O}_4 (\nu) f$	834.9	303	878.8	320.9	
$\text{Ru}^{16}\text{O}_4 (\omega) f, i$	892	326	935.6	342	17
$\text{Ru}^{18}\text{O}_4 (\omega) f, i$	841	308	892.0	326	
$^{96}\text{RuO}_4 f$			926.3 <i>g</i>		17
$^{102}\text{RuO}_4 f$			921.0 <i>g</i>		
$\text{Os}^{16}\text{O}_4 (\nu) f$	965.2	333.1	960.5	329.0	13
$\text{Os}^{18}\text{O}_4 (\nu) f$			911.8	312.7	
$\text{Os}^{16}\text{O}_4 (\omega) f, i$	974.3	345.2	976.9	345.0	13
$\text{Os}^{18}\text{O}_4 (\omega) f, i$	918.5	325.4	926.6	328.3	
$^{92}\text{MoS}_4^{2-} h$	456	184	477.9	184	249, 250
$^{100}\text{MoS}_4^{2-} h$	455	184	471.1	184	

a Raman, wässrige Lösung.

b Mittelwert aus $\nu_3(F_2)$ -Triplett in Cs_2SO_4 -Wirtsgitter (IR) ($\Delta\nu_3$ variiert mit dem Wirtsgitter²⁴⁸).

c Mittelwert aus $\nu_4(F_2)$ -Triplett, Nujol-Suspension (IR).

d Na-Salz; ν_1, ν_2 , Raman; ν_3, ν_4 , IR.

e IR, fest, K-Salz.

f Raman, IR, Gas.

g IR, Gas.

h K-Salz, ν_1 , Raman, fest; ν_2, ν_4 , IR, wässrige Lösung; ν_3 , IR, fest.

i Anharmonizitätskorrekturen vgl. Abschnitt I (vii).

$^{92}\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ und $^{100}\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ wurden bereits in den Tabellen 4, 16 und 17 angegeben ($^{14}\text{NOsO}_3^-$ und $^{15}\text{NOsO}_3^-$ vgl. Tabelle 8). Auf die Bedeutung kleiner Isotopenverschiebungen der Schwingungsfrequenzen zur Berechnung von exakten Kraftkonstanten soll im Abschnitt J(i) eingegangen werden.

(ii) *Chalkogenometallate als Liganden in Komplexen (Chalcogen metallates as ligands in complexes)*

Die Lit. 216 und 251 entnommenen Frequenzen von $^{58}\text{Ni}(\text{WS}_4)_2^{2-}$, $^{62}\text{Ni}(\text{WS}_4)_2^{2-}$, $^{64}\text{Zn}(^{92}\text{MoS}_4)_2^{2-}$, $^{68}\text{Zn}(^{100}\text{MoS}_4)_2^{2-}$, $^{64}\text{Zn}(\text{MoS}_4)_2^{2-}$ und $^{68}\text{Zn}(\text{MoS}_4)_2^{2-}$ finden sich in Tabelle 23.

Aus der Tatsache, dass bei $^{64}\text{Zn}(\text{MoS}_4)_2^{2-}/^{68}\text{Zn}(\text{MoS}_4)_2^{2-}$ und bei $^{58}\text{Ni}(\text{WS}_4)_2^{2-}/^{62}\text{Ni}(\text{WS}_4)_2^{2-}$ die terminalen M—S-Valenzschwingungsfrequenzen durch Zn- bzw. Ni-Isotopensubstitution nicht verschoben werden, während bei den M—S-Brückenschwingungsfrequenzen geringe Isotopenverschiebungen auftreten, kann geschlossen werden, dass die Brückenschwingungen im Gegensatz zu den terminalen Schwingungen mit den Zn—S- bzw. Ni—S-Valenzschwingungen gleicher Symmetrie gekoppelt sind. Betrachtet man die Isotopenverschiebungen von $^{64}\text{Zn}(^{92}\text{MoS}_4)_2^{2-}/^{64}\text{Zn}(^{100}\text{MoS}_4)_2^{2-}$, so ergibt sich, dass die Isotopenverschiebungen der Mo—S-Valenzschwingungsfrequenzen mit kleiner werdenden Wellenzahlen von 6 auf 0 cm^{-1} abnehmen. Die $\Delta\nu$ -Werte für $\nu(\text{MoS})_{\text{terminal}}$ sind deutlich grösser als die für $\nu(\text{MoS})_{\text{Brücke}}$, was ein weiterer Hinweis dafür ist, dass letztere Schwingungen mit $\nu(\text{ZnS})$ gekoppelt sind. Die unterschiedlichen Isotopenverschiebungen zeigen eine relativ starke Störung der Bindungseigenschaften des MoS_4^{2-} -Ions nach der Koordination an. Im Gegensatz zu den Isotopenverschiebungen der Ni—S-Valenzschwingungsfrequenzen konnten die von $\nu(\text{ZnS})$ wegen der Breite der Banden nicht ermittelt werden.

TABELLE 23

Valenzschwingungsfrequenzen von $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ und $[\text{Zn}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$ mit Metallisotopen (in cm^{-1})

(Valence vibrational frequencies of isotopically substituted $[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]^{2-}$ and $[\text{Zn}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$)

	$\nu(\text{M}=\text{S})$ terminal	$\nu(\text{MS})$ Ring	$\nu(\text{XS})$ (X = Ni, Zn)	Lit.
$^{58}\text{Ni}(\text{WS}_4)_2^{2-}$	496, 490	449	328, 320	216
$^{62}\text{Ni}(\text{WS}_4)_2^{2-}$	496, 490	448.5	323.5, 316	216
$^{64}\text{Zn}(^{92}\text{MoS}_4)_2^{2-}$	516, 499	456, 434.5	~285	251
$^{68}\text{Zn}(^{100}\text{MoS}_4)_2^{2-}$	506.5, 493	451.5, 432.5	~285	251
$^{64}\text{Zn}(\text{MoS}_4)_2^{2-}$	510, 496.5	455, 434.5	~285	251
$^{68}\text{Zn}(\text{MoS}_4)_2^{2-}$	510, 496.0	454, 433.5	~285	251

(iii) Komplexe mit schwefel- und selenhaltigen Liganden (Complexes with sulphur- and selenium-containing ligands)

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass in einigen Fällen die Zuordnung von Übergangsmetall-Liganden-Schwingungen in den IR- und Raman-Spektren von Komplexverbindungen durch Messung von Frequenzverschiebungen der Schwingungsfrequenzen bei metallisotopensubstituierten Komplexen möglich war. So haben Nakamoto et al.^{234, 238, 252} mit Hilfe von ⁶³Cu/⁶⁵Cu-, ⁵⁸Ni/⁶²Ni- und ⁶⁴Zn/⁶⁸Zn-Isotopendaten die Metall-Liganden-Schwingungen der Oxinato-Komplexe CuQ₂, NiQ₂ und ZnQ₂ sowie mit ⁵⁰Cr/⁵³Cr-Daten die von Tris(acetylacetonato)-chrom(III) zugeordnet (Tabelle 21). Die mit Hilfe von ¹⁶O/¹⁸O-Isotopendaten vorgenommene Zuordnung von $\nu(\text{CrO})$ im Cr(acac)₃²⁵³ erwies sich als unrichtig.

Die Ermittlung von ⁵⁸Ni/⁶²Ni-Isotopendaten ermöglichte eine eindeutige Zuordnung des Schwingungsspektrums von [Ni(CS₃)₂]²⁻ (Lit. 225) sowie die Zuordnung der NiS- und NiSe-Valenzschwingungsfrequenzen des Diphenylthioselenophosphinato-Komplexes Ni(dpstp)₂ (Lit. 245).

I. SPEZIELLE SCHWINGUNGSSPEKTROSKOPISCHE METHODEN (SPECIAL METHODS IN VIBRATIONAL SPECTROSCOPY)

(i) IR-Intensitäten (IR intensities)

Müller und Schulze²⁵⁴ haben nach der Methode von Wilson und Wells²⁵⁵ die absoluten Intensitäten der IR-Schwingungsfrequenzen von OsO₄ (ν_3, ν_4), MoS₄²⁻, WS₄²⁻ (ν_3), angenähert auch die von CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ und ReO₄⁻ (ν_3) ermittelt sowie zum Teil die Ableitungen der Bindungsdipolmomente nach den Normalkoordinaten gemäss

$$A_i = \frac{N\pi}{c^2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q} \right)^2 \quad (6)$$

bestimmt²⁵⁶. Die Bindungsdipolmomente μ_0 sowie ihre Ableitungen ($\partial \mu / \partial r$), die sich nach

$$\frac{\partial \mu}{\partial r} = \frac{3^{1/2}}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial R_3} \right) \quad (7)$$

und

$$\mu_0 = \frac{r_0 3^{1/2}}{2} \left(\frac{\partial \mu}{\partial R_4} \right) \quad (8)$$

mit

$$\frac{\partial \mu}{\partial R_k} = L_{3k}^{-1} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_3} \right) + L_{4k}^{-1} \left(\frac{\partial \mu}{\partial Q_4} \right) \quad (k = 3, 4) \quad (9)$$

ermitteln lassen (R_k : Symmetriekoordinaten), wurden mit verschiedenen Näherungskraftfeldern (L -Matrix-³³, PED-²⁵⁷, Fadini-^{258,259} Methode) berechnet. Wegen der Vorzeichenunterbestimmtheit von $(\partial\mu/\partial Q)$ wurden vier verschiedene Lösungen erhalten, von denen sich jeweils zwei nur durch das Vorzeichen unterscheiden. Obwohl es schwierig ist, zwischen den verschiedenen Ergebnissen für die $(\partial\mu/\partial r)$ und die μ_0 -Werte bei einer Spezies zu unterscheiden und obwohl die Genauigkeit wegen der verwendeten Näherungen nicht gross ist, zeigte sich, dass die abgeschätzten Werte für $(\partial\mu/\partial r)$ und μ_0 bzw. die IR-Intensität von ν_3 [A_3] in den Reihen:

- (a) CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}
- (b) WO_4^{2-} , ReO_4^- , OsO_4
- (c) MoS_4^{2-} , WS_4^{2-}

folgenden Gang ergeben: In der Reihe (b) nehmen μ_0 und A_3 ab, in den Reihen (a), (c) ergibt sich eine Zunahme der Bindungsmomente. Die Abnahme von μ_0 in (b) ist im wesentlichen auf die Abnahme der negativen Ladung der Ionen sowie auf die Zunahme der $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindung von WO_4^{2-} nach OsO_4 zurückzuführen. Beide Effekte vermindern die partielle negative Ladung an den Sauerstoffatomen; die Differenz der Elektronegativitäten $x_{\text{O}} - x_{\text{M}}$ nimmt ab. Die Tatsache, dass $x_{\text{O}} - x_{\text{M}}$ bzw. $x_{\text{S}} - x_{\text{M}}$ in den Reihen (a) und (c) zunimmt, erklärt den Anstieg der Bindungsmomente von CrO_4^{2-} nach WO_4^{2-} bzw. von MoS_4^{2-} nach WS_4^{2-} . Der $(p \rightarrow d)\pi$ -Bindungseffekt, der das Gegenteil bewirken sollte, ist geringer. Tabelle 24 zeigt die absoluten IR-Intensitäten von ν_3 , ν_4 für OsO_4 , von ν_3 für MoS_4^{2-} und WS_4^{2-} sowie berechnete Bindungsdipolmomente und ihre Ableitungen für OsO_4 .

(ii) Raman-Intensitäten (Raman intensities)

Die Bestimmung der Ableitungen von Bindungspolarisierbarkeiten nach

TABELLE 24

Absolute IR-Intensitäten A_i von ν_3 , ν_4 für OsO_4 , von ν_3 für MoS_4^{2-} und WS_4^{2-} sowie berechnete^a Bindungsmomente μ_0 und ihre Ableitungen $(\partial\mu/\partial r)$ für OsO_4 (Lit. 254)

(Absolute infrared intensities of ν_3 , ν_4 for OsO_4 , of ν_3 for MoS_4^{2-} and WS_4^{2-} ; (calculated) bonding moments μ_0 and their derivatives $(\partial\mu/\partial r)$ for OsO_4)

	A_3 (I.E.)	A_4 (I.E.)	$(\partial\mu/\partial r)$ (D/Å)		μ_0 (D)
			1. Lösung	2. Lösung	
OsO_4	3.17	0.12	± 6.9	± 6.6	± 1.6
MoS_4^{2-}	10.37	—	—	—	—
WS_4^{2-}	14.53	—	—	—	—

^a Kraftkonstanten berechnet mit der L-Matrix-Näherungsmethode³³.

Normalkoordinaten ($\partial \bar{\alpha} / \partial Q_R$) aus relativen Raman-Intensitäten kann zur Ermittlung weiterer Bindungseigenschaften herangezogen werden. Yoshino und Bernstein²⁶⁰ haben gezeigt, dass bei Kohlenwasserstoffgasen die Ableitungen von $\bar{\alpha}$ nach den Bindungslängen r_{AB} ($\bar{\alpha}'_{AB}$) direkt proportional zu den Bindungsgraden sind.

Schulze und Müller²⁶¹ haben für VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , ReO_4^- , OsO_4 und WS_4^{2-} die relativen Raman-Intensitäten von $\nu_1(A_1)$ bestimmt und nach dem δ -Funktion-Potentialmodell von Long und Plane²⁶² Bindungsgrade abgeschätzt. Tabelle 25 enthält die Wellenzahlen der $\nu_1(A_1)$ -Linien, die ν_1 -Raman-Intensitäten einmolarer Lösungen der o.a. Spezies (bezogen auf $I(\nu_1(CCl_4)) = 1$), die Ableitungen der Bindungspolarisierbarkeiten nach den Bindungslängen, die mit den Elektronegativitätswerten von Jørgensen²⁶³ berechneten Bindungsgrade, die Bindungsgrade nach Siebert⁵ sowie die Bindungslängen r_{XY} . Um Störungen durch Resonanz-Raman- oder Präresonanz-Raman-Effekte auszuschliessen, wurden die Raman-Intensitäten bei drei verschiedenen Erregerlinien gemessen und $\bar{\alpha}'_{XY}$ nach Clark und Willis²⁶⁴ extrapoliert. Nur bei den farbigen Ionen CrO_4^{2-} und WS_4^{2-} konnte ein wesentlicher Beitrag des Resonanz-Raman-Effektes zur Raman-Intensität festgestellt werden.

Aus Tabelle 25 geht hervor, dass die $\bar{\alpha}'_{XY}$ -Werte in isoelektronischen Reihen (z.B. WO_4^{2-} , ReO_4^- , OsO_4) mit schwerer werdendem Zentralatom grösser werden. Bindungsgrade nach Siebert⁵ und Valenzkraftkonstanten (Abschnitt J) nehmen in derselben Richtung zu. Bei Vertikalreihen (z.B. CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-}) nehmen die Raman-Intensitäten mit schwerer werdendem Zentralatom ab, obwohl Bindungsgrade und Valenzkraftkonstanten ansteigen. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die aus Raman-Intensitäten ermittelten Bindungsgrade nur qualitative Bedeutung haben. Die Ergebnisse zeigen allerdings deutlich, dass bei allen untersuchten Spezies π -Bindungsanteile vorliegen.

Auf die relativen Raman-Intensitäten der $\nu_2(E)$ - und $\nu_4(F_2)$ -Linien wurde bereits im Abschnitt B(i) eingegangen.

(iii) Resonanz-Raman-Effekt (RRE) (Resonance Raman Effect)

Resonanz-Raman-Effekt (RRE) kann beobachtet werden, wenn Anregung mit Licht einer Frequenz erfolgt, die innerhalb der Kontur einer Absorptionsbande des streuenden Moleküls liegt. Während bei Molekülen in der Gasphase eine Anregung dieser Art gewöhnlich Fluoreszenz erzeugt, ist die Fluoreszenz bei Lösungen, Flüssigkeiten und Festkörpern meist unterdrückt. Der Prä-Resonanz-Raman-Effekt (PRRE) wird beobachtet, wenn sich die Erregerfrequenz in der Nähe, aber nicht innerhalb der Kontur einer Absorptionsbande befindet.

RR-Spektren wurden von MnO_4^- (Lit. 267–269), CrO_4^{2-} (Lit. 269), MoS_4^{2-} (Lit. 270, 271), VS_4^{3-} (Lit. 272), WSe_4^{2-} (Lit. 273) und $MoOS_3^-$ (Lit. 274) ermittelt, von CrO_4^{2-} (Lit. 269) auch PRR-Spektren. Bei MnO_4^- liegen die 8 sichtbaren Ar^+ -Laser-Linien auf der kurzwelligen Seite der ersten Absorptionsbande. Mit allen Linien wird der RRE beobachtet. Bei Anregung mit 4880 Å konnten sieben Obertöne von $\nu_1(A_1)$ mit schwach abfallender Intensität er-

TABELLE 25

Wellenzahlen der $\nu_1(A_1)$ -Linien, relative Raman-Intensitäten I (bezogen auf $\nu_1(\text{CCl}_4)$), Ableitungen von Bindungspolarisierbarkeiten $\bar{\alpha}$ nach Bindungslängen r_{xy} ($\bar{\alpha}_{xy}$), Bindungsgrade N und Bindungslängen²⁶¹

(Wavenumbers for $\nu_1(A_1)$ lines relative raman-intensities I (with respect to $\nu_1(\text{CCl}_4)$), bond polarizability derivatives $\bar{\alpha}_{xy}$, bond orders N and bond lengths)

	$\nu_1(A_1)$ (cm^{-1})	r	$\bar{\alpha}_{xy}^b$ (\AA^2)	N		r_{xy} (\AA)
				aus Raman- Intensitäten ^c	nach Siebert ⁵	
VO_4^{3-}	824	1.74 ± 0.05	2.67 ± 0.07	2.1	1.3	1.71 (Lit. 265)
CrO_4^{2-}	847	1.89^a	2.80 ± 0.30	2.2	1.5	1.66 (Lit. 265)
MoO_4^{2-}	897	1.38 ± 0.05	2.51 ± 0.09	2.4	1.8	1.77 (Lit. 265)
WO_4^{2-}	931	1.11 ± 0.05	2.31 ± 0.10	2.7	1.9	1.79 (Lit. 265)
ReO_4^-	972	1.24 ± 0.05	2.51 ± 0.10	2.6	2.2	1.76 (Lit. 265)
OsO_4	965	1.30 ± 0.03	2.55 ± 0.06	2.2	2.2	1.75 (Lit. 265)
WS_4^{2-}	459	2.48^a	3.15 ± 0.40	1.3	1.8	2.17 (Lit. 266)

^a aus extrapolierten Werten für $\bar{\alpha}'$ berechnet (siehe Text).

^b mit $\bar{\alpha}'_{\text{CCl}} = 2.04 \text{ \AA}^2$ für CCl_4 .

^c mit Elektronegativitäten von Jørgensen²⁶³.

mittelt werden. Die Halbwertsbreiten der Obertöne nehmen mit zunehmender Schwingungsquantenzahl n zu. Für die relativen Intensitäten fanden Kiefer und Bernstein²⁶⁹ folgende empirische Beziehung

$$I_{\text{rel}}(n\nu_1) \approx c\nu^4 \frac{\epsilon_0}{n},$$

wobei ϵ_0 der Extinktionskoeffizient ist. Im RR-Spektrum wurde auch eine Progression von $n\nu_1 + \nu_3$ ($n = 2, 3, 4, 5$) beobachtet.

Lediglich die beiden Ar^+ -UV-Linien liegen in der Nähe des Maximums der ersten Absorptionsbande von CrO_4^{2-} , die sichtbaren Linien befinden sich am langwelligen Ende des Absorptionspeaks. Bei Anregung mit der 3638 Å-UV-Linie wurden im RR-Spektrum von CrO_4^{2-} in wässriger Lösung vier Obertöne, von festem K_2CrO_4 neun Obertöne von $\nu_1(A_1)$ beobachtet. Die Intensität von $\nu_1(A_1)$ ist im RR-Fall (3638 Å) um den Faktor 60 grösser als die von ν_1 im PRR-Fall (5145 Å). $I(2\nu_1)/I(\nu_1)$ steigt von 1/40 (5145 Å) bis auf 2/3 (3638 Å) an. Im PRR-Spektrum von CrO_4^{2-} ist nur ein Oberton von ν_1 zu beobachten. Bei RRE und PRRE scheint nur die Intensität von totalsymmetrischen Schwingungsfrequenzen zuzunehmen^{269,275}, die von nichttotalsymmetrischen abzunehmen.

Bei Anregung mit sichtbaren Ar^+ -Laser-Linien wird auch bei MoS_4^{2-} RRE beobachtet^{270,271}. Mit 5145 Å als Erregerlinie wurde ein Oberton ermittelt, mit 4880 Å zwei, mit 4727 Å drei, mit 4658 Å vier und mit 4579 Å fünf Obertöne (Abb. 3).

Aus den ermittelten Obertönen von $\nu_1(A_1)$ bei MnO_4^- , CrO_4^{2-} , MoS_4^{2-} und WSe_4^{2-} lässt sich die Anharmonizitätskonstante X_{11} ermitteln (in cm^{-1})

	X_{11}	$\nu_1(A_1)$	Lit.
MnO_4^- (wässrige Lösung)	1.0 ± 0.2	837.5	269
MnO_4^- (fest)	1.1 ± 0.2	842.5	269
CrO_4^{2-} (fest)	0.71 ± 0.1	853	269
MoS_4^{2-} (wässrige Lösung)	0 ± 0.5	454	276
WSe_4^{2-} (wässrige Lösung)	0 ± 0.5	281	273

(zur Anharmonizitätskorrektur von ν_1 vgl. den Abschnitt I (vii)).

(iv) Bandenkonturen und Coriolis-Kopplungskonstanten (Band contours and coriolis coupling constants)

Coriolis-Kopplungskonstanten für Kugelkreisel lassen sich nach Edgell und Moynihan²⁷⁷ aus IR-Bandenkonturen wie folgt ermitteln

$$\Delta\nu_{\text{PR}} = 4(BkT/hc)^{\frac{1}{2}}(1-\zeta_i) \quad (10)$$

wobei $\Delta\nu_{\text{PR}}$ den Abstand zwischen dem P- und dem R-Zweig bedeutet, B ist die Rotationskonstante, ζ die Coriolis-Kopplungskonstante erster Ordnung.

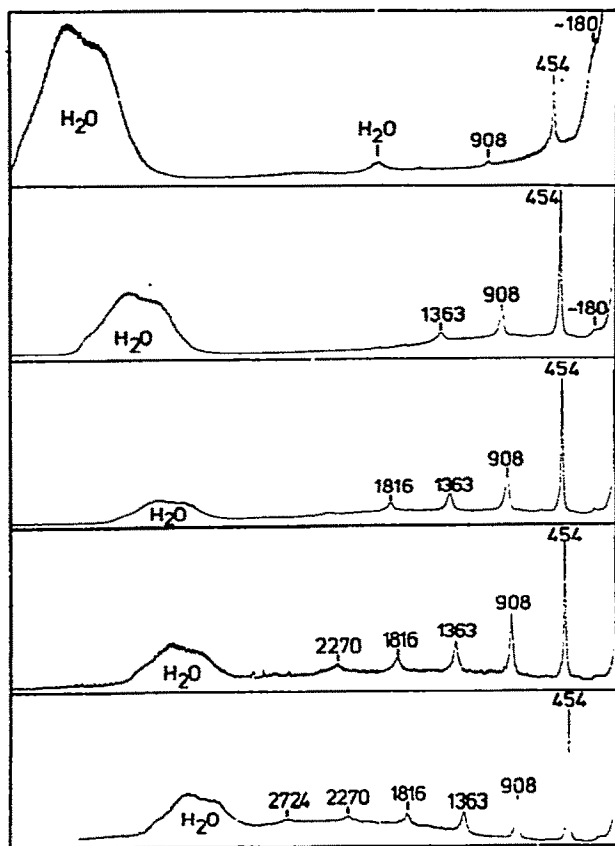


Abb. 3. Resonanz-Raman-Spektrum von MoS_4^{2-} in wässriger Lösung (10^{-3} M) mit Ar^+ -Erregerlinien (von oben nach unten): 5145 Å, 4880 Å, 4727 Å, 4658 Å und 4579 Å. (Die Skala ist wellenlängenlinear.).

(ζ -Werte aus Raman-Bandenkonturen können nach Masri und Fletcher²⁷⁸ bestimmt werden.) Für Ru^{16}O_4 , Ru^{18}O_4 (Lit. 17, 279, 280) und Os^{16}O_4 , Os^{18}O_4 (Lit. 13, 281–283) wurden ζ -Werte aus IR- und Raman-Bandenkonturen angegeben. Es wurde gezeigt, dass sich mit Hilfe der Störungstheorie Coriolis-Kopplungskonstanten in isotopensubstituierten Molekülen berechnen lassen^{195b}.

Tabelle 26 enthält die zuverlässigsten Coriolis-Kopplungskonstanten. Während ζ_3 und ζ_4 für RuO_4 die Summenregel

$$\zeta_3 + \zeta_4 = 1/2$$

gut erfüllen, ist das für OsO_4 nicht der Fall. McDowell und Goldblatt¹³ weisen darauf hin, dass die Struktur von $\nu_4(F_2)$ für OsO_4 wahrscheinlich durch $(E \times F_2)$ -Coriolis-Resonanz gestört ist.

TABELLE 26

Coriolis-Kopplungskonstanten aus IR-Bandenkonturen

(Coriolis-coupling constants from infrared band contours)

	$\zeta_3(F_2)$	$\zeta_4(F_2)$	Lit.	
Ru^{16}O_4	0.18 ± 0.05	0.31 ± 0.03	17, 280	
Ru^{18}O_4	0.21 ± 0.05	0.30 ± 0.03	17, 280	
Os^{16}O_4	$0.09_3 \pm 0.02_5$	$(0.64)^b$	13	
Os^{18}O_4	$0.11_9 \pm 0.02_5$	—	13	
	$\zeta_4(E)$	$\zeta_5(E)$	$\zeta_6(E)$	
OVF_3	0.61 ± 0.10^a	-0.50 ± 0.10	0.40 ± 0.10	284
FMnO_3	0.10	-0.03^a	0.37	57

^a mit Hilfe der Summenregel berechnet.^b siehe Text.

Auch für die symmetrischen Kreisel OVF_3 (Lit. 284) und FMnO_3 (Lit. 57) sind Coriolis-Kopplungskonstanten aus Bandenkonturen ermittelt worden (Tabelle 26) (zur Methode vgl. Lit. 284, 285). Bei allen symmetrischen Kreiseln des o.a. Typs scheint folgende Vorzeichenregel zu gelten (vgl. Lit. 286): ζ_4 und ζ_6 positiv, ζ_5 negativ (Reihenfolge der Frequenzen: $\nu_4(E) = \nu_{as}(XY)$, $\nu_5(E) = \delta_{as}(YXY)$, $\nu_6(E) = \rho_r(XY_3)$). Kürzlich ermittelten Beattie et al.¹⁴⁵ die Coriolis-Kopplungskonstanten für OWF_4 ($\zeta_7 = 0.18 \pm 0.06$, $\zeta_8 = 0.60 \pm 0.03$, $\zeta_9 = -0.15 \pm 0.10$). Auf die Bedeutung von Coriolis-Kopplungskonstanten zur Berechnung von exakten Kraftkonstanten soll im Abschnitt J (i) eingegangen werden.

(v) *Schwingungsfrequenzen zweiatomiger Moleküle in verschiedenen Elektronenzuständen (Matrix-Spektren siehe Abschnitt I (vi)) (Vibrational frequencies of diatomic molecules in different electronic states)*

Schwingungsfrequenzen von zweiatomigen Molekülen in verschiedenen Elektronenzuständen sind seit langem bekannt. In Tabelle 27 sind die in Lit. 287 und 288 referierten Frequenzen (ω_e , $\omega_e x_e$) sowie die Gleichgewichtsabstände r_e zweiatomiger Übergangsmetall—Chalkogenide aufgeführt. In einigen Fällen sind die angegebenen Termsymbole oder die aus der Schwingungsfeinstruktur von Elektronenabsorptionsbanden ermittelten Frequenzen nicht gesichert. (Im Buch von Gaydon²⁸⁹ sind für zweiatomige Moleküle Dissoziationsenergien aus spektroskopischen Daten aufgeführt.)

TABELLE 27

Schwingungsfrequenzen (ω_e , $\omega_e x_e$) und Gleichgewichtsabstände (r_e) zweiatomiger Übergangsmetall—Chalkogenide in verschiedenen Elektronenniveaus^{287,288}

(Vibrational frequencies (ω_e , $\omega_e x_e$) and equilibrium distances (r_e) of divalent transition metal chalcogenides in different electronic levels)

Molekül	Termsymbol	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	r_e (Å)
Cu ¹⁶ O	X[(² Σ ⁺)] ^a	628	3	—
Ag ¹⁶ O	X(² Σ ⁻)	493.2	4.10	1.998
	B(² Π)	534.7	6.10	
⁴⁵ Sc ¹⁶ O	X(² Σ)	971.55	3.95	1.668
	A(² Π)	874.8	4.99	
	B(² Σ)	825.0	4.5	
⁸⁹ Y ¹⁶ O	X(² Σ)	852.5	2.45	1.790
	A(² Π)	812.7	2.80	
	B(² Σ)	808.9	2.96	
¹³⁹ La ¹⁶ O	B(² Σ)	765.03	7.75	1.826
	X(² Σ)	811.6	2.23	
	A(² Π)	756.5	2.18	
	B(² Σ)	754.2	2.07	
	C(² Π)	732.9	1.84	
	C(² Π)	788.2	2.52	
(48)Ti ¹⁶ O	X(² Σ)	782.7	2.39	1.620
	[X] ^a (³ Π _r)	1008.4	4.61	
	B(³ Σ)	866.3	3.83	
	C(³ Π _r)	837.86	4.54 ₆	
⁹⁰ Zr ¹⁶ O	X(¹ Σ ⁺)	937.2	3.35	1.728
	A[(³ Σ)] ^a	853.9	3.14	
	B	845.4	3.63	
	C[(³ Π)] ^a	820.6	3.31	
VO	X(² Δ)	1011.56	4.97	1.589
	A[(² Δ)] ^a	863.5	5.4	
Cr ¹⁶ O	[X] ^a	898.8	6.5	1.627
	A	750.7	8.9	
MoO		950		(1.73) ^a
WO	[X(³ Σ ⁻)] ^a	1060		(1.70) ^a
⁵⁵ Mn ¹⁶ O	[X] ^a	840.7	4.89	
	A	792.0	18.30	
Fe ¹⁶ O	X	880	5	
RuO	X(³ Σ ⁺)	880.8	13.1	1.70

^a nicht gesichert.

TABELLE 28

Schwingungsfrequenzen von zweiatomigen Übergangsmetalloxiden aus Matrix-Spektren
(in cm^{-1})

(Vibrational frequencies of binuclear transition metal oxides from matrix spectra)

Molekül	Termsymbol	ω_e	T(°K) (Matrix)	Lit.
CuO	X($^2\Pi$)	665	4 (Ar, Kr)	291
	A($^2\Pi$)	605		
	B($^2\Sigma$)	624		
ScO	X($^2\Sigma$)	963	4; 33 (Ne, Ar)	292
	A($^2\Pi_{1/2}$)	847		
	A($^2\Pi_{3/2}$)	840		
	B($^2\Sigma$)	822		
YO	X	853	4; 20 (Ne, Ar)	292
	A($^2\Pi_{3/2}$)	812		
	B($^2\Sigma$)	772		
LaO	X($^2\Sigma$)	810	4 (Ne, Ar)	292
	A($^2\Pi_{3/2}$)	752		
	B($^2\Sigma$)	720		
TiO	X($^3\Delta_1$)	1005	4; 20 (Ne, Ar)	293
	A($^3\Phi_2$)	855		
	λ' ($^3\Pi_0$)	863		
	a=c($^3\Delta_1$)	830		
ZrO	X($^1\Sigma$)	975	4; 20 (Ne, Ar)	293, 294
	X($^3\Delta_1$)	935		
		886		
	System 2	854		
		872		
	System 2	836		
	b($^1\Sigma^+$)	807		
HfO	X($^1\Sigma^+$)	974	4 (Ne, Ar)	293
	x'($^3\Delta$)	929		
	B	906		
	D _{D'}	862		
	E($^1\Pi$)	874		
	F($^1\Sigma^+$)	838		
	G	861		
TaO	X = a($^2\Delta_{3/2}$)	1020	4, 20 (Ne, Ar)	295
	B	931		
	C	941		
	E	925		
	F	922		
	H	910		
	I	944		
	K	895		
	L=b($^2\Pi_{1/2}$)	887		
	M=d($^2\Phi_{5/2}$)	889		
	P=c($^2\Delta_{3/2}$)	899		

TABELLE 28 (Fortsetzung)

Molekül	Termsymbol	ω_e	T(°K) (Matrix)	Lit.
WO		1064	4, 20 (Ne, Ar)	184
	X($^3\Sigma^-$)	1055		
		1046		
	A	948		
	B	883		
	C	874		
	D	927		
	E	896		
	F	886		
	G	893		

(vi) Matrix-Spektren (Matrix isolation spectra)

Matrix-Isolationsspektren zwei- und dreiatomiger Übergangsmetalloxide sind in den Tabellen 28 und 29 angegeben. Auch hier sind die ω_e -Werte in verschiedenen elektronisch angeregten Zuständen aufgeführt. Von Matrix-Spektren mehratomiger Übergangsmetall-Chalkogen-Verbindungen wurden bereits die von ClReO₃⁶⁶, OMoF₄¹⁴⁵, OWF₄¹⁴⁵ und OReF₄¹⁴⁶ erwähnt; Angaben über Spektren von WO₃ und höhere Wolfram-Oxide finden sich in Lit. 184, 290, 297.

(vii) Anharmonizitätskorrekturen (Anharmonicity corrections)

Bei Kenntnis aller Ober- und Kombinationstöne lassen sich gemessene Schwingungsfrequenzen gemäss

$$\nu_i = \omega_i + (d_i + 1) X_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} X_{ij} d_j \quad (11)$$

auf Anharmonizität korrigieren²⁸⁷. (Die Symbole haben die übliche Bedeutung.) Vollständige Daten sind jedoch nur bei wenigen hochsymmetrischen gasförmigen Molekülen experimentell ermittelt worden. In allen anderen Fällen ist man auf Näherungen angewiesen. Dennison²⁹⁸ hat eine Methode angegeben, mit der man in bestimmten Fällen ohne Kenntnis von Ober- und Kombinationstönen aber mit Kenntnis von Isotopendaten Schwingungsfrequenzen näherungsweise auf Anharmonizität korrigieren kann. Drückt man die Beziehung zwischen harmonischer (ω_i) und anharmonischer (ν_i) Schwingungsfrequenz wie folgt aus

$$\omega_i = \nu_i (1 + \alpha_i) \quad (12)$$

($\nu_i \alpha_i$: Anharmonizitätskorrektur) und entsprechend für das isotopensubstituierte Molekül (ν_i^* , ω_i^*)

TABELLE 29

Schwingungsfrequenzen von dreiatomigen Übergangsmetalloxiden aus Matrix-Spektren (in cm^{-1})

(Vibrational frequencies of triatomic transition metal oxides from matrix spectra)

Molekül	Termsymbol	ν_1 (cm^{-1})	ν_2	ν_3	T(K) (Matrix)	Lit.
TiO ₂				940	4, 20 (Ne, Ar)	293
ZrO ₂		884	(137) ^a	818		296
TaO ₂	X(² B ₁)	(971) ^a		(912) ^a	4.2; 20 (Ne, Ar)	294
	A(² A)	937	285			
	B(² A)		281			
WO ₂	X(³ A ₁)	992		928	4.2; 20 (Ne, Ar)	184, 297
	A(³ B ₁)	972	300			
	B(³ B ₂)		287			

^a nicht gesichert.

$$\omega_i^* = \nu_i^* (1 + \alpha_i^*), \quad (13)$$

dann folgt mit

$$\alpha_i^* / \alpha_i = \omega_i^* / \omega_i \approx \nu_i^* / \nu_i \quad (14)$$

die Beziehung

$$\omega_i^* \approx \nu_i^* (1 + \alpha_i \nu_i^* / \nu_i). \quad (15)$$

Bei eindimensionalen Rassen lassen sich mit

$$\omega_i^* / \omega_i = (G_{ii}^* / G_{ii})^{1/2} = \Pi \quad (16)$$

(Teller—Redlich-Produktregel)

 α_i und somit ω_i und ω_i^* berechnen, wenn $G_{ii}^* \neq G_{ii}$ gilt.

Für zweidimensionale Rassen ergibt sich

$$\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1^* \omega_2^*} = \Pi = \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1^* \nu_2^*} \frac{(1 + \alpha_1)(1 + \alpha_2)}{(1 + \alpha_1 \nu_1^* / \nu_1)(1 + \alpha_2 \nu_2^* / \nu_2)}. \quad (17)$$

Die Anharmonizitätskonstanten α_1 und α_2 können ohne Zusatzinformationen aus Ober- und Kombinationstönen bzw. ohne weitere Näherungen nicht unabhängig voneinander bestimmt werden.

Bei kleinen Isotopenverschiebungen (Metallisotopensubstitution) ist die Näherung $\alpha_2 \approx \alpha_2^* (\nu_2 < \nu_1)$ gut erfüllt, und man erhält

$$\frac{\omega_1 \omega_2}{\omega_1^* \omega_2^*} = \Pi = \frac{\nu_1 \nu_2 (1 + \alpha_1)}{\nu_1^* \nu_2^* (1 + \alpha_1 \nu_1^* / \nu_1)}, \quad (18)$$

Bei Chalkogenisotopensubstitution kann man näherungsweise

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \approx \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

setzen.

Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass eine Korrektur nach Dennison nur möglich ist, wenn die Schwingungsfrequenzen mit grosser Genauigkeit bestimmt werden können (vgl. Lit. 17). Dies ist für die Tetrachalkogenometallate CrO_4^{2-} , WO_4^{2-} , MnO_4^- und ReO_4^- mit $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Daten (vgl. Tabelle 22) nicht der Fall (Messfehler in $\Delta\nu$: $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$). Bei den genannten Ionen lässt sich lediglich die Grössenordnung von $\nu_1\alpha_1$ angeben (10 cm^{-1}).

McDowell und Goldblatt¹³ sowie McDowell et al.¹⁷ haben die Schwingungsfrequenzen von OsO_4 bzw. RuO_4 wie folgt auf Anharmonizität korrigiert: $\nu_1(A_1)$ und $\nu_2(E)$ nach Gleichung (12), (15) und (16) mit $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopendaten, $\nu_3(F_2)$ und $\nu_4(F_2)$ mit Hilfe von Ober- und Kombinationstönen, "hot bands" sowie der Dennison-Regel (Gleichung (17)). Folgende Anharmonizitätskonstanten wurden ermittelt (in cm^{-1})

	RuO_4 (Lit. 17)	OsO_4 (Lit. 13)
X_{13}	-6.4 ± 0.4	-2.0
X_{23}	-6 ± 2	≈ 0
X_{33}	-0.9 ± 0.5	-3.3
X_{34}	-1.2 ± 0.1	-1.5

Mit der Dennison-Regel ergibt sich die Anharmonizitätskorrektur $\nu_1\alpha_1$ für OsO_4 zu 8.85 cm^{-1} und für RuO_4 zu 6.46 cm^{-1} .

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die von Kiefer und Bernstein²⁶⁹ vorgenommene Anharmonizitätskorrektur von $\nu_1(A_1)$ für MnO_4^- und CrO_4^{2-} mit X_{11} allein nicht zulässig ist, da die Anharmonizitätskonstanten X_{12} , X_{13} und X_{14} , die zur Ermittlung von $\omega_1(A_1)$ ebenfalls erforderlich sind, nicht vernachlässigt werden dürfen (vgl. die Zahlenwerte von X_{13} für RuO_4 und OsO_4).

J. KRAFTKONSTANTEN UND BINDUNGSVERHÄLTNISSE (FORCE CONSTANTS AND CHEMICAL BONDING)

(i) Kraftkonstanten (Force constants)

(a) Exakte Kraftkonstanten

Die Berechnung von exakten Kraftkonstanten hochsymmetrischer gasförmiger Moleküle bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten, da neben den Schwingungsfrequenzen genügend zuverlässige Zusatzdaten wie Isotopenverschiebungen, Coriolis-Kopplungskonstanten, Zentrifugal-Dehnungskonstanten etc. zur Verfügung stehen. Bei hochsymmetrischen Ionen ist dies

TABELLE 30

Exakte Kraftkonstanten von tetraedrischen Chalkogenometallaten und Metalloxiden des Typs XY_4^{n-} (in mydn/Å)

(Exact force constants from tetrahedral chalcogen metal anions and metal oxides of the type XY_4^{n-})

	Zusatzdaten	$F_{33}(F_2)$	$F_{34}(F_2)$	$F_{44}(F_2)$	Lit.
CrO_4^{2-}	$\Delta\nu_3(^{50}Cr/^{53}Cr)$ (Cs_2SO_4 -Wirtsgitter)	5.23 ± 0.17	0.08 ± 0.12	0.43 ± 0.02	248
MoO_4^{2-}	$\Delta\nu_3(^{92}Mo/^{100}Mo)$	5.14 ± 0.21	-0.22 ± 0.21	0.38 ± 0.03	249, 250
	$\Delta\nu_3(^{92}Mo/^{100}Mo)$ (Cs_2SO_4 -Wirtsgitter) ^a	5.28 ± 0.12	-0.08 ± 0.13	0.36 ± 0.01	248
MoS_4^{2-}	$\Delta\nu_3(^{92}Mo/^{100}Mo)$	2.84 ± 0.12	-0.01 ± 0.07	0.203 ± 0.011	249, 250
RuO_4	ξ_3, ν_i	6.62 ± 0.09	0.12 ± 0.12	0.378 ± 0.003	280, vgl. 279, 300
RuO_4	$\Delta\omega_3(^{16}O/^{18}O, ^{96}Ru/^{102}Ru);$ $\Delta\omega_4(^{16}O/^{18}O); \xi_3, \xi_4$ ($Ru^{16}O_4$); ξ_3, ξ_4 ($Ru^{18}O_4$); $u(RuO), u(O \cdots O)$	6.82 ± 0.05	0.07 ± 0.04	0.410 ± 0.015	17
OsO_4	ξ_3, ξ_4, ν_i	7.80 ± 0.05	-0.05 ± 0.10	0.425 ± 0.005	281
	$u(OsO), u(O \cdots O), \nu_i$	7.21 ± 0.51	$0.67 \begin{cases} + 0.43 \\ - 0.60 \end{cases}$	0.56 ± 0.12	301
	$\xi_3(Os^{16}O_4), \xi_3(Os^{18}O_4),$ $\Delta\nu_3(^{16}O/^{18}O)$	8.01 ± 0.08	-0.012 ± 0.08	0.454 ± 0.018	302
	$\xi_3(Os^{16}O_4), \xi_3(Os^{18}O_4),$ $\Delta\omega_3(^{16}O/^{18}O)$	8.11 ± 0.08	0.10 ± 0.10	0.47 ± 0.01	13

nicht der Fall. Hier können neben den Frequenzen nur relative Raman-Intensitäten und Isotopenverschiebungen der Schwingungsfrequenzen ermittelt werden. Auf die Problematik der Verwendung von relativen Raman-Intensitäten als Zusatzdaten ist bereits in früheren Arbeiten hingewiesen worden^{29a,b}. Bei zahlreichen tetraedrischen Oxoanionen wie VO_4^{3-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} und ReO_4^- können die relativen Raman-Intensitäten von $\nu_2(E)$ und $\nu_4(F_2)$ wegen zufälliger Entartung der Frequenzen nicht gemessen werden³⁰. Hieraus folgt, dass in vielen Fällen nur die Messung der Isotopenverschiebung von Normalschwingungen zusätzliche Informationen zur Bestimmung des Kraftfeldes liefert. Es stehen drei Methoden zur Auswahl: (1) Messung der Spektren an Verbindungen in wässriger Lösung; (2) Messung der Spektren an Festkörpern; (3) Messung der Spektren an Festkörpern im Wirtsgitter. Es ist zu bemerken, dass bei der zuerst genannten Methode die Banden wegen der Wechselwirkung zwischen Ion und Lösungsmittel relativ breit auftreten und die Isotopenverschiebung nur recht ungenau bestimmt werden kann. Ähnliches gilt für Methode 2, wobei infolge des Kristalleffektes noch zusätzlich Aufspaltung von Banden auftreten kann.

Tabelle 30 enthält die mit Hilfe verschiedener Zusatzdaten ermittelten exakten Kraftkonstanten von CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , MoS_4^{2-} , RuO_4 und OsO_4 . Mit $\Delta\nu_3$ ($^{50}\text{Cr}/^{53}\text{Cr}$) (Wirtsgittermethode) liess sich das Kraftfeld von CrO_4^{2-} relativ genau festlegen. Bei MoO_4^{2-} ist $\Delta\nu_3$ ($^{92}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$) gitterabhängig (vgl. Lit. 248); die in Tabelle 30 angegebenen Werte sind nur bedingt zuverlässig. Mit $\Delta\nu_3$ ($^{92}\text{Mo}/^{100}\text{Mo}$) aus normalen Festkörperspektren konnten auch für MoS_4^{2-} Kraftkonstanten innerhalb enger Fehlergrenzen festgelegt werden.

Von den für RuO_4 zur Verfügung stehenden Zusatzdaten konnte das Kraftfeld mit $\Delta\nu_3$ ($^{96}\text{Ru}/^{102}\text{Ru}$) am effektivsten festgelegt werden¹⁷, bei OsO_4 gelang die Fixierung etwa gleichermassen gut mit $\Delta\nu_3$ ($^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$) und ζ_3 (Lit. 13). Mittlere Schwingungsamplituden erwiesen sich als zu unempfindlich zur Bestimmung von Kraftkonstanten³⁰¹.

Von anderen Übergangsmetall—Chalkogen-Verbindungen sind Kraftkonstanten aus Schwingungsfrequenzen und Zusatzdaten nur für OVF_3 ²⁸⁵ und FMnO_3 ⁵⁷ (E-Rasse) mit Hilfe von Coriolis-Kopplungskonstanten ermittelt worden. Die Zuverlässigkeit dieser Kraftkonstanten ist allerdings nicht sehr gross.

(b) Kraftkonstanten mit Näherungsmethoden

Für eine grosse Anzahl von Übergangsmetall—Chalkogen-Verbindungen wurden Kraftkonstanten mit verschiedenen Potentialfunktionen (Orbital-Valenzkraftfeld, Urey—Bradley-Kraftfeld) sowie Näherungsmethoden auf der Grundlage des allgemeinen Valenzkraftfeldes berechnet. Besonders häufig wurde über Kraftkonstanten von Tetrachalkogenoanionen und Oxiden der Übergangsmetalle berichtet (vgl. Lit. 28, 35, 36, 188, 189, 300—316 sowie den kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Ferraro et al.³¹⁷).

Kraftkonstanten von anderen Verbindungen sind meist in den Arbeiten aufgeführt, in denen über die Schwingungsspektren berichtet wird. Auf die

Aufführung der numerischen Werte wird verzichtet. Es muss darauf hingewiesen werden, dass mit Näherungsmethoden berechnete Kraftkonstanten vielfach unzuverlässig sind (vgl. Lit. 318) und dass die mit verschiedenen Potentialmodellen ermittelten Werte nicht direkt miteinander verglichen werden können (vgl. Lit. 319). Der Vergleich von Kraftkonstanten ähnlicher Moleküle lässt allerdings Aussagen über allgemeine Gesetzmässigkeiten der Bindungseigenschaften zu. Hierauf sei im nächsten Abschnitt eingegangen.

(ii) *Bindungsverhältnisse (Chemical bonding)*

Einen Aufschluss über die Stärke einer Bindung lässt z.B. die Valenzkraftkonstante zu^{28,219,320}. Aussagen über Bindungsverhältnisse sind ebenfalls aus Elektronenspektren²²⁰ bzw. Oszillatorenstärken³²¹ sowie aus MO-Rechnungen^{322,323} und relativen Raman-Intensitäten²⁶¹ zu gewinnen.

Bei Tetraoxo-, Tetrathio- und Tetraselenoverbindungen der Übergangsmetalle mit d^0 -Konfiguration des Zentralatoms nehmen die Valenzkraftkonstanten und die nach Siebert⁵ berechneten Bindungsgrade N in Reihen wie



mit steigendem Atomgewicht zu. Für isoelektronische Reihen wie



ergibt sich ebenfalls eine Zunahme von $f(\text{MX})$ und N mit abnehmender Gesamtladung des Anions²⁸ (die numerischen Werte für die Kraftkonstanten mögen Lit. 205, 324 entnommen werden). Entsprechendes gilt auch für kompliziertere homologe bzw. isoelektronische Verbindungen.

Cotton und Wing²¹⁹ haben für Molybdän-Sauerstoff-Verbindungen Beziehungen zwischen Kraftkonstanten und Bindungslängen hergestellt. Die graphische Darstellung $r_{\text{MO}} = \text{Funktion}(f_{\text{MO}})$ ergibt eine Kurve, deren Steigung mit kürzeren Bindungslängen zunimmt.

Zwischen den Valenzkraftkonstanten von Verbindungen des Typs MX_4^- ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$) und der Elektronegativität des Chalkogenatoms sowie zwischen $f(\text{MX})$ und dem längstwelligen Elektronenübergang $t_1 \rightarrow 2e$ innerhalb der Horizontal- bzw. Vertikalreihen des Periodensystems bestehen lineare Beziehungen³²⁰. Gehören die Zentralatome der betrachteten Spezies zur selben Gruppe im Periodensystem, so nimmt mit zunehmenden Valenzkraftkonstanten die $t_1 \rightarrow 2e$ -Übergangsenergie zu, während innerhalb der isoelektronischen Horizontalreihen im PSE die Übergangsenergie mit abnehmendem Wert der Kraftkonstanten zunimmt. Für isoelektronische Reihen (s.o.) ergibt sich aus qualitativen Überlegungen³²⁰ sowie aus semi-empirischen MO-Rechnungen³²⁵, dass die bindenden MO's beispielsweise von TaS_4^{3-} nach ReS_4^- zunehmend stabilisiert und damit die Metall-Chalkogen-Bindungen verstärkt werden. Betrachtet man Vertikalreihen wie

MnO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- ,

so zeigt sich, dass durch Zunahme des antibindenden Charakters der MO $2e$ in Richtung von MnO_4^- nach ReO_4^- eine Stabilisierung der π -bindenden MO $1e$ bedingt ist, was eine Zunahme von $f(\text{MO})$ zur Folge hat.

Interessant ist ein Vergleich der Valenzkraftkonstanten in Reihen mit unterschiedlichen Wertigkeiten des Zentralatoms wie

MnO_4^- , MnO_4^{2-} , MnO_4^{3-} ;

RuO_4 , RuO_4^- , RuO_4^{2-} (vgl. Lit. 305);

CrO_4^{2-} , CrO_4^{3-} (vgl. Lit. 304).

Im Einelektronen-MO-Schema sind bei den Oxoanionen, die keine d^0 -Konfiguration des Zentralatoms aufweisen, ein bzw. zwei Elektronen in der ersten antibindenden π -MO lokalisiert. Dadurch ergibt sich z.B. von MnO_4^- nach MnO_4^{3-} mit zunehmender Anzahl von Valenzelektronen im $2e$ -Niveau eine Abnahme des MnO-Bindungsgrades und damit der MnO-Valenzkraftkonstante. Zwischen Valenzkraftkonstante und formaler Oxidationszahl des Übergangsmetalls besteht ein nahezu linearer Zusammenhang³⁰⁵.

Wird bei tetraedrisch aufgebauten Chalkogenometallaten des Typs $\text{MX}_x\text{Y}_{(4-x)}$ (X, Y = O, S, Se) fortlaufend X durch Y substituiert, so ändern sich die Valenzkraftkonstanten nur wenig^{63,187,205}. Es ergibt sich jedoch folgender Gang für Valenzkraftkonstanten und Bindungsgrade

$f(\text{MO})$ bzw. N_{MO} : $\text{MO}_4^{2-} > \text{MO}_3\text{S}^{2-} > \text{MO}_2\text{S}_2^{2-} > \text{MOS}_3^{2-}$

$f(\text{MS})$ bzw. N_{MS} : $\text{MS}_4^{2-} < \text{MOS}_3^{2-} < \text{MO}_2\text{S}_2^{2-} < \text{MO}_3\text{S}^{2-}$

Eine Substitution von Sauerstoffatomen bei MO_4^{2-} durch Schwefel bewirkt ein Ansteigen des π -Bindungsanteils der MO-Bindung und somit einen höheren Bindungsgrad. Ersetzt man im MS_4^{2-} Schwefelatome durch Sauerstoff, so bewirkt das einen teilweisen Abzug der π -Elektronen aus der MS-Bindung in die MO-Bindung und somit eine Schwächung der MS-Bindung. Die geringen Unterschiede in den Bindungsgraden zeigen jedoch an, dass weitgehend mesomerer Bindungsausgleich über alle Bindungen vorliegt¹⁸⁷.

Ersetzt man in Verbindungen des Typs MO_4^{n-} ein Sauerstoffatom durch ein Halogenatom, so nimmt die Stärke der MO-Bindung zu; vor allem, weil der π -Bindungsanteil einer Metall-Halogen-Bindung geringer ist als der einer Metall-Sauerstoff-Bindung. $f(\text{MO})$ ist bei allen Spezies des Typs MO_3X^{n-} mit gleichem M und unterschiedlichen X praktisch gleich gross^{56,58,63}. Ersetzt man ein Sauerstoffatom durch Stickstoff, so gilt

$f(\text{MO}) (\text{NMO}_3^{(n+1)-}) < f(\text{MO}) (\text{MO}_4^{n-}) < f(\text{MO}) (\text{XMO}_3^{(n-1)-})$,

da N^{3-} im Gegensatz zu Halogenidionen ein starker π -Donor ist⁶³.

Vergleicht man Metall-Chalkogen-Valenzkraftkonstanten und Bindungs-

grade bei ähnlichen Verbindungen unterschiedlicher Koordinationszahl und gleichem Zentralatom (z.B. MO_2X_2 , MO_2X_4), so zeigt sich, dass die f -Werte mit steigender Koordination abnehmen.

Bei allen Übergangsmetall—Chalkogen-Verbindungen mit endständigen Chalkogenatomen liegen beträchtliche Doppelbindungsanteile der MX-Bindungen vor. Dies ergibt sich aus den hohen Werten der Valenzkraftkonstanten, den nach Siebert⁵ abgeschätzten Bindungsgraden sowie aus der Tatsache, dass die röntgenographisch ermittelten MX-Abstände kürzer sind als die Summe der Kovalenz- bzw. Ionenradien (vgl. Lit. 205). Für tetraedrische Spezies konnte dies auch aus den hohen Oszillatorenstärken bzw. Extinktionskoeffizienten in den Elektronenspektren, aus MO-Rechnungen sowie aus der Berechnung von Bindungsgraden mit Hilfe von relativen Raman-Intensitäten²⁶¹ geschlossen werden. Übergangsmetall—Chalkogen-Bindungen in Komplexen mit M—OH-, M—O—M-, M—O-Ligand-Gruppen können von "kovalent mit Doppelbindungsanteil" bis "ionisch mit kovalentem Anteil" reichen.

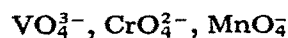
Für Sauerstoffverbindungen gilt folgende grobe Einteilung

	$f(\text{MO})$ (mdyn/Å)	Bindungsgrad N (Lit. 5)
M = O	6 — 8	~ 2
M — OH M — O — M }	3 — 4	≥ 1
M . . . {O—Ligand}	1 — 2	< 1

Als Beispiel seien die Valenzkraftkonstanten von MnWO_4 (Wolframitstruktur) angegeben³²⁶

	$r(\text{MO})$ (Å)	$f(\text{MO})$ (mdyn/Å)	N
W = O _I (terminal)	1.800	6.02	1.81
W — O _{II} (. . . Mn)	1.901	3.51	1.22
Mn — O _{II}	2.120	1.82	0.65

Durch Vergleich der Wechselwirkungskraftkonstanten A für nicht gebundene Sauerstoffatome (Orbital-Valenz-Kraftfeld) in isoelektronischen Reihen wie



wurde gezeigt³⁰⁸, dass die Abstossung zwischen nicht gebundenen O-Atomen nicht durch Dispersionskräfte allein erklärt werden kann, sondern dass zusätzlich Coulomb-Kräfte auftreten.

ANERKENNUNGEN

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, der NATO (Scientific Affairs Division, Forschungsvorhaben Nr. 534), der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung der in diesem Übersichtsartikel genannten eigenen Arbeiten. Der Gesellschaft der Freunde der Universität Dortmund danken wir für finanzielle Unterstützung dieses Übersichtsartikels.

LITERATUR

- 1 T.Y. Wu, *Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules*, J.W. Edwards, Ann Arbor, Michigan, 1946.
- 2 Landolt-Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen*, Band I, Teil 2, Springer, Berlin, 1951.
- 3 K.W.F. Kohlrausch, *Raman-Spektren*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1943.
- 4 K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 5 H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie*, Springer, Berlin, 1966.
- 6 J. Lecomte in S. Flügge (Ed.), *Handbuch der Physik*, Band 26, Springer, Berlin, 1958.
- 7 S.D. Ross, *Inorganic Infrared and Raman Spectra*, McGraw-Hill, London, 1972.
- 8 R. Fonteyne, *Natuurwetensch. Tijdschr.*, (Ghent), 20 (1938) 20.
- 9 R.H. Busey und O.L. Keller, *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 215.
- 10 H.H. Claassen und A. Zielen, *J. Chem. Phys.*, 22 (1954) 707.
- 11 L.H. Woodward und H.L. Roberts, *Trans. Faraday Soc.*, 52 (1956) 615.
- 12 A. Müller und B. Krebs, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 3.
- 13 R.S. McDowell und M. Goldblatt, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 625.
- 14 J.L. Huston und H.H. Claassen, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 5646.
- 15 W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1663.
- 16 G. Davidson, N. Logan und A. Morris, *Chem. Commun.*, (1968) 1044.
- 17 R.S. McDowell, L.B. Asprey und L.C. Hoskins, *J. Chem. Phys.*, 56 (1972) 5712.
- 18 I.W. Levin und S. Abramowitz, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 4860.
- 19 I.W. Levin, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1018.
- 20 H. Stammreich, D. Bassi und O. Sala, *Spectrochim. Acta*, 12 (1958) 403.
- 21 A. Müller, E.J. Baran und P.J. Hendra, *Spectrochim. Acta, Part A*, 25 (1969) 1654.
- 22 P.J. Hendra, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 125.
- 23 S. Pinchas, D. Samuel und E. Petreanu, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29 (1967) 335.
- 24 S. Pinchas und I. Laulicht, *Infrared Spectra of Labelled Compounds*, Academic Press, London, 1971.
- 25 C. Rocchiccioli, *C.R. Acad. Sci.*, 256 (1963) 1707.
- 26 B. Krebs und A. Müller, *Z. Chem.*, 7 (1967) 243.
- 27 A. Müller, E.J. Baran und P.J. Aymonino, *An. Asoc. Quim. Argent.*, 56 (1968) 85.
- 28 A. Müller, K.H. Schmidt, K.H. Tytko, J. Bouwma und F. Jelinek, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 381.
- 29 A. Müller, R. Ahlrichs und B. Krebs, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 719.
- 30 N. Weinstock, H. Schulze und A. Müller, *J. Chem. Phys.*, 59 (1973) 5063.
- 31 M. Wolkenstein, *C.R. Acad. Sci. URSS*, 32 (1941) 185.
- 32 D.A. Long, *Proc. Roy. Soc., Part A*, 217 (1953) 203.
- 33a A. Müller, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, 238 (1968) 116.
- 33b C.J. Peacock und A. Müller, *J. Mol. Spectrosc.*, 26 (1968) 454.
- 34 G.W. Chantry und L.A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 1110.
- 35 F. Gonzales-Vilches und W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 1416.

- 36 E.J. Baran, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 399 (1973) 57.
- 37 G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 7 (1973) 169.
- 38 W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 211.
- 39a J. Hauck, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 645.
- 39b J. Hauck, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 224.
- 39c J. Hauck, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 468.
- 39d J. Hauck und A. Fadini, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1970) 422.
- 40a J. Hauck, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 251.
- 40b M. Trömel und J. Hauck, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 110.
- 41 A.F. Corsmit, H.E. Hoefdraad und G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1972) 3401.
- 42 T. Dupuis und M. Viltange, *Mikrochim. Acta*, (1963) 232.
- 43 W.P. Griffith und T.D. Wickins, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1087.
- 44 W.P. Griffith und P.J.B. Lesniak, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1066.
- 45 R.G. Brown und S.D. Ross, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 1263.
- 46 H. Stammreich, D. Bassi, O. Sala und H. Siebert, *Spectrochim. Acta*, 13 (1958) 192.
- 47 R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 382 (1971) 163.
- 48 R.L. Carter und C.E. Bricker, *Spectrochim. Acta, Part A*, 29 (1973) 253.
- 49 J.B. Bates, L.M. Toth, A.S. Quist und G.E. Boyd, *Spectrochim. Acta, Part A*, 29 (1973) 1585.
- 50 H. Selig und S. Fried, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 7 (1971) 315.
- 51 I.R. Beattie und G.A. Ozin, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2615.
- 52 R. Mattes, F. Königer und A. Müller, *Z. Naturforsch. B*, 29 (1974) 58.
- 53 N.Ch. Panagiotopoulos und I.D. Brown, *Acta Crystallogr., Part B*, 28 (1972) 2880.
- 54 H. Stammreich, O. Sala und D. Bassi, *Spectrochim. Acta*, 19 (1963) 593.
- 55 H. Stammreich, O. Sala und K. Kawai, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 226.
- 56 A. Müller, K.H. Schmidt, E. Ahlborn und C.J.L. Lock, *Spectrochim. Acta, Part A*, 29 (1973) 1773.
- 57 M.J. Reisfeld, L.B. Asprey und N.A. Matwiyoff, *Spectrochim. Acta, Part A*, 27 (1971) 765.
- 58 P.J. Aymonino, H. Schulze und A. Müller, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1508.
- 59 A. Guest, H.E. Howard-Lock und C.J.L. Lock, *J. Mol. Spectrosc.*, 43 (1972) 273.
- 60 F.A. Miller und G.L. Carlson, *Spectrochim. Acta*, 16 (1960) 1148.
- 61 A. Müller, B. Krebs und C. Peacock, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 1662.
- 62 J.F. Ferraro, *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971.
- 63 A. Müller, B. Krebs und W. Höltje, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 2753.
- 64 R.J.H. Clark, *Spectrochim. Acta*, 21 (1965) 955.
- 65 M.W. Wolkenstein, *Struktur und physikalische Eigenschaften der Moleküle*, Teubner, Leipzig, 1960.
- 66 I.R. Beattie und A. Müller, in Vorbereitung.
- 67 I.R. Beattie, K.M.S. Livingston, D.J. Reynolds und G.A. Ozin, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1210.
- 68 A.J. Edwards und P. Taylor, *Chem. Commun.*, (1970) 1474.
- 69 H. Selig und H.H. Claassen, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 1404.
- 70 R.J.H. Clark und P.D. Mitchell, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1972) 2429.
- 71 H.J. Eichhoff und F. Weigel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 275 (1954) 267.
- 72 F.A. Miller und L.R. Cousins, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 329.
- 73 F.A. Miller und W.K. Baer, *Spectrochim. Acta*, 17 (1961) 112.
- 74 D.E. Sands, A. Zalkin und R.E. Elson, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 21.
- 75 D. Brown, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4944.
- 76 C. Djordjevic und V. Katovic, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1108.
- 77 G.A. Ozin und D.J. Reynolds, *Chem. Commun.*, (1969) 884.
- 78 J.H. Canterford, R. Colton und I.B. Tomkins, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 4 (1968) 471.
- 79 P.C. Crouch, G.W.A. Fowles, J.L. Frost, P.R. Marshall und R.A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1061.

- 80 C.O. Shutz und F.E. Stafford, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 4686.
81 F. Fairbrother, R.A.H. Cowley und N. Scott, *J. Less-Common Metals*, 1 (1959) 206.
82 M.L. Larson und F.W. Moore, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 801.
83 D.A. Edwards, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25 (1963) 1198.
84 G. Ferguson, M. Mercer und D.W.A. Sharp, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2415.
85 M.G.B. Drew und I.B. Tomkins, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 22.
86 M. Mercer, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2019.
87 C.G. Barraclough und D.J. Kew, *Aust. J. Chem.*, 23 (1970) 2387.
88 I.A. Glukhov und S.S. Eliseev, *Dokl. Akad. Nauk. Tadzh. SSR*, 10 (1967) 34.
89 G.W.A. Fowles und J.L. Frost, *Chem. Commun.*, (1966) 252.
90 G.W.A. Fowles und J.L. Frost, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 671.
91 A.K. Sengupta und B.B. Bhaumik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 384 (1971) 255.
92 R. Mattes und H. Rieskamp, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 399 (1973) 205.
93 D.M. Adams und R.G. Churchill, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2310.
94 C.G. Barraclough und J. Stals, *Aust. J. Chem.*, 19 (1966) 741.
95 E.M. Shustorovich und L.O. Atovnyan, *Zh. Strukt. Khim.*, 4 (1963) 273.
96 O. Jarchov, F. Schröder und H. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 363 (1968) 58.
97 R. Mattes und F. Schröder, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 1095.
98 E. Ahlborn, E. Diemann und A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1972) 378.
99 E. Ahlborn, E. Diemann und A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 394 (1972) 1.
100 W.E. Hobbs, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958) 1220.
101 F.A. Miller, G.L. Carlson und W.B. White, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 709.
102 H. Stammreich, K. Kawai und Y. Tavares, *Spectrochim. Acta*, 15 (1959) 438.
103 B.G. Ward und F.E. Stafford, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 2569.
104 T.V. Iorns und F.E. Stafford, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 4819.
105 J.K. Palmer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 2360.
106 H.A. Skinner, Dissertation, Oxford, 1941.
107 B. Krebs und A. Müller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 463.
108 L.A. Woodward, J.A. Creighton und K.A. Taylor, *Trans. Faraday Soc.*, 56 (1960) 1267.
109 A. Müller, E.J. Baran, F. Bollmann und P.J. Aymonino, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 960.
110 R.L. Carter und C.E. Bricker, *Spectrochim. Acta, Part A*, 27 (1971) 825.
111a A.F. Clifford und C.S. Kobayashi, *Abstracts of the 133rd National Meeting of the ACS*, San Francisco, 1958, p.30L.
111b A.F. Clifford und R.R. Olsen, *Inorg. Synth.*, VI, (1960) 167.
112 A. Müller, K.H. Schmidt und V. Flemming, in Vorbereitung.
113 A. Müller und F. Bollmann, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 1539.
114 A. Müller, F. Bollmann und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 155.
115 A. Feltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 334 (1965) 242.
116 A. Feltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 338 (1965) 155.
117 A. Feltz, *Z. Chem.*, 7 (1967) 158.
118 G.W.A. Fowles, D.F. Lewis und R.A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1468.
119 A. Feltz, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 355 (1967) 120.
120 J.A.S. Howell und K.C. Moss, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 270.
121 A.K. Sengupta und B.B. Bhaumik, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 384 (1971) 251.
122 R.L. Davidovich, V.I. Sergienko und L.M. Murzakhanova, *Zh. Neorg. Khim.*, 13 (1968) 1642.
123 D.N. Satyanarayana und C.C. Patel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 207.
124 O. Piovesana und J. Selbin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31 (1969) 433.
125 W.P. Griffith und T.D. Wickins, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 675.
126 D. Nicholls und D.N. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1103.
127 H. Rieskamp und R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 401 (1973) 158.

- 128 I.M. Griffith und D. Nicholls, *Chem. Commun.*, (1970) 713.
- 129 I.M. Griffith, D. Nicholls und K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 2513.
- 130 A. Feltz, *Z. Chem.*, 7 (1967) 22.
- 131 F.A. Cotton und S.J. Lippard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 9.
- 132 B.J. Brisden, D.A. Edwards, D.J. Machin, K.S. Murray und R.A. Walton, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1825.
- 133 O. Piovesana und C. Furlani, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 3 (1967) 535.
- 134 A.J. Edwards und B.R. Stevenson, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2503.
- 135 A.J. Edwards und G.R. Jones, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2075.
- 136 A.J. Edwards, G.R. Jones und B.R. Steventon, *Chem. Commun.*, (1967) 462.
- 137 A.J. Edwards und G.R. Jones, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2511.
- 138 H. Hartung, *Z. Chem.*, 4 (1964) 232.
- 139 H. Hess und H. Hartung, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 344 (1966) 157.
- 140 P.M. Boorman, N.N. Greenwood und H.J. Whitfield, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 2256.
- 141 Y.Y. Kharitonov, Y.A. Buslaev, A.A. Kuznetsova, Y.G. Podzelko und L.V. Trofimova, *Izvest. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.*, (1965) 257.
- 142 Y.Y. Kharitonov, Y.A. Buslaev und A.A. Kuznetsova, *Zh. Neorg. Khim.*, 11 (1966) 821.
- 143 D.A. Edwards und A.A. Woolf, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 91.
- 144 K.W. Bagnall, D. Brown und R. Colton, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3017.
- 145 L.E. Alexander, I.R. Beattie, A. Bukovszky, P.J. Jones, C.J. Marsden und G.J. Van Schalkwyk, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1974) 81.
- 146 R.T. Paine, K.L. Treuil und F.E. Stafford, *Spectrochim. Acta, Part A*, 29 (1973) 1891.
- 147 R. Colton und I.B. Tomkins, *Aust. J. Chem.*, 18 (1965) 447.
- 148 B.J. Brisden und D.A. Edwards, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1898.
- 149 W.P. Griffith, *Coord. Chem. Rev.*, 5 (1970) 459.
- 150 R. Mattes, G. Müller und H.J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 389 (1972) 177.
- 151 K. Dehnicke, G. Pausewang und W. Rüförf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 366 (1969) 64.
- 152 D.A. Edwards und R.T. Ward, *J. Mol. Struct.*, 6 (1970) 421.
- 153 E. Wendling und R. Rohmer, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1967) 8.
- 154 A. Sabatini und I. Bertini, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 204.
- 155 G.W.A. Fowles und J.L. Frost, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 1631.
- 156 N. Bartlett und N.K. Jha, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 536.
- 157 J.H. Holloway, H. Selig und H.H. Claassen, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971) 4305.
- 158 K.I. Petrov und V.V. Kravchenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14 (1969) 1524.
- 159 K.I. Petrov und V.V. Kravchenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (1970) 1142.
- 160 J.E. Fergusson und J.L. Love, *Aust. J. Chem.*, 24 (1971) 2689.
- 161 B. Jeżowska-Trzebiatowska, J. Hanuza und M. Baluka, *Spectrochim. Acta, Part A*, 27 (1971) 1753.
- 162 A. Beuter und W. Sawodny, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 381 (1971) 1.
- 163 W.P. Griffith und T.D. Wickins, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 400.
- 164 Y.A. Buslaev, Y.Y. Kharitonov und R.L. Davidovich, *Izvest. Akad. Nauk SSSR. Neorg. Materialy*, 3 (1967) 589.
- 165 K.I. Petrov, V.V. Kravchenko und N.M. Sinitsyn, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 15 (1970) 1420.
- 166 G. Pausewang und W. Rüförf, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 364 (1969) 69.
- 167 D.J. Hewkin und W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, (1966) 472.
- 168 I.R. Beattie und M.J. Gall, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 3569.
- 169 R. Coomber und W.P. Griffith, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1128.
- 170 R.M. Wing und K.P. Callahan, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 871.
- 171 J. Aveston, E.W. Anacker und J.S. Johnson, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 735.
- 172 J. Aveston und J.S. Johnson, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 1051.

- 173 R.S. Tobias, *Can. J. Chem.*, 43 (1965) 1222.
174 C.M. Flynn und M.T. Pope, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 2524.
175 R. Mattes, H. Bierbüsse und J. Fuchs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 385 (1971) 230.
176 A.B. Kiss, S. Holly und E. Hild, *Acta Chim. (Budapest)*, 72 (1972) 147.
177 B.A. Kiss, *Acta Chim. (Budapest)*, 75 (1973) 351.
178 J. Fuchs, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
179 F.A. Schröder, B. Krebs und R. Mattes, *Z. Naturforsch. B*, 27 (1972) 22.
180 W. Krasser, *Naturwissenschaften*, 56 (1969) 213.
181 P.C.H. Mitchell und F. Trifiro, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 3183.
182 I.R. Beattie und T.R. Gilson, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2322.
183 J. Berkowitz, M.G. Inghram und W.A. Chupka, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 842.
184 W.W. Weltner, Jr. und D. McLeod, Jr., *J. Mol. Spectrosc.*, 17, (1965) 276.
185 F.J. Farrel, V.A. Maroni und T.G. Spiro, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2638.
186 A. Müller, N. Weinstock und H. Schulze, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 1075.
187 K.H. Schmidt und A. Müller, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 1829.
188 A. Müller, B. Krebs, R. Kebabçioğlu, M. Stockburger und O. Glemser, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 1831.
189 A. Müller, E. Diemann und V.V.K. Rao, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2961.
190 L. Pauling und R. Hultgren, *Z. Kristallogr.*, 84 (1933) 204.
191 K.H. Schmidt, A. Müller, J. Bouwma und F. Jellinek, *J. Mol. Struct.*, 11 (1972) 275.
192 A. Müller und H. Schulze, unveröffentlicht.
193 A. Müller, R. Menge und F. Neumann, unveröffentlicht.
194 A. Müller und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 342 (1966) 182.
195a K.H. Schmidt und A. Müller, *J. Mol. Struct.*, 18 (1973) 135.
195b A. Müller, K.H. Schmidt und N. Mohan, *J. Chem. Phys.*, 57 (1972) 1752.
195c N. Weinstock, *Dissertation*, Dortmund, 1973.
196 M. Müller, M.J.F. Leroy und R. Rohmer, *C.R. Acad. Sci.*, 270 (1970) 1458.
197 A. Müller und W. Sievert, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 403 (1974) 267.
198 R. Mattes und H.J. Becher, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 61 (1968) 177.
199 A. Müller, N. Mohan und U. Heidborn, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 129.
200 A. Müller, N. Weinstock, K.H. Schmidt, K. Nakamoto und C.W. Schläpfer, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 2289.
201 A. Müller und E. Diemann, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 353.
202 E. Diemann und A. Müller, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 5 (1969) 339.
203 A. Müller und E. Diemann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 2603.
204 A. Müller und E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 373 (1970) 57.
205 E. Diemann und A. Müller, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 79.
206a M.J.F. Leroy, M. Burgard und A. Müller, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1971) 1183.
206b M.J.F. Leroy, *Dissertation*, Strasbourg, 1969.
207 D. Britnell, G.W.A. Fowles und R. Mandyczewsky, *Chem. Commun.*, (1970) 608.
208 H.G. Mayfield, Jr. und W.E. Bull, *Inorg. Chim. Acta*, 13 (1969) 676.
209 A. Müller und U. Schmidt, unveröffentlicht.
210 A. Müller und M. Chakravorti, in Vorbereitung.
211 A. Müller, E. Ahlborn und H.H. Heinsen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 386 (1971) 102.
212 A. Müller und E. Diemann, *Chem. Commun.*, (1971) 65.
213 A. Müller, E. Diemann und H.H. Heinsen, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 975.
214 A. Müller und H.H. Heinsen, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1730.
215 A. Müller, H.H. Heinsen und G. Vandrish, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1001.
216 A.D. Cormier, K. Nakamoto, A. Müller und E. Ahlborn, *J. Mol. Structure*, im Druck.
217 M. Chakravorti und A. Müller, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 10 (1974) 63.
218 C.G. Barraclough, J. Lewis und R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, (1959) 3552.
219 F.A. Cotton und R.M. Wing, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 867.
220 D.M. Adams, *Metal-Ligand und Related Vibrations*, Arnold, London, 1967.

- 221 A. Müller, O. Glemser und E. Diemann, *Z. Anal. Chem.*, 241 (1968) 136.
- 222 A. Müller und B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 344 (1966) 56.
- 223 W.P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, (1964) 245.
- 224 W.P. Griffith und T.D. Wickins, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 397.
- 225 A. Cormier, K. Nakamoto, P. Christophliemk und A. Müller, *Spectrochim. Acta, Part A*, 30 (1974) 1059.
- 226 V.A. Laksmi und P.B. Rao, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 337.
- 227 O. Siimann und J. Fresco, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 1846.
- 228 O. Siimann und J. Fresco, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 297.
- 229 I. Nakagawa und T. Shimanouchi, *Spectrochim. Acta*, 20 (1964) 429.
- 230 R.E. Hester und R.A. Plane, *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 768.
- 231 H. Kriegsmann und K. Licht, *Z. Elektrochem.*, 62 (1958) 1163.
- 232 J. Fujita, A.E. Martell und K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 339.
- 233 J. Fujita, A.E. Martell und K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 324, 331.
- 234 K. Nakamoto, C. Udovich und J. Takemoto, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 3973.
- 235 G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana und C.C. Patel, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 631.
- 236 K. Nakamoto, J. Fujita, R.A. Condrate und Y. Morimoto, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 423.
- 237 J.R. Ferraro und A. Walker, *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 1273.
- 238 N. Ohkaku und K. Nakamoto, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 798.
- 239 J.R. Allkins und P.J. Hendra, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 1325.
- 240 A. Sabatini und I. Bertini, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 959.
- 241 J. Fujita und K. Nakamoto, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 37 (1964) 528.
- 242 U. Agarwala, Lakshmi und P.B. Rao, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 337.
- 243 A. Müller, V.V.K. Rao und G. Klinksiek, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1892.
- 244 D.M. Adams und J.B. Cornell, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1299.
- 245 A. Müller, K. Nakamoto und V.V.K. Rao, in Vorbereitung.
- 246 P.J. Hendra und Z. Jović, *Spectrochim. Acta, Part A*, 24 (1968) 1713.
- 247 D. Forster und D.M.L. Goodgame, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1712.
- 248 A. Müller, F. Königer und N. Weinstock, *Spectrochim. Acta, Part A*, 30 (1974) 641.
- 249 A. Müller, N. Weinstock, N. Mohan, C.W. Schläpfer und K. Nakamoto, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 542.
- 250 A. Müller, N. Weinstock, N. Mohan, C.W. Schläpfer und K. Nakamoto, *Appl. Spectrosc.*, 27 (1973) 257.
- 251 A. Müller, H.H. Heinsen, K. Nakamoto, A.D. Cormier und N. Weinstock, *Spectrochim. Acta, Part A*, 30 (1971) 1661.
- 252 K. Nakamoto, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 755.
- 253 S. Pinchas, B.L. Silver und I. Laulicht, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 1506.
- 254 A. Müller und H. Schulze, in Vorbereitung.
- 255 E.B. Wilson und A.J. Wells, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 578.
- 256 P.N. Schatz und D.F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1516.
- 257 H.J. Becher und K. Ballein, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 54 (1967) 302.
- 258 A. Fadini, *Z. Angew. Math. Mech.*, 44 (1964) 506.
- 259 W. Sawodny, A. Fadini und K. Ballein, *Spectrochim. Acta, Part A*, 21 (1965) 995.
- 260 T. Yoshino und H.J. Bernstein, *Spectrochim. Acta*, 14 (1959) 127.
- 261 H. Schulze und A. Müller, *Advances in Raman Spectroscopy*, Vol. 1, Heyden & Son, London, 1972, p. 546.
- 262 T.V. Long II und R.A. Plane, *J. Chem. Phys.*, 43 (1965) 457.
- 263 C.K. Jørgensen, *Progr. Inorg. Chem.*, 12 (1970) 101.
- 264 R.J.H. Clark und C.J. Willis, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1118.
- 265 A. Kálman, *J. Chem. Soc. A*, (1971) 1857.
- 266 K. Sasvari, *Acta Crystallogr.*, 16 (1963) 719.
- 267 W. Kiefer und H.J. Bernstein, *Chem. Phys. Lett.*, 8 (1971) 381.
- 268 W. Kiefer und H.J. Bernstein, *Appl. Spectrosc.*, 25 (1971) 609.

- 269 W. Kiefer und H.J. Bernstein, *Mol. Phys.*, 23 (1972) 835.
270 A. Ranade und M. Stockburger, *Chem. Phys. Lett.*, 22 (1973) 257.
271 W. Kiefer und A. Müller, unveröffentlicht.
272 A. Ranade, W. Krasser, A. Müller und E. Ahlborn, *Spectrochim. Acta, Part A*, 30 (1974) 1341.
273 A. Müller und E. Königer—Ahlborn, in Vorbereitung.
274 A. Müller und E. Diemann, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
275 J. Behringer, *Observed Raman Spectra*, in H. Szymanski (Ed.), *Raman Spectroscopy*, Vol. 1, Plenum Press, New York, 1967, p. 168.
276 E. Königer—Ahlborn und A. Müller, in Vorbereitung.
277 W.F. Edgell und R.E. Moynihan, *J. Chem. Phys.*, 27 (1957) 155.
278 F.N. Masri und W.H. Fletcher, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 5759.
279 A. Müller und B. Krebs, *J. Mol. Spectrosc.*, 26 (1968) 136.
280 R.S. McDowell, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 4407.
281 I.W. Levin und S. Abramowitz, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 2024.
282 R.S. McDowell, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1759.
283 Y.M. Bosworth, R.J.H. Clark und D.M. Rippon, *J. Mol. Spectrosc.*, 46 (1973) 240.
284 L.C. Hoskins, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 1130.
285 W.F. Edgell und R.E. Moynihan, *J. Chem. Phys.*, 45 (1966) 1205.
286 A. Müller, R. Kebabçioğlu, S.J. Cyvin und H.-J. Schumacher, *J. Mol. Spectrosc.*, 36 (1970) 551.
287 G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Diatomic Molecules*, 2nd edn., Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1950.
288 K.S. Krasnov, V.S. Timoshinin, T.G. Danilova, S.V. Khandozhko, *Molekulyarnie postoyannie neorganicheskikh molekul (Molekülkonstanten anorganischer Verbindungen)*, Khimiya, Leningrad, 1968.
289 A.G. Gaydon, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, 3rd edn., Chapman and Hall, London, 1968.
290 B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, Elsevier, New York, 1971.
291 J.S. Shirk und A.M. Bass, *J. Chem. Phys.*, 52 (1970) 1894.
292 W. Weltner, Jr., D. McLeod, Jr. und P.H. Kasai, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 3172.
293 W. Weltner, Jr. und D. McLeod, Jr., *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 3488.
294 W. Weltner, Jr., *Nature*, 206 (1965) 87.
295 W. Weltner, Jr. und D. McLeod, Jr., *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 882.
296 JANAF Thermochemical Tables Addendum PB 168 370—1, 1966, (vgl. Lit. 288).
297 W. Weltner, Jr., NASA Accession No. N65-31322, Rep. No. AD467028, 1965, p. 115 (vgl. Lit. 290).
298 D.M. Dennison, *Rev. Mod. Phys.*, 12 (1940) 175.
299a H. Schulze, N. Weinstock, A. Müller und G. Vandrish, *Spectrochim. Acta, Part A*, 29 (1973) 1705.
299b A. Müller, N. Mohan und F. Königer, *J. Mol. Struct.*, 18 (1973) 357.
300 A. Müller, B. Krebs, S.J. Cyvin und E. Diemann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 359 (1968) 194.
301 A. Müller, B. Krebs und S.J. Cyvin, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 2399.
302 C.G. Barraclough und M.M. Sinclair, *Spectrochim. Acta, Part A*, 26 (1970) 207.
303 A. Müller und B. Krebs, *Mol. Phys.*, 12 (1967) 517.
304 A. Müller, R. Kebabçioğlu, M.J.F. Leroy und G. Kaufmann, *Z. Naturforsch. B*, 23 (1968) 740.
305 B. Krebs, A. Müller und H.W. Roesky, *Mol. Phys.*, 12 (1967) 469.
306 A. Müller, R. Ahlrichs und B. Krebs, *Z. Naturforsch. B*, 21 (1966) 719.
307 A. Müller und A. Fadini, *Spectrochim. Acta, Part A*, 22 (1966) 1523.
308 B. Krebs und A. Müller, *J. Mol. Spectrosc.* 22 (1967) 290.
309 A. Müller und B. Krebs, *J. Mol. Spectrosc.* 24 (1967) 180.
310 B. Krebs, A. Müller und A. Fadini, *J. Mol. Spectrosc.*, 24 (1967) 198.

- 311 N.K. Sanyal, A.N. Pandey und H.S. Singh, *J. Mol. Spectrosc.*, 30 (1969) 144.
- 312 N.K. Sanyal, H.S. Singh, A.N. Pandey und B.P. Singh, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 8 (1970) 72.
- 313 R.S. Ram und S.N. Thakur, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 9 (1971) 34.
- 314 A. Müller und E. Diemann, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 945.
- 315 A. Müller, B. Krebs, W. Rittner und M. Stockburger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 71 (1967) 182.
- 316 A. Müller, B. Krebs und G. Gattow, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 2809.
- 317 L.J. Basile, J.R. Ferraro, P. LaBonville und M.C. Wall, *Coord. Chem. Rev.*, 11 (1973) 21.
- 318 H.H. Eysel, W.J. Lehmann, K. Lucas, A. Müller und K.H. Schmidt, *Z. Naturforsch.*, A, 29 (1974) 332.
- 319 N. Mohan, K.H. Schmidt und A. Müller, *J. Mol. Struct.*, 13 (1972) 155.
- 320 A. Müller und B. Krebs, *Spectrochim. Acta, Part A*, 23 (1967) 1591.
- 321 A. Müller, W. Rittner und G. Nagarajan, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, 54 (1967) 229.
- 322 R. Kebabcioglu und A. Müller, *Chem. Phys. Lett.*, 8 (1971) 59.
- 323 R. Kebabcioglu, A. Müller und W. Rittner, *J. Mol. Struct.*, 9 (1971) 207.
- 324 E. Diemann und A. Müller, *MTP Internat. Rev. Sci., Inorg. Chem. Ser.*, im Druck.
- 325 L. Oleari, G. DeMichelis und L. DiSipio, *Mol. Phys.*, 10 (1966) 111.
- 326 J.P. Lesne und P. Caillet, *Can. J. Spectrosc.*, 18 (1973) 69.