

Die Infrarot-Spektren der Erdalkalichromate (V)

E. J. BARAN und P. J. AYMUNINO

La Plata (Argentinien), Facultad de Química y Farmacia,
Universidad Nacional de la Plata, Cátedra de Química
Inorgánica

(Z. Naturforsch. **23 b**, 107 [1968]; eingegangen am 30. September 1967)

Die IR-Schwingungs-Spektren der drei von SCHOLDER und Mitarb.^{1,2} beschriebenen Erdalkalichromate (V) wurden aufgenommen und ausgelegt; dabei stellten wir fest, daß man sie mit dieser spektroskopischen Methode einwandfrei unterscheiden kann. Das $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ wurde aus CaO und CaCrO_4 bei 850 °C im reinen Stickstoffstrom hergestellt² und $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ sowie $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$ wurden durch Reaktion zwischen den entsprechenden Carbonaten und Chromaten (VI) bei 950 °C, und auch im reinen Stickstoffstrom, gewonnen¹.

Die Reinheit aller so hergestellten Proben wurde analytisch geprüft und deren Strukturen mit den entsprechenden Pulverdiagrammen (Debye-Scherrer) untersucht bzw. bestätigt. Die IR-Spektren wurden unter den üblichen Bedingungen mit einem Perkin-Elmer 221 IR-Spektralphotometer zwischen 4000 und 600 cm^{-1} aufgenommen.

Das einzige Erdalkalichromat (V), welches vorher IR-spektroskopisch untersucht wurde, ist das $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$. Unsere Ergebnisse stimmen sehr gut mit denen von GUERCHAIS und Mitarb.³ überein und zeigen deutlich, daß der von CAMPBELL für diese Verbindung gefundene Wert⁴ zu hoch ist.

Die Kenntnis von Strukturdaten der untersuchten Verbindungen ermöglicht eine Auslegung der Spektren mittels "Site Symmetry"-Regeln^{5,6}. Die Strontium- und Bariumchromate (V) sind mit den entsprechenden Phosphaten isotop^{1,2} (Raumgruppe D_{3d}^5 mit $Z=1$)⁷, wo-

durch die Symmetrie der $\text{CrO}_4^{3\ominus}$ -Ionen im Kristall C_{3v} ist.

Dabei erwartet man, daß die ν_3 -Schwingung (dreifach entartete antisymmetrische Valenzschwingung) sich zweifach aufspaltet und auch die ν_1 -Schwingung (nicht entartete symmetrische Valenzschwingung) aktiv wird. Auf unseren Spektren konnte man keine Bande finden, die man letzterer Schwingung zuschreiben könnte, was wahrscheinlich auf seine geringe Intensität zurückzuführen ist. Dagegen erscheint ν_3 , wie erwartet, klar in zwei Banden aufgespalten, und zwar: 839 und 783 cm^{-1} bei $\text{Sr}_3(\text{CrO}_4)_2$ und 843 und 770 cm^{-1} bei $\text{Ba}_3(\text{CrO}_4)_2$. In beiden Fällen erscheint die Bande, die bei den niedrigeren Wellenzahlen liegt, viel intensiver.

Da das Pulverdiagramm des $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ eine große Ähnlichkeit mit den des $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ aufweist, und da auch die IR-Spektren beider Verbindungen sehr ähnlich sind⁸, kann man annehmen, daß beide isotop sind (Raumgruppe C_{2h}^2 mit $Z=4$)⁹. Auf diese Weise müssen die $\text{CrO}_4^{3\ominus}$ -Ionen im Kristall C_2 -Symmetrie besitzen, so daß man erwartet, daß ν_3 ganz aufspaltet und auch ν_1 aktiv wird.

Auf unseren Spektren sind alle vier Banden zu sehen (863, 817, 766 und 713 cm^{-1}), deren relative Intensität ziemlich gleich ist. Im Prinzip und übereinstimmend mit den Beobachtungen an Orthovanadaten¹⁰ und Manganaten (V)¹¹, nehmen wir an, daß die erste Bande (863 cm^{-1}) der ν_1 -Schwingung angehört, so daß sich hier wieder einmal die nicht häufig vorkommende Situation $\nu_1 > \nu_3$ ergibt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. J. SCHUMACHER für seine Unterstützung durch Überlassung der Einrichtungen des Instituto Superior de Investigaciones, sowie dem Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina, für teilweise Unterstützung.

¹ R. SCHOLDER u. H. SUCHY, Z. anorg. allg. Chem. **308**, 295 [1961].

² R. SCHOLDER u. H. SCHWARZ, Z. anorg. allg. Chem. **326**, 11 [1963].

³ J. E. GUERCHAIS, M. J. LEROY u. R. ROHMER, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **261**, 3628 [1965].

⁴ J. A. CAMPBELL, Spectrochim. Acta [London] **21**, 851 [1965].

⁵ R. HALFORD, J. chem. Physics **14**, 8 [1946].

⁶ E. STEGER u. W. SCHMIDT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 102 [1964].

⁷ W. H. ZACHARIASEN, Acta crystallogr. [Copenhagen] **1**, 263 [1948].

⁸ E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, unveröffentlichte Ergebnisse.

⁹ L. H. BRIXNER, P. A. FLUORNOY u. K. BABCOCK, J. electrochem. Soc. **111**, 873 [1964].

¹⁰ H. SIEBERT, „Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie.“ Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg 1966.

¹¹ W. P. GRIFFITH, J. chem. Soc. [London] **A 1966**, 1467.