

Mittlere Schwingungsamplituden von AlH_4^- und AlD_4^-

(Kurze Mitteilung)

Von

Enrique J. Baran

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

(Eingegangen am 10. Mai 1975)

Mean Amplitudes of Vibration of AlH_4^- and AlD_4^-

The mean amplitudes of vibration for the tetrahedral AlH_4^- and AlD_4^- ions have been calculated from known spectroscopic data. The results are briefly discussed.

Über mittlere Schwingungsamplituden von Hydrid-Ionen ist noch sehr wenig bekannt (vgl. z. B.^{1, 2}). Um diese Informationslücke zu schließen, haben wir mit der Berechnung solcher Systeme begonnen. In der vorliegenden Arbeit wollen wir die Ergebnisse für das tetraedrische Tetrahydroaluminat(III)-Ion und für das entsprechende deuterte Hydrid mitteilen.

Die dazu erforderlichen spektroskopischen Daten wurden der Arbeit von *Shirk* und *Shriver*³ entnommen; sie stammen von der Untersuchung der Tetraäthylammoniumsalze $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AlH}_4]$ bzw. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{AlD}_4]$ und sind in Tab. 1 wiedergegeben. Auch wir glauben, wie die eben erwähnten Autoren, daß die Intensität der ν_2 -Bande im Ramaneffekt größer als die der ν_4 -Schwingung sein könnte, während im Infrarotspektrum dieses Verhalten umgekehrt sein müßte. Dies entspricht auch jüngsten Erfahrungen bei der Untersuchung von tetraedrischen Oxiden und Oxoanionen der Übergangsmetalle^{4, 5}. Unter Anwendung dieses Kriteriums wurde also die in Tab. 1 gegebene Zuordnung der Schwingungen gewählt.

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir die „Methode der charakteristischen Schwingungen“ von *A. Müller*^{6, 7} benutzt, welche, wie wir vor kurzem gezeigt haben⁸, für tetraedrische MH_4 - und MD_4 -Species ausgezeichnete Resultate liefert. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse im Bereich zwischen 0 und 600 K ist Tab. 2 zu entnehmen.

Hieraus ist deutlich zu ersehen, daß sowohl die Al—H- wie auch die

Al—D-Bindung eine nur ganz geringe Temperaturabhängigkeit zeigen. Bei den nicht gebundenen Atompaaren ist diese Abhängigkeit erwartungsgemäß etwas größer, aber auch nicht allzu bedeutend.

Interessant ist auch noch ein Vergleich mit den isoelektronischen Molekülen SiH_4 bzw. SiD_4 . Beide Species zeigen kleinere Amplitudenwerte als die entsprechenden Aluminium-Verbindungen (bei 298 K

Tabelle 1. *Grundschwingungen von AlH_4^- und AlD_4^- (in cm^{-1})*³

Ion	ν_1 (A_1)	ν_2 (E)	ν_3 (F_2)	ν_4 (F_2)
AlH_4^-	1757	772	1678	760
AlD_4^-	1256	549	1220	560

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden von AlH_4^- und AlD_4^- (in Å)*

T K	AlH_4^-		AlD_4^-	
	$u_{\text{Al-H}}$	$u_{\text{H...H}}$	$u_{\text{Al-D}}$	$u_{\text{D...D}}$
0	0,1005	0,166	0,0853	0,139
100	0,1005	0,166	0,0853	0,139
200	0,1005	0,167	0,0853	0,141
298,16	0,1006	0,169	0,0855	0,145
300	0,1006	0,169	0,0855	0,145
400	0,1008	0,173	0,0863	0,152
500	0,1013	0,178	0,0877	0,159
600	0,1022	0,184	0,0898	0,168

weist die Si—H-Bindung einen Amplitudenwert von 0,0889 Å auf, während er für die Si—D-Bindung 0,0750 Å beträgt⁸). Dies ist auch der zu erwartende Gang, da in isoelektronischen Reihen die Amplitudenwerte mit zunehmender positiven Ladung am Zentralatom abnehmen müssen^{7, 9}.

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

Der Autor dankt dem „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ für seine Unterstützung.

Literatur

- ¹ S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*. Amsterdam: Elsevier. 1968.
- ² S. J. Cyvin (Hrsg.), *Molecular Structures and Vibrations*. Amsterdam: Elsevier. 1972.

- ³ *A. E. Shirk* und *D. F. Shriver*, *J. Amer. Chem. Soc.* **95**, 5904 (1973).
⁴ *N. Weinstock*, *H. Schulze* und *A. Müller*, *J. chem. Physics* **59**, 5063 (1973).
⁵ *A. Müller*, *N. Weinstock* und *E. J. Baran*, in Vorbereitung.
⁶ *A. Müller*, *C. J. Peacock*, *H. Schulze* und *U. Heidborn*, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
⁷ *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.
⁸ *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **106**, 121 (1975).
⁹ *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **105**, 1148 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran
Facultad de Ciencias Exactas
Calle 47 esq. 115
La Plata
Argentinien