

Schwingungseigenschaften des  $\text{TeO}_4^{2-}$ -Ions

Enrique J. Baran

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentinien.

Z. Naturforsch. **33a**, 1226–1227 (1978);  
eingegangen am 30. Juni 1978*Vibrational Properties of the  $\text{TeO}_4^{2-}$ -Ion*

A complete assignment of the fundamental vibrations of the tetrahedral  $\text{TeO}_4^{2-}$  ion is proposed and its principal force constants have been calculated using the modified valence force field. Mean amplitudes of vibration and bond orders are also estimated. The results are briefly discussed and some comparisons with related species are made.

Da über die Schwingungseigenschaften von Oxoanionen des Tellurs noch verhältnismäßig wenig bekannt ist [1, 2], beschäftigen wir uns gegenwärtig mit der spektroskopischen Untersuchung solcher Spezies.

Unter den einfachen Oxoanionen des Tellurs ist das  $\text{TeO}_4^{2-}$  besonders interessant. Für dieses Ion wurde nämlich schon seit längerer Zeit tetraedrische Koordination des Tellurs vermutet [3], obwohl gewöhnlich bei  $\text{Te(VI)}$ -Verbindungen fast immer oktaedrische Koordination vorliegt [1]. Die tetraedrische Koordination konnte aber tatsächlich durch eine jüngst durchgeführte schwingungsspektroskopische Untersuchung an  $\text{K}_2\text{TeO}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{TeO}_4$  und  $\text{Cs}_2\text{TeO}_4$  eindeutig bestätigt werden [4], obwohl es nicht möglich war eine Totalzuordnung des gesamten Spektrums durchzuführen.

Während die Zuordnung der beiden Streck-schwingungen sowohl an Hand der Raman-Intensitäten wie auch durch Anwendung eines allgemeinen Zuordnungskriteriums [5] gesichert ist und  $\nu_3 > \nu_1$  ergibt, ist die Zuordnung im Bereich der Deformationsschwingungen weitaus schwieriger [4].

Uns gelang es jetzt aber auch in diesem Bereich eine endgültige Zuordnung zu treffen. Hierzu haben wir einige einfache Zuordnungskriterien angewandt welche sich im Falle von Oxoanionen der Übergangsmetalle sehr gut bewährt haben [6, 7]: a) das  $\nu_4/\nu_2$ -Frequenzverhältnis muß für  $\text{TeO}_4^{2-}$  größer als beim isoelektronischen  $\text{JO}_4^-$  sein und b) das

$\nu_4/\nu_2$ -Verhältnis muß beim  $\text{TeO}_4^{2-}$  kleiner als beim  $\text{SeO}_4^{2-}$  sein. Da außerdem zu erwarten ist, daß  $\nu_2$  im Raman-Effekt besonders intensiv im IR-Spektrum, dagegen, nur ganz schwach hervortritt [6, 8], kann man das  $265\text{--}274\text{ cm}^{-1}$ -Raman-Dublett von  $\text{K}_2\text{TeO}_4$  und die entsprechende schwache IR-Bande bei  $271\text{ cm}^{-1}$  (vgl. [4]) dieser Schwingung zuordnen, während die stärkste IR-Bande in diesem Bereich an  $\nu_4$  zuzuschreiben ist.

Somit ergeben sich für das tetraedrische  $\text{TeO}_4^{2-}$ -Ion folgende Grundschwingungen:

$$\begin{aligned}\nu_1(A_1) &= 782\text{ cm}^{-1}; \\ \nu_2(E) &= 270\text{ cm}^{-1}; \\ \nu_3(F_2) &= 820\text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \\ \nu_4(F_2) &= 310\text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Anhand dieser Werte haben wir nun eine Berechnung der Kraftkonstanten, unter Anwendung eines modifizierten Valenzkraftfeldes (MVFF) [9] durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Berechnung sind Tab. 1 zu entnehmen. Auf dieser sind, zum Vergleich, auch die Werte für  $\text{SeO}_4^{2-}$  und  $\text{JO}_4^-$  angegeben [9, 10].

Tab. 1. Kraftkonstanten (in  $\text{mdyn}/\text{Å}$ ) für  $\text{TeO}_4^{2-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$  und  $\text{JO}_4^-$ .

	$\text{TeO}_4^{2-}$	$\text{SeO}_4^{2-}$	$\text{JO}_4^-$
$f_r$	5,49	5,79	5,87
$f_{rr}$	0,09	0,27	0,02
$f_x$	0,35	0,58	0,35
$f_{xx}$	0,06	0,10	0,06

Wie erwartet, ergibt sich beim Übergang vom  $\text{TeO}_4^{2-}$  zum  $\text{JO}_4^-$  eine geringe Verstärkung der X—O-Bindung welche durch die Ladungszunahme bedingt ist. Auch beim  $\text{SeO}_4^{2-}$  ist die Bindung etwas stärker als beim  $\text{TeO}_4^{2-}$ , was in diesem Fall wahrscheinlich vor allem durch die längere X—O-Bindung beim Tellur verursacht wird; dies ist ein ganz allgemeines Verhalten welches sich z.B. auch beim Übergang  $\text{PO}_4^{3-}/\text{AsO}_4^{3-}$  oder  $\text{SO}_4^{2-}/\text{SeO}_4^{2-}$  erkennen läßt [1, 9]. Interessant ist auch noch die Tatsache, daß bei den isoelektronischen Paar  $\text{TeO}_4^{2-}/\text{JO}_4^-$  gleiche Deformationskraftkonstanten vorliegen. Auch bei anderen isoelektronischen Reihen (z.B.  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ClO}_4^-$  oder  $\text{AsO}_4^{3-}/\text{SeO}_4^{2-}/\text{BrO}_4^-$ ) [9, 10] ergeben sich solche Ähnlichkeiten.

Nach der einfachen Methode von Siebert [1] läßt sich aus dem Wert der Te—O-Kraftkonstante ein

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 esq. 115, 1900 La Plata, Argentinien.

Bindungsgrad von 1,6 abschätzen, welcher für einen ziemlich hohen  $\pi$ -Anteil dieser Bindung spricht.

Das gesamte spektroskopische Verhalten des  $\text{TeO}_4^{2-}$ -Ions sowie die Tatsache, daß sich die Kraftkonstanten sehr gut in das allgemeine Bild der tetraedrischen Oxoanionen der Hauptgruppenelemente einordnen lassen, ist ein deutlicher Beweis, daß die getroffene Zuordnung der  $\text{TeO}_4^{2-}$ -Grundschwingungen als richtig zu bewerten ist.

Schließlich ist es auch noch möglich aus den spektroskopischen Daten die mittleren Schwingungsamplituden dieser Spezies zu berechnen. Dazu wurde die sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“ [11–13] benutzt, welche, wie wir früher gezeigt haben [14], im Falle von tetraedrischen Oxoanionen ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Die für verschiedene Temperaturen erhaltenen Werte sind in Tab. 2 angegeben. Die Te—O-Amplitudenwerte liegen, erwartungsgemäß,

$T(\text{K})$	$u_{\text{Te—O}}$	$u_{\text{O} \dots \text{O}}$
0	0,0385	0,066
100	0,0385	0,067
200	0,0386	0,072
298,16	0,0393	0,079
300	0,0393	0,079
400	0,0407	0,087
500	0,0425	0,095
600	0,0446	0,102
700	0,0468	0,109

Tab. 2. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) von  $\text{TeO}_4^{2-}$  bei verschiedenen Temperaturen.

etwas niedriger als beim  $\text{TeO}_6^{6-}$  (0,044 Å bei 298 K) [15] und beim  $\text{TeO}_3^{2-}$  (0,042 Å bei 298 K) [12], sind aber denjenigen der endständigen  $\text{TeO}_2$ -Gruppen des  $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$ -Ions (0,040 Å bei 298 K) [16] sehr nahe.

Alle Berechnungen wurden an einem IBM-360-Computer (CESPI-UNLP) durchgeführt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

- [1] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [2] S. D. Ross, Inorganic Infrared and Raman Spectra, McGraw-Hill, London 1972.
- [3] M. Patry, C. R. Acad. Sci. Paris **202**, 1518 [1936].
- [4] P. Tarte u. F. Leyder, Compt. Rend. **273C**, 852 [1971].
- [5] E. J. Baran, Z. Naturforsch. **27a**, 1000 [1972].
- [6] N. Weinstock, H. Schulze u. A. Müller, J. Chem. Phys. **59**, 5063 [1973].
- [7] A. Müller, E. J. Baran u. R. O. Carter, Struct. and Bond. **26**, 81 [1976].
- [8] A. Müller, N. Weinstock u. E. J. Baran, Anal. Asoc. Quím. Argent. **64**, 239 [1976].
- [9] A. Müller u. B. Krebs, J. Mol. Spectr. **24**, 180 [1967].
- [10] E. J. Baran, P. J. Aymonino u. A. Müller, Anales Asoc. Quím. Argent. **58**, 71 [1970].
- [11] A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze u. U. Heidborn, J. Mol. Structure **3**, 252 [1969].
- [12] A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt „Characteristic Mean Amplitudes of Vibration“, in Molecular Structures and Vibrations (S. J. Cyvin, Herausgeber), Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1972.
- [13] E. J. Baran, Anales Asoc. Quím. Argent. **61**, 141 [1973].
- [14] E. J. Baran, Monatsh. Chem. **106**, 121 [1975].
- [15] E. J. Baran, Monatsh. Chem. **107**, 241 [1976].
- [16] E. J. Baran, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.