

## Mittlere Schwingungsamplituden der Tetrahalogeno-Aluminate

Enrique J. Baran

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, 1900 La Plata, Argentinien

(Z. Naturforsch. 31a, 217–218 [1976]; eingegangen am 31. Oktober 1975)

*Mean Amplitudes of Vibration for the Tetrahalogeno Aluminates*

Mean amplitudes of vibration for the  $\text{AlX}_4^-$  ions ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) have been calculated from known spectroscopic data, using the L-Matrix Method. The results are briefly discussed, especially in relation with those of isoelectronic species.

Vor kurzem haben Cyvin und Mitarbeiter<sup>1</sup> mittlere Schwingungsamplituden der dimeren und monomeren  $\text{Al}_2\text{X}_6^-$  bzw.  $\text{AlX}_3$ -Spezies ( $X = \text{Halogen}$ ) berechnet. Um weitere Einsicht in die Bindungseigenschaften von Aluminium-Halogen-Bindungen zu erhalten, und als Teil unserer derzeitigen Untersuchungen an Verbindungen mit Metall-Halogen-Bindungen, haben wir jetzt auch ähnliche Berechnungen für die entsprechenden tetraedrischen  $\text{AlX}_4^-$ -Anionen durchgeführt.

Die erforderlichen spektroskopischen Daten wurden der Arbeit von Gilbert et al.<sup>2</sup> entnommen, welche durch Raman-Messungen an Aluminium-Halogenid-Schmelzen erhalten wurden. Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir die sog. L-Matrix-Methode von A. Müller<sup>3, 4</sup> benutzt, welche auch noch in sehr ungünstigen Fällen, bei welchen das Massenverhältnis zwischen Zentral- und Außenatom  $< 1$  ist, sehr gute Ergebnisse liefert<sup>3</sup>. Um diesen Punkt genau zu prüfen, haben wir für die schwersten Moleküle, welche mit den entsprechenden  $\text{AlX}_4^-$ -Anionen isoelektronisch sind (d. h.  $\text{SiBr}_4$  und  $\text{SiJ}_4$ ), die Amplitudenwerte nach dieser Methode berechnet und mit Daten aus vollständigen Rechnungen<sup>5</sup> verglichen, wobei sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung ergab.

Die Ergebnisse für die Tetrahalogeno-Aluminate, bei verschiedenen Temperaturen, sind Tab. 1 zu entnehmen. Die Aluminium-Halogen-Bindungen zeigen ab 298,16 K den erwarteten Gang, indem die mittleren Schwingungsamplituden in der Reihe vom Fluor zum Jod zunehmen. Die entsprechenden Kraftkonstanten nehmen, natürlich, in gleicher Richtung ab ( $\text{Al}-\text{F} = 4,33$ ;  $\text{Al}-\text{Cl} = 2,58$ ;  $\text{Al}-\text{Br} = 2,06$  und

Tab. 1. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) der Tetrahalogeno-Aluminate bei verschiedenen Temperaturen.

Spezies	Abstand	Temperatur (K)		
		0	298,16	500
$\text{AlF}_4^-$	Al–F	0,0453	0,0467	0,0512
	F...F	0,068	0,085	0,104
$\text{AlCl}_4^-$	Al–Cl	0,0484	0,0539	0,0634
	Cl...Cl	0,066	0,104	0,132
$\text{AlBr}_4^-$	Al–Br	0,0465	0,0554	0,0670
	Br...Br	0,057	0,113	0,145
$\text{AlJ}_4^-$	Al–J	0,0488	0,0624	0,0768
	J...J	0,057	0,128	0,165

$\text{Al}-\text{J} = 1,59 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ <sup>2</sup>. Die Tatsache, daß bei 0 K dieser Gang noch nicht zu erkennen ist, kann man wahrscheinlich damit erklären, daß bei dieser Temperatur bei den Spezies mit schwereren Außenatomen der Masseneffekt die Kraftkonstanteneffekte überwiegt (sog. „Tieftemperatur-Anomalie“, vgl. z. B. <sup>6, 7</sup>).

Nur für  $\text{AlCl}_4^-$  wurden bereits früher mittlere Schwingungsamplituden rechnerisch erhalten<sup>5</sup>. Die so erhaltenen Werte stehen in ausgezeichnetem Einklang mit denjenigen aus Tab. 1.

Ein Vergleich der Ergebnisse von Tab. 1 mit den Amplitudewerten, die für die entsprechenden  $\text{AlX}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{X}_6^-$ -Spezies erhalten wurden<sup>1</sup>, zeigt deutlich, daß die mittleren Schwingungsamplituden der Al-X-Bindungen weitgehend charakteristisch sind (vgl. auch <sup>8</sup>). Die Al-X-Amplitudewerte der  $\text{AlX}_4^-$ -Ionen liegen denjenigen der  $\text{Al}_2\text{X}_6^-$ -Moleküle näher; weiterhin sind bei  $X = \text{F}, \text{Cl}$  die Werte der  $\text{AlX}_3$ -Monomeren etwas niedriger als diejenigen der tetraedrischen Anionen und der entsprechenden Dimeren, während sie bei  $X = \text{Br}, \text{J}$  ein wenig höher liegen. Auch die Werte der nicht gebundenen ( $X \dots X$ )-Atompaare treten meistens in ziemlich begrenzten Bereichen auf.

Interessant ist auch noch ein Vergleich der berechneten Amplitudewerte der Aluminium-Halogen-Bindungen mit denjenigen entsprechender isoelektronischer Spezies. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, ergibt sich in allen Fällen der erwartete Gang (vgl. z. B. <sup>8–10</sup>), indem die mittlere Schwingungsampli-

Tab. 2. Vergleich der mittleren Schwingungsamplituden, bei 298 K, der Al-X-Bindungen mit entsprechender Bindung bei isoelektronischen Spezies (Werte in Å, <sup>a</sup> Werte aus Ref. <sup>5</sup>).

X	$\text{AlX}_4^-$	$\text{SiX}_4^-$ <sup>a</sup>	$\text{PX}_4^+$ <sup>a</sup>
F	0,047	0,039	—
Cl	0,054	0,046	0,043
Br	0,055	0,049	0,049
J	0,062	0,054	—

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 esq. 115, 1900 La Plata, Argentinien.

tude beim Übergang vom Anion zum isoelektronischen Molekül, und von diesem zum entsprechenden Kation, abnimmt; d. h., die Bindungsstärken bzw. Kraftkonstanten nehmen in gleicher Richtung zu (z. B.  $\text{AlCl}_4^- = 2,58$ ;  $\text{SiCl}_4 = 2,71$  und  $\text{PCl}_4^+ = 3,10 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ )<sup>2, 11</sup>. Die Tatsache, daß sich bei den hier berechneten Verbindungen ein solcher Gang

deutlich feststellen läßt, ist ein weiterer Beweis für die Gültigkeit der Ergebnisse und für die Anwendbarkeit der gewählten Rechenmethode.

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

- <sup>1</sup> O. Tørset u. S. J. Cyvin, Spectr. Lett. **7**, 219 [1974]; S. J. Cyvin, Spectr. Lett. **7**, 255 [1974]; A. Phongsatha u. S. J. Cyvin, Spectr. Lett. **7**, 349 [1974]; A. Phongsatha u. S. J. Cyvin, Spectr. Lett. **7**, 365 [1974]; S. J. Cyvin u. A. Phongsatha, Spectr. Lett. **7**, 523 [1974].
- <sup>2</sup> B. Gilbert, G. Mamantov u. G. M. Begun, Inorg. nucl. chem. Lett. **10**, 1123 [1974].
- <sup>3</sup> A. Müller, Z. physik. Chem. Leipzig **238**, 116 [1968].
- <sup>4</sup> C. J. Peacock u. A. Müller, J. Mol. Spectroscopy **26**, 454 [1968].
- <sup>5</sup> A. Müller u. S. J. Cyvin, J. Mol. Spectroscopy **26**, 315 [1968].

- <sup>6</sup> S. J. Cyvin, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1968.
- <sup>7</sup> E. J. Baran, Z. physik. Chem. Leipzig **255**, 1022 [1974].
- <sup>8</sup> A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt, „Characteristic Mean Amplitudes of Vibration“ in „Molecular Structures and Vibrations“ (S. J. Cyvin, Herausgeber), Elsevier Publ. Co., Amsterdam 1972.
- <sup>9</sup> A. Müller, B. Krebs u. C. J. Peacock, Z. Naturforsch. **23 a**, 1024 [1968].
- <sup>10</sup> E. J. Baran, Monatsh. Chem. **105**, 1148 [1974].
- <sup>11</sup> A. Müller u. B. Krebs, J. Mol. Spectroscopy **24**, 180 [1967].