

**Matrixisolierungs- und Isotopensubstitutions-
technik: Germaniumisotopenaufspaltung der
 $\nu_3(F_2)$ -Schwingung von $^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_4$ und
Chlorisotopenaufspaltung von $^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_n^{37}\text{Cl}_{4-n}$**

Matrix Isolation and Isotopic Substitution Technique: Germanium Isotopic Splitting Pattern of the $\nu_3(F_2)$ Mode of $\text{Ge}^{35}\text{Cl}_4$ and Chlorine Isotopic Splitting Pattern of $^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_n^{37}\text{Cl}_{4-n}$

F. KÖNIGER, A. MÜLLER und K. NAKAMOTO*
Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Z. Naturforsch. **30b**, 456–457 [1975]; eingegangen am 24. Februar 1975)

Matrix Isolation, Isotopic Substitution Technique, Germanium Tetrachloride, Isotopic Splitting Pattern, IR Spectra

The matrix isolation spectrum of germanium tetrachloride in the region of the $\nu_3(F_2)$ vibration has been measured. Applying the isotopic substitution technique the spectrum of the normal sample could be interpreted. The frequencies of the different isotopic species have been assigned.

Die schwingungsspektroskopische Messung von Isotopenverschiebungen ist für die Bestimmung von Molekülparametern von großer Bedeutung. Erschwert wird eine genaue Messung durch das Vorhandensein einer großen Anzahl isotopensubstituierter Spezies, deren einzelne Banden im IR- bzw. Raman-Spektrum häufig nicht aufgelöst werden können. Eine Interpretation der Spektren wird zudem erschwert durch das Vorhandensein sogenannter „hot bands“ und Rotations-Schwingungs-Wechselwirkungen bei Gasen. Die beiden letztgenannten Effekte treten bei Anwendung der Matrixisolierungstechnik, d.h. Einbettung der einzelnen Moleküle in eine Inertmatrix bei sehr tiefen Temperaturen, nicht auf. Jedoch ist, wie im Falle von SnCl_4 , (50 verschiedene Spezies wegen der Existenz von 10 verschiedenen Sn- und 2 Cl-Isotopen) eine gute Auflösung und Zuordnung der Banden der einzelnen Spezies unmöglich. Durch Verwendung reiner Sn-Isotope konnten jedoch sowohl die Metallisotopen- als auch die Chlorisotopenaufspaltungen genau gemessen werden¹. Das Ar-Matrix-Spektrum von normalem GeCl_4 ist in Abb. 1A wiedergegeben. Wegen der Existenz der 5 Germaniumisotope

* Unter partieller Mitarbeit als Gastprofessor; ständige Adresse: Department of Chemistry, Marquette University, Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. MÜLLER, Institut für Chemie, D-4600 Dortmund, August-Schmidt-Str. 6.

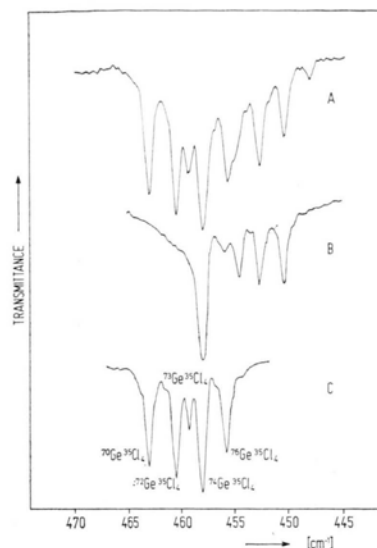


Abb. 1. IR-Spektrum von natürlichem GeCl_4 (A), $^{74}\text{Ge}^{35}\text{Cl}_n^{37}\text{Cl}_{4-n}$ (B) und $\text{Ge}^{35}\text{Cl}_4$ (natürliches Ge-Isotopengemisch, angereichert mit ^{76}Ge -Isotopen) (C) in einer Ar-Matrix bei 20 °K.

^{70}Ge (20,53%), ^{72}Ge (27,43%), ^{73}Ge (7,76%), ^{74}Ge (36,54%) und ^{76}Ge (7,76%) treten hier 25 verschiedene Spezies auf. Ein Ar-Matrix-Spektrum von normalem GeCl_4 wurde schon früher veröffentlicht², eine Isotopenaufspaltung konnte jedoch nicht beobachtet werden. Um eindeutige Aussagen über die Isotopenverschiebungen im Bereich der asymmetrischen Valenzschwingung $\nu_3(F_2)$ machen zu können, wurden die Matrixspektren von Verbindungen mit reinen ^{74}Ge -Isotopen und einem natürlichen $\text{Cl}^{35}/\text{Cl}^{37}$ -Isotopengemisch bzw. mit reinen ^{35}Cl -Isotopen und einem Ge-Isotopengemisch (natürliches Ge, angereichert mit ^{76}Ge -Isotopen) gemessen. Abb. 1B gibt die Chlorisotopenaufspaltung, Abb. 1C die Ge-Isotopenaufspaltung wieder. Die Banden der verschiedenen Spezies sind sehr gut aufgelöst (Halbwertsbreite $< 1 \text{ cm}^{-1}$), die Zuordnung ist eindeutig und geht aus Tab. I hervor³. Die Intensität der einzelnen Banden entspricht dem vorhandenen Anteil an Germanium- bzw. Chlorisotopen. Der Bereich der asymmetrischen Deformationsschwingung $\nu_4(F_2)$ wurde ebenfalls untersucht, jedoch konnten die einzelnen Komponenten nicht aufgelöst werden.

Wie Abb. 1 zu entnehmen ist, läßt sich Spektrum A, d.h. das Spektrum von natürlichem GeCl_4 , mit Hilfe der Spektren B und C exakt interpretieren. Bei Verwendung eines natürlichen Chlorisotopengemisches spaltet jede einzelne Bande in C gemäß Spektrum B in fünf Komponenten auf. Die Überlagerung aller 25 Komponenten ergibt Spektrum A.

Wie dieses Beispiel zeigt, ist die Matrixisolierungstechnik zusammen mit der Isotopensubstitutionstechnik eine geeignete Methode, um genaue Iso-

Tab. I. Beobachtete Frequenzen (cm⁻¹) isotopensubstituierter Spezies von GeCl₄ in einer Ar-Matrix bei 20 °K.

Häufigkeit [%]		Spezies	$\nu_2(\text{F}_2)-\text{T}_d$ $\nu_4(\text{E})-\text{C}_{3v}$ $\nu_6(\text{B}_1)-\text{C}_{2v}$	Zuordnung $\nu_8(\text{B}_2)-\text{C}_{2v}$	$\nu_2(\text{A}_1)-\text{C}_{3v}$ $\nu_2(\text{A}_1)-\text{C}_{2v}$
⁷⁴ Ge ³⁵ Cl _n ³⁷ Cl _{4-n}	Ge ³⁵ Cl ₄ *				
	18,4	⁷⁰ Ge ³⁵ Cl ₄	463,2 ± 0,1		
	24,0	⁷² Ge ³⁵ Cl ₄	460,7 ± 0,1		
	6,8	⁷³ Ge ³⁵ Cl ₄	459,4 ± 0,1		
32,5	32,0	⁷⁴ Ge ³⁵ Cl ₄	458,2 ± 0,1**		
42,5		⁷⁴ Ge ³⁵ Cl ₃ ³⁷ Cl	458,2 ± 0,1**		452,9 ± 0,1
20,5		⁷⁴ Ge ³⁵ Cl ₂ ³⁷ Cl ₂	458,2 ± 0,1**	450,6 ± 0,1***	454,7 ± 0,1
4,4		⁷⁴ Ge ³⁵ Cl ³⁷ Cl ₃	450,6 ± 0,1***		456,1 ± 0,3
0,4		⁷⁴ Ge ³⁷ Cl ₄	450,6 ± 0,1***		
	18,8	⁷⁶ Ge ³⁵ Cl ₄	456,0 ± 0,1		

* Natürliches Ge-Isotopengemisch, angereichert mit ⁷⁶Ge-Isotopen.

** , *** Wie Rechnungen zeigen¹, liegt zufällige Entartung vor.

topenverschiebungen von Verbindungen zu erhalten, deren verschiedene Atome normalerweise nicht isotopenein vorliegen.

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer (Modell 180), geeicht mit Wasserdampf⁴, bei einer Auflösung von 0,6–0,8 cm⁻¹ aufgenommen. Als Fenstermaterial diente CsJ, als Matrixträger eine Si-Platte. Temperaturen von 20 °K erzeugte ein CTI Spectrim Cryocooler. Bei Mischungsverhältnissen GeCl₄/Ar von 1:800 wurde die Matrix nach der PMI-Methode⁵ innerhalb von 10–20 Minuten präpariert.

GeCl₄ wurde im mg-Maßstab aus elementarem Germanium und AgCl⁶, ⁷⁶Ge durch Reduktion von ⁷⁶GeO₂ mit H₂⁷ und Ag³⁵Cl aus einer wäßrigen Lösung von Na³⁵Cl durch Zugabe von AgNO₃ hergestellt.

Die Isotope ⁷⁴GeO₂ (94,48%), ⁷⁶GeO₂ (73,89%) und Na³⁵Cl (99,32%) wurden von Oak Ridge National Laboratory bezogen.

Wir danken der Nato (Scientific Affairs Division), dem Minister für Wissenschaft und Forschung (Landesamt für Forschung-NRW), der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Alexander von Humboldt-Stiftung (K. N.) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹ F. KÖNIGER und A. MÜLLER, J. Mol. Spectroscopy, im Druck.

² W. A. GUILLORY und G. R. SMITH, Appl. Spectrosc. **27**, 137 [1973].

³ Eine Veröffentlichung über die Berechnung von Molekülparametern von GeCl₄ ist in Vorbereitung.

⁴ L. R. BLAINE, E. K. PLYLER und W. S. BENEDICT, J. Res. Nat. Bur. Std. **66A**, 223 [1962].

⁵ R. N. PERUTZ und J. J. TURNER, J. C. S. Faraday II, **69**, 452 [1973].

⁶ K. H. LIESER, H. ELIAS und H. W. KOHLSCHÜTTER, Z. Anorg. Allg. Chem. **313**, 199 [1961].

⁷ G. BRAUER, „Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie“, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1960.