

Abstract

This thesis deals with the synthesis, structure determination, and vibrational spectroscopic investigation of several tetraperoxo complexes of the transition elements $\text{Cr}^{\text{V}+}$, $\text{V}^{\text{V}+}$, $\text{Nb}^{\text{V}+}$ and $\text{Ta}^{\text{V}+}$ with different cations such as $(\text{NH}_4)^+$, K^+ , Rb^+ or Cs^+ . The compounds of this group with the general formula $A_3[B(\text{O}_2)_4]$: $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$, $\text{Rb}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{V}(\text{O}_2)_4]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, $\text{Cs}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$, $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ and $\text{Cs}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ have been investigated and found by X-ray analysis to crystallise isotypic with the $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ -type structure tetragonal in the space group $I\bar{4}2m$ with $Z = 2$. The crystal structure of $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ has been solved on single crystal data and is reported for the first time and shown to be also isotypic to the $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ -type. The tetraperoxometallate ion $[B(\text{O}_2)_4]^{3-}$ is of the form of a distorted dodecahedron built up from four peroxy groups.

The infrared- and Raman spectra are recorded for all the tetraperoxo compounds and are discussed with respect to the internal vibrations of the molecular entities $[B(\text{O}_2)_4]^{3-}$ and O_2^{2-} on the basis of a factor group and site group analysis.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese, Strukturuntersuchung und der Analyse der Schwingungsspektren von Tetraperoxokomplexen der Übergangselemente Cr, V, Nb und Ta mit den einwertigen Kationen $(\text{NH}_4)^+$, K^+ , Rb^+ und Cs^+ . Die Verbindungen dieser Gruppe mit der allgemeinen Formel $A_3[B(\text{O}_2)_4]$: $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$, $\text{Rb}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{V}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{V}(\text{O}_2)_4]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, $\text{Cs}_3[\text{Nb}(\text{O}_2)_4]$, $(\text{NH}_4)_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$, $\text{K}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$, $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ und $\text{Cs}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ kristallisieren nach röntgenographischen Untersuchungen isotyp zur $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ Struktur, d. h. tetragonal in der Raumgruppe $I\bar{4}2m$ mit $Z = 2$. Die Kristallstruktur von $\text{Rb}_3[\text{Ta}(\text{O}_2)_4]$ wurde an Einkristallröntgendaten erstmalig bestimmt und ihre Isotypie zum $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$ -Typ nachgewiesen. Das Tetraperoxometallation $[B(\text{O}_2)_4]^{3-}$ ist von der Form eines verzerrten Dodekaeders mit den Sauerstoffatomen der Peroxygruppen an den Ecken.

Die Infrarot- und Ramanspektren der angegebenen Peroxyverbindungen wurden gemessen und auf der Basis einer Faktorgruppen- und Lagegruppenanalyse bezüglich der inneren Schwingungen der molekularen Baueinheiten $[B(\text{O}_2)_4]^{3-}$ und O_2^{2-} analysiert.