

Mittlere Schwingungsamplituden einiger linearer XY_2 -Interhalogenanionen

Von

E. J. Baran

Aus der Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 13. September 1973)

Mean Amplitudes of Vibration of Some Linear XY_2 -Interhalogen Anions

The mean amplitudes of vibration of ICl_2^- , IBr_2^- , $BrCl_2^-$ and ClF_2^- have been calculated, from known spectroscopic data, in the temperature range between 0° and $1000^\circ K$. Also generalized mean-square amplitudes and values for the *Bastiansen—Morino* shrinkage effect are reported. The results are briefly discussed.

Um weiteren Einblick in die Bindungsverhältnisse sowie in die Schwingungseigenschaften einfacher anorganischer Verbindungen zu erhalten, haben wir in letzter Zeit mehrmals Berechnungen von Molekulareigenschaften aus spektroskopischen Daten unternommen (vgl. z. B. ^{1, 2}). In diesem Zusammenhang beschäftigen wir uns in der vorliegenden Abhandlung besonders mit der Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden von Interhalogenverbindungen³⁻⁵.

Solche Berechnungen erscheinen von Bedeutung und Interesse, bes. wenn man berücksichtigt, daß mittlere Schwingungsamplituden in manchen Fällen und für bestimmte Bindungen sehr charakteristisch sind⁶. Außerdem ist über entsprechende Werte im Falle von Halogen—Halogen-Bindungen noch sehr wenig bekannt^{7, 8}.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir die Ergebnisse der Berechnungen von mittleren Schwingungsamplituden einiger linearer XY_2 -Species mitteilen.

1. Schwingungsfrequenzen

In einer vorangehenden Arbeit haben wir bereits mittlere Schwingungsamplituden für das fast lineare BrF_2^- -Ion berechnet⁴; jetzt haben wir dazu auch für JCl_2^- , JBr_2^- , $BrCl_2^-$ und ClF_2^- entsprechende

Berechnungen durchgeführt. Die Schwingungsfrequenzen der vier Ionen sind aus Tab. 1 zu entnehmen.

Für lineare XY_2 -Species ($D_{\infty h}$ -Symmetrie) sind drei Schwingungen zu erwarten. Da in diesen Fällen das Alternativverbot gilt, darf keine Schwingung gleichzeitig Raman- und IR-aktiv sein. Die symmetrische Valenzschwingung ist Raman-aktiv, während die antisymmetrische Valenzschwingung und die Deformationsschwingung Infrarot-aktivität zeigen⁹.

Im Falle von ClF_2^- , wo nur Werte für die zwei Valenzschwingungen vorhanden sind, haben wir für die Deformationsschwingung einen

Tabelle 1. *Schwingungsfrequenzen der berechneten Ionen* (in cm^{-1})

Ion	ν_1	ν_2	ν_3	Literatur
JCl_2^-	254	138	226	12
JBr_2^-	160	98	171	12
$BrCl_2^-$	267	140	223	13
ClF_2^-	475	230*	635	12

* Vgl. Text.

Wert von 230 cm^{-1} angenommen, welcher für die (F . . . F)-Amplitude ein plausibles Ergebnis liefert. Es sei zu betonen, daß der Wert dieser Schwingungsfrequenz keinen Einfluß auf die Cl—F-Amplituden hat, so daß wenigstens diese Werte mit absoluter Sicherheit korrekt sind.

2. Mittlere Schwingungsamplituden

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir, wie schon in anderen ähnlichen Fällen, die „Methode der Charakteristischen Schwingungen“ von Müller¹⁰ (vgl. auch ^{2, 6}) benutzt. Die Anwendung dieser Methode erschien auch bei den hier untersuchten Species als sinnvoll, da in allen Fällen das Zentralatom eine bedeutend höhere Masse als die Außenatome besitzt (vgl. hierzu auch ¹¹).

Die Ergebnisse im Temperaturbereich zwischen 0° und $1000^\circ K$ sind aus den Tab. 2 und 3 zu entnehmen. Abb. 1 zeigt, als typisches Beispiel, die Form der Temperaturabhängigkeit beim JCl_2^- .

Alle Ionen zeigen über den ganzen Temperaturbereich ein normales Verhalten, indem diejenigen Amplituden, die von den höchsten Schwingungsfrequenzen abhängen, die kleinsten Werte zeigen sowie auch weniger temperaturabhängig sind; auch das früher⁴ untersuchte BrF_2^- zeigte ein ähnliches Verhalten.

Ein Vergleich der Amplitudenwerte der gebundenen X — Y -Atome mit allen bis jetzt bekannten Zahlen für entsprechende Interhalogenbindungen zeigte weiterhin, daß die hier untersuchten Species die

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) von JCl_2^- und JBr_2^-*

T (°K)	JCl_2^-		JBr_2^-	
	u_{J-Cl}	$u_{Cl \dots Cl}$	u_{J-Br}	$u_{Br \dots Br}$
0,0	0,0507	0,061	0,0453	0,051
100,0	0,0525	0,063	0,0496	0,057
200,0	0,0611	0,072	0,0617	0,071
298,16	0,0708	0,083	0,0732	0,085
300,0	0,0710	0,083	0,0734	0,085
400,0	0,0803	0,093	0,0838	0,097
500,0	0,0888	0,103	0,0932	0,108
600,0	0,0968	0,113	0,1018	0,118
700,0	0,1042	0,121	0,1098	0,127
800,0	0,1111	0,129	0,1172	0,136
900,0	0,1177	0,137	0,1242	0,144
1000,0	0,1239	0,144	0,1309	0,152

Tabelle 3. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) von $BrCl_2^-$ und ClF_2^-*

T (°K)	$BrCl_2^-$		ClF_2^-	
	u_{Br-Cl}	$u_{Cl \dots Cl}$	u_{Cl-F}	$u_{F \dots F}$
0,0	0,0539	0,060	0,0488	0,061
100,0	0,0558	0,061	0,0488	0,061
200,0	0,0650	0,069	0,0497	0,063
298,16	0,0752	0,079	0,0523	0,068
300,0	0,0754	0,079	0,0523	0,068
400,0	0,0853	0,089	0,0559	0,073
500,0	0,0944	0,098	0,0598	0,079
600,0	0,1029	0,107	0,0638	0,085
700,0	0,1107	0,115	0,0677	0,091
800,0	0,1181	0,123	0,0716	0,096
900,0	0,1251	0,130	0,0753	0,102
1000,0	0,1317	0,137	0,0789	0,107

höchsten mittleren Schwingungsamplituden besitzen. Diese Tatsache erscheint jedoch nicht unerwartet, da bei allen diesen Ionen nur sehr schwache Halogen—Halogen-Bindungen vorhanden sein sollten, was auch durch die ziemlich niedrigen Werte der entsprechenden Kraftkonstanten bestätigt wird^{12, 13}. Die einzigen anderen Interhalogenanionen, welche vergleichbar hohe mittlere Schwingungsamplituden

zeigen, sind die D_{4h} -Species ClF_4^- , BrF_4^- , JF_4^- und JCl_4^- ^{5, 14}. Beide Gruppen von Substanzen besitzen anscheinend auch sehr ähnliche Bindungsverhältnisse, indem alle Bindungen einen ziemlich starken ionischen Anteil aufweisen (vgl. z. B.^{12, 15}). Diese Bindungen kann man am besten mit einer vereinfachten MO-Näherung als halb-ionische 3-Zenter-4-Elektronen-p- σ -Bindung beschreiben^{12, 15} (vgl. auch¹⁶).

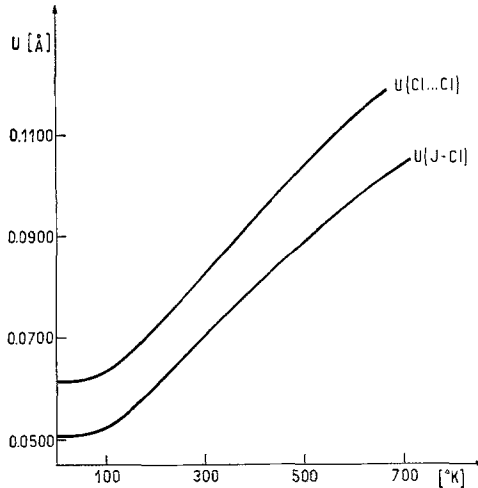


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der mittleren Schwingungsamplituden bei JCl_2^-

In der Theorie der Molekularschwingungen wie auch für einige praktische Anwendungen (z. B. zur Auswertung von Elektronbeugungsdiagrammen) sind weiterhin auch die sog. „generalisierten mittleren-quadratischen Schwingungsamplituden“ sehr nützlich. Dieser Begriff wurde erstmals durch *Morino* und *Hirota*¹⁷ eingeführt, und er fand danach weitgehende Anwendung.

Für jedes Atompaar eines Moleküls, kann man folgende Größen definieren (vgl. auch⁷):

- a) mittlere-quadratische parallele Amplitude: $\langle \Delta z^2 \rangle$,
- b) mittlere-quadratische senkrechte Amplitude: $\langle \Delta x^2 \rangle$ und $\langle \Delta y^2 \rangle$,
- c) mittlere Kreuzprodukte: $\langle \Delta x \Delta y \rangle$; $\langle \Delta y \Delta z \rangle$ und $\langle \Delta z \Delta x \rangle$.

Soferne die Näherung der kleinsten Schwingungen gültig ist, ist die mittlere-quadratische parallele Amplitude einem gegebenen interatomaren Abstand mit der mittleren quadratischen Schwingungsamplitude (u^2) identisch.

*Cyvin*¹⁸ hat für verschiedene Moleküle Gleichungen abgeleitet, welche es ermöglichen, die generalisierten mittleren-quadratischen Schwingungsamplituden in ganz einfacher Weise aus den Σ -Matrix-Elementen zu berechnen (Σ ist die symmetrisierte mittlere-quadratische Amplitudenmatrix).

Tabelle 4. *Generalisierte mittlere-quadratische Amplituden (in Å) von JCl_2^- und JBr_2^-*

Ion	Abstand	T (°K)	$\langle \Delta z^2 \rangle$	$\langle \Delta x^2 \rangle = \langle \Delta y^2 \rangle$	Kreuzprodukt
JCl_2^-	J—Cl	0,0	0,002575	0,002685	0
		298,16	0,005015	0,008360	0
		600,0	0,009370	0,016377	0
		800,0	0,012350	0,021750	0
		1000,0	0,015355	0,027137	0
	Cl . . . Cl	0,0	0,003740	0	0
		298,16	0,006860	0	0
		600,0	0,012680	0	0
		800,0	0,016680	0	0
		1000,0	0,020720	0	0
JBr_2^-	J—Br	0,0	0,002055	0,002432	0
		298,16	0,005355	0,010475	0
		600,0	0,010365	0,020787	0
		800,0	0,013745	0,027662	0
		1000,0	0,017135	0,034545	0
	Br . . . Br	0,0	0,002640	0	0
		298,16	0,007160	0	0
		600,0	0,013900	0	0
		800,0	0,018440	0	0
		1000,0	0,023000	0	0

Wir haben an Hand der Σ -Matrix-Elemente, die sich aus der „Methode der Charakteristischen Schwingungen“ ergeben, die generalisierten mittleren-quadratischen Schwingungsamplituden der vier Ionen berechnet. Die Ergebnisse, bei verschiedener Temperaturen, sind in Tab. 4 und 5 zusammengestellt. Die mittleren Kreuzprodukte sind bei linearen XY_2 -Species für beide Abstände (d. h. $X—Y$ und $Y . . . Y$) gleich Null¹⁸.

3. Bastiansen—Morino-Schrumpfeffekt

Für lineare XY_2 -Verbindungen hängt der *Bastiansen—Morino*-Schrumpfeffekt nur vom Wert der Deformationsschwingung ab⁷;

Tabelle 5. *Generalisierte mittlere-quadratische Amplituden (in Å) von BrCl₂⁻ und ClF₂⁻*

Ion	Abstand	<i>T</i> (°K)	$\langle \Delta z^2 \rangle$	$\langle \Delta x^2 \rangle = \langle \Delta y^2 \rangle$	Kreuzprodukt	
BrCl ₄ ⁻	Br—Cl	0,0	0,002900	0,003205	0	
		298,16	0,005665	0,009847	0	
		600,0	0,010580	0,019272	0	
		800,0	0,013945	0,025592	0	
		1000,0	0,017345	0,031930	0	
	Cl . . . Cl	0,0	0,003560	0	0	
		298,16	0,006280	0	0	
		600,0	0,011500	0	0	
		800,0	0,015120	0	0	
		100,00	0,018780	0	0	
	ClF ₂ ⁻	Cl—F	0,0	0,002380	0,003970	0
			298,16	0,002735	0,007925	0
			600,0	0,004070	0,014857	0
			800,0	0,005125	0,019597	0
1000,0			0,006225	0,024372	0	
F . . . F		0,0	0,003740	0	0	
		298,16	0,004580	0	0	
		600,0	0,007260	0	0	
		800,0	0,009280	0	0	
		1000,0	0,011360	0	0	

Tabelle 6. *Werte für den Bastiansen—Morino-Schrumpfeffekt (in Å)*

<i>T</i> (°K)	JCl ₂ ⁻	JBr ₂ ⁻	BrCl ₂ ⁻	ClF ₂ ⁻
0	0,0021	0,0018	0,0028	0,0044
298,16	0,0066	0,0080	0,0087	0,0088
600	0,0128	0,0159	0,0171	0,0165
800	0,0170	0,0211	0,0227	0,0218
1000	0,0213	0,0264	0,0284	0,0271

und man kann ihn, bei Kenntnis der Σ_{22} -Matrixelemente, ganz einfach nach folgender Gleichung⁷ berechnen:

$$\delta = \frac{1}{2} \cdot R^{-1} \cdot \Sigma_{22}$$

wobei *R* der Atomabstand ist.

Von den hier berechneten Ionen liegt nur für JCl₂⁻ ein experimenteller, durch vollständige Kristallstrukturuntersuchung erhaltener, Wert

für den Abstand vor, und zwar beträgt er nach neuesten Untersuchungen im $(\text{CH}_3)_4\text{NJCl}_2$ 2,55 Å¹⁹. Für die anderen drei Ionen wurden folgende Werte angenommen: JBr_2^- : 2,62 Å; BrCl_2^- : 2,25 Å und ClF_2^- : 1,80 Å.

Die Werte für den Schrumpfeffekt sind aus Tab. 6 zu entnehmen. Hieraus ist zu erkennen, daß dieser bei allen Ionen eine ziemlich große Temperaturabhängigkeit zeigt, so wie es auch für Verbindungen mit ziemlich niedrigen Deformationsschwingungsfrequenzen zu erwarten ist⁷.

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

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

Literatur

- ¹ *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **27 a**, 1000 (1972); An. Asoc. Quím. Argent. **61**, 79 (1973); l. c., im Druck; *E. J. Baran* und *P. J. Aymonino*, Z. Naturforsch. **27 b**, 1568 (1972); *E. J. Baran*, *J. C. Pedregosa* und *P. J. Aymonino*, J. Mol. Struct., im Druck.
- ² *E. J. Baran*, An. Asoc. Quím. Argent., im Druck.
- ³ *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **28 a**, 1376 (1973); Z. Chem., im Druck; in Vorbereitung.
- ⁴ *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **28 b**, im Druck.
- ⁵ *E. J. Baran*, J. Mol. Struct., im Druck.
- ⁶ *A. Müller*, *E. J. Baran* und *K. H. Schmidt*, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: Molecular Structures and Vibrations (*S. J. Cyvin*, Hrsg.). Amsterdam: Elsevier. 1972.
- ⁷ *S. J. Cyvin*, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes. Amsterdam: Elsevier. 1968.
- ⁸ *S. J. Cyvin* (Hrsg.), Molecular Structures and Vibrations. Amsterdam: Elsevier. 1972.
- ⁹ *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorg. Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- ¹⁰ *A. Müller*, *C. J. Peacock*, *H. Schulze* und *U. Heidborn*, J. Mol. Struct. **3**, 252 (1969).
- ¹¹ *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **25 a**, 1292 (1970).
- ¹² *A. G. Maki* und *R. Forneris*, Spectrochim. Acta **23 A**, 867 (1967); *K. O. Christe*, *W. Sawodny* und *P. Guertin*, Inorg. Chem. **6**, 1159 (1967).
- ¹³ *J. C. Evans* und *G. Y. S. Lo*, J. Chem. Phys. **44**, 4356 (1966).
- ¹⁴ *G. Nagarajan*, J. Mol. Spectrosc. **12**, 198 (1964).
- ¹⁵ *K. O. Christe* und *D. Naumann*, Inorg. Chem. **12**, 59 (1973).
- ¹⁶ *G. C. Pimentel*, J. Chem. Phys. **19**, 446 (1951); *R. E. Rundle*, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 112 (1963); *E. E. Havinga* und *E. H. Wibenga*, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **78**, 724 (1959).
- ¹⁷ *Y. Morino* und *E. Hirota*, J. Chem. Phys. **23**, 737 (1955).
- ¹⁸ *S. J. Cyvin*, Spectrochim. Acta **17**, 1219 (1961).
- ¹⁹ *G. J. Visser* und *A. Vos*, Acta Crystallogr. **17**, 1336 (1964).