

Mittlere Schwingungsamplituden von Borhalogeniden des Typs ZBY_2

Von

G. Nagarajan

Department of Physics, Allen University, Columbia (S. C.), U. S. A.

und

A. Müller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Eingegangen am 23. September 1966)

The *Cyvin* method employing symmetry coordinates has been applied to calculate mean amplitudes of vibration for BF_2Cl , $BFCl_2$, BF_2Br , $BFBr_2$, BCl_2Br and $BClBr_2$. The results are briefly discussed.

Die Borhalogenide vom Typ BY_3 und ZBY_2 sind bindungstheoretisch von großem Interesse. Für Bortrihalogenide (BY_3) wurden zahlreiche Kraftkonstantenberechnungen durchgeführt¹, wobei die Valenzkraftkonstanten von mehreren Autoren im Zusammenhang mit den Bindungsverhältnissen diskutiert worden sind; ebenso sind von BF_3 , BCl_3 , BBr_3 und BJ_3 mittlere Schwingungsamplituden berechnet worden².

Nachdem wir in verschiedenen Arbeiten versucht haben, Zusammenhänge zwischen mittleren Schwingungsamplituden von gebundenen Atomen und entsprechenden Kraftkonstanten darzulegen³, sollen in der vorliegenden Arbeit entsprechende Untersuchungen über die gemischten Borhalogenide mitgeteilt werden.

¹ Vgl. Literatur hierzu bei A. Müller und A. Fadini, Z. physik. Chem. [N. F.] (im Druck).

² S. J. Cyvin, Acta Chem. Scand. **13**, 334 (1959).

³ Vgl. hierzu A. Müller und G. Nagarajan, Berechnung mittlerer Schwingungsamplituden von Molekülen und ihre Bedeutung für die anorganische Chemie, Westdeutsche Chemiedozenten-Tagung, Würzburg, April 1966.

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an gemischten Borhalogeniden (ZBY_2) sind von *Long* und *Dollimore*⁴, von *Lindeman* und *Wilson*⁵ und von *Goubeau*, *Richter* und *Becher*⁶ durchgeführt worden. In vielen Fällen konnten nicht alle 6 Grundschwingungsfrequenzen, die sich nach den irreduziblen Darstellungen von C_{2v} wie folgt klassifizieren

$$\Gamma_{\text{Schw.}} = 3 A_1 + 2 B_1 + B_2$$

eindeutig ermittelt werden. Mit Hilfe zuverlässiger Abschätzungen haben *Lindeman* und *Wilson*⁵ jedoch nicht beobachtete Frequenzen für alle Moleküle vom Typ ZBY_2 ermittelt (Tab. 1). Da diese Frequenzen sehr gut mit beobachteten (BCl_2Br , $BClBr_2$)⁶ konsistent sind und auch recht gut mit Frequenzen, die mit Hilfe einer anderen Rechnung⁸ ermittelt worden sind ($^{10}BF_2Cl$, $^{10}BF_2Br$, $^{10}BBr_2Cl$), übereinstimmen, lassen sich mit den in Tab. 1 angegebenen Daten brauchbare mittlere Schwingungsamplituden berechnen. Dies gilt um so mehr, da die Schwingungsamplituden nicht so stark frequenzabhängig sind, wie z. B. die Kraftkonstanten.

Mittlere Schwingungsamplituden lassen sich nach *Cyvin*⁹ durch Lösung der Säkulargleichungen

$$\det |\Sigma G^{-1} - \Delta E| = 0$$

berechnen. Eine ausführliche theoretische Behandlung des Problems im Falle von Molekülen des Typs ZXY_2 mit C_{2v} -Symmetrie ist bereits von *Müller* und *Nagarajan*¹⁰ durchgeführt worden. Die mittleren quadratischen Schwingungsamplituden für gebundene und nichtgebundene Atome ergeben sich nach Lösung der Säkulargleichungen (1) aus den Elementen der Σ -Matrix wie folgt¹⁰

$$\sigma_{B-Z} = \Sigma_{11}(A_1) \quad (1)$$

$$\sigma_{B-Y} = 1/2 [\Sigma_{22}(A_1) + \Sigma_{44}(B_1)] \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{Y-Z} = & [\Sigma_{11}(A_1) + 1/2 \Sigma_{22}(A_1) + 1/2 \Sigma_{44}(B_1)] \cdot \\ & \cdot \sin^2(\theta/2) + 1/6 [\Sigma_{33}(A_1) + 3 \Sigma_{55}(B_1)] \cdot \\ & \cdot \cos^2(\theta/2) \end{aligned} \quad (3)$$

$$\sigma_{Y-Y} = 2 \Sigma_{22}(A_1) \cdot \sin^2(\theta/2) + 2/3 \Sigma_{33}(A_1) \cos^2(\theta/2) \quad (4)$$

⁴ L. M. Long und D. Dollimore, J. Chem. Soc. [London] **1954**, 4457.

⁵ L. P. Lindeman und M. K. Wilson, J. chem. Physics **24**, 242 (1956).

⁶ J. Goubeau, D. E. Richter und H. J. Becher, Z. anorg. allgem. Chem. **278**, 12 (1955).

⁷ $\nu_1 = \nu(ZBY_2)$, $\nu_2 = \nu(ZBY_2)$, $\nu_3 = \delta_s(ZBY_2)$, $\nu_4 = \nu_{as}(BY)$, $\nu_5 = \delta_{as}(ZBY_2)$, $\nu_6 = \gamma(ZBY_2)$.

⁸ E. Meisingseth, Acta Chem. Scand. **16**, 2321 (1962).

⁹ S. J. Cyvin, Spectrochim. Acta **15**, 828 (1959).

¹⁰ A. Müller und G. Nagarajan, Z. physik. Chem. (im Druck).

unter der Voraussetzung (wie hier angenommen), daß alle Nichtdiagonalelemente der Σ -Matrix bei der Lösung der Säkulargleichungen vernachlässigt werden.

Die unter der Annahme von Valenzwinkeln von 120° und den in Tab. 1 angegebenen Abständen⁵ berechneten mittleren Schwingungs-

Tabelle 1. Grundschwingungen (in cm^{-1}) und Bindungsabstände (in \AA) von gemischten Borhalogeniden

	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(A_1)$	$\nu_3(A_1)$	$\nu_1(B_1)$	$\nu_2(B_1)$	$\nu_3(B_2)$	X—Z	X—Y
¹¹ BF ₂ Cl	696	1242	427	1421	366	604	1,73	1,29
¹⁰ BF ₂ Cl	701	1286	427	1470	366	629	1,73	1,29
¹¹ BFCl ₂	1312	554	266	993	339	524	1,29	1,73
¹⁰ BFCl ₂	1355	557	266	1031	339	547	1,29	1,73
¹¹ BF ₂ Br	632	1208	330	1417	346	568	1,87	1,29
¹⁰ BF ₂ Br	637	1247	330	1468	348	592	1,87	1,29
¹¹ BFB _r ₂	1302	418	183	862	283	492	1,29	1,87
¹⁰ BFB _r ₂	1344	420	183	901	283	514	1,29	1,87
¹¹ BCl ₂ Br	405	878	218	951	208	430	1,87	1,73
¹⁰ BCl ₂ Br	409	916	209	991	209	448	1,87	1,73
¹¹ BClBr ₂	918	343	165	827	195	405	1,73	1,87
¹⁰ BClBr ₂	954	348	172	864	192	424	1,73	1,87

Tabelle 2. Mittlere Schwingungsamplituden von gemischten Borhalogeniden in \AA bei 298°K

	X—Z	X—Y	Z.....Y	Y.....Y
BF ₂ Cl	0,0482	0,0427	0,0578	0,0563
BFCl ₂	0,0428	0,0489	0,0585	0,0676
BF ₂ Br	0,0511	0,0428	0,0589	0,0568
BFB _r ₂	0,0435	0,0516	0,0598	0,0714
BCl ₂ Br	0,0518	0,0492	0,0697	0,0691
BClBr ₂	0,0496	0,0520	0,0709	0,0723

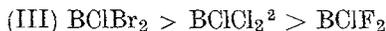
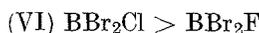
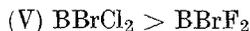
amplituden für 298°K sind aus Tab. 2 ersichtlich. Es wurde darauf verzichtet, für die ¹¹B- und ¹⁰B-Verbindungen gesondert Schwingungsamplituden zu berechnen, da die sich dann ergebenden Unterschiede durch die z. T. berechneten Frequenzen nicht signifikant sein würden (von *Goubreau et al.*⁶ werden ebenfalls keine Isotopendaten angegeben).

Ein Vergleich der mittleren Schwingungsamplituden für chemisch gebundene Atome bei analogen Verbindungen ergibt folgende Gesetzmäßigkeiten

$$u_{\text{B-F}}:$$

$$(I) \text{ BFB}_2 > \text{BFCl}_2 > \text{BFF}_2^2$$

$$(II) \text{ BF}_2\text{Br} > \text{BF}_2\text{Cl} > \text{BF}_2\text{F}^2$$

$u_{\text{B-Cl}}$: $u_{\text{B-Br}}$ ^{11, 12}:

Die BF-, BCl- und BBr-Valenzkraftkonstanten zeigen, wie z. B. für Reihe II und III (Ausnahme BF_2Cl ⁸), den umgekehrten Gang. Nach *Meisinger*⁸ besteht in der Reihe BF_2F , BF_2Cl und BF_2Br ein linearer Zusammenhang zwischen der Kraftkonstante f_{BF} und der Elektronegativität von Z. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, daß der BF- π -Bindungsgrad mit zunehmender Elektronegativität von Z zunimmt. Bei stärker elektronegativen Z wird eine größere positive Ladung am Bor induziert (zunehmende Beanspruchung des σ -Bindungselektronenpaares durch Z), wodurch eine stärkere $p_\pi \cdot p_\pi$ zwischen Bor und Fluor ermöglicht wird.

Im Falle der mittleren Schwingungsamplituden sind die Verhältnisse umgekehrt, wie aus der folgenden von uns abgeleiteten Formel hervorgeht¹³

$$u_{\bar{X}-Y}^2 - (u_{X-Y}^2)^+ = kT [f_{\bar{X}-Y}^{-1} - (f_{X-Y}^{-1})^+]$$

Die hier berechneten mittleren Schwingungsamplituden können bei eventuellen Elektronenbeugungsuntersuchungen von Nutzen sein.

Der eine von uns (A. M.) dankt Herrn Professor Dr. O. Glemser für großzügige Unterstützung.

¹¹ Hier fällt BJ_3 ² aus der Reihe.

¹² Man sollte jedoch erwarten, daß im BBr_3 der Wert für $u_{\text{B-Br}}$ größer ist als in den anderen Molekülen der Reihe (V) und (VI).

¹³ A. Müller und G. Nagarajan, Z. physik. Chem. (im Druck). A. Müller, Naturwissenschaften (im Druck).