Kurze Mitteilung

Mittlere Schwingungsamplituden von HBCl_2 , AlCl_2 und HGaCl_2

E. J. Baran

Química Inorgánica (QUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
C. Correo 962, 1900-La Plata, Argentinien

Mean Amplitudes of Vibration of HBCl_2 , AlCl_2 and HGaCl_2 (Short Commun.)

Summary. Mean amplitudes of vibration of the isostructural molecules HBCl_2 , AlCl_2 and HGaCl_2 and of its deuterated analogous have been calculated from spectroscopic data in a wide temperature range. The results are briefly discussed and some comparisons with data of related species are also made.

Keywords. HBCl_2 ; AlCl_2 ; HGaCl_2 ; Mean amplitudes of vibration; Temperature dependence; Bond properties.

Schnöckel und Mitarb. konnten vor kurzem die interessante Verbindung HGaCl_2 in einer Argon-Matrix isolieren und spektroskopisch charakterisieren [1]. Diese besitzt, genau wie die bereits bekannten Spezies HBCl_2 [2] und AlCl_2 [3], eine planare C_{2v} -Struktur.

Da über mittlere Schwingungsamplituden von einfachen monomeren Verbindungen der Borgruppe praktisch nichts bekannt ist [4], erschien es interessant eine solche Berechnung für diese drei isostrukturellen Moleküle zu unternehmen.

Genau wie bei früher durchgeführten Berechnungen wurden die mittleren Schwingungsamplituden an Hand der „Methode der charakteristischen Schwingungen“ von Müller [4–6] erhalten. Bekanntlich liefert diese Methode für einfache C_{2v} -Spezies besonders gute Ergebnisse [7].

Die erforderlichen Strukturparameter bzw. Schwingungsfrequenzen wurden, soweit vorhanden, den drei oben erwähnten Arbeiten [1–3] entnommen; lediglich die XCl_2 -Deformationsschwingungen wurden abgeschätzt ($\text{BCl}_2 = 150$, $\text{AlCl}_2 = 180$ und $\text{GaCl}_2 = 130 \text{ cm}^{-1}$) während einige nicht vorhandene Atomabstände mit der bekannten Gleichung von Schomaker und Stevenson [8] abgeschätzt wurden. Die Bindungswinkel wurden gleich 120° gesetzt.

Die berechneten mittleren Schwingungsamplituden der X-Cl ($^{11}\text{B-}^{35}\text{Cl}$; $\text{Al-}^{35}\text{Cl}$; $^{69}\text{Ga-}^{35}\text{Cl}$)-Bindungen, sowie diejenigen der entsprechenden nicht gebundenen $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Paare im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K, sind Tabelle 1 zu

Tabelle 1. Mittlere Schwingungsamplituden der X -Cl-Bindungen und der nicht gebundenen Cl...Cl-Paare (Werte in Å)

T (K)	HBCl ₂		HAlCl ₂		HGaCl ₂	
	u_{B-Cl}	$u_{Cl...Cl}$	u_{Al-Cl}	$u_{Cl...Cl}$	u_{Ga-Cl}	$u_{Cl...Cl}$
0	0.0460	0.070	0.0453	0.062	0.0412	0.069
100	0.0460	0.078	0.0453	0.065	0.0413	0.078
200	0.0461	0.098	0.0463	0.078	0.0432	0.098
298.16	0.0467	0.116	0.0489	0.091	0.0469	0.116
300	0.0467	0.117	0.0489	0.091	0.0470	0.116
400	0.0479	0.133	0.0525	0.103	0.0514	0.132
500	0.0496	0.148	0.0563	0.114	0.0558	0.147
600	0.0516	0.162	0.0602	0.124	0.0601	0.161
700	0.0538	0.174	0.0640	0.134	0.0642	0.173
800	0.0561	0.186	0.0677	0.143	0.0682	0.185
900	0.0584	0.197	0.0713	0.151	0.0720	0.196
1000	0.0607	0.208	0.0747	0.159	0.0756	0.206

Tabelle 2. Mittlere Schwingungsamplituden der X -H und X -D-Bindungen (Werte in Å)

T (K)	HBCl ₂	DBCl ₂	HAlCl ₂	DAIcl ₂	HGaCl ₂	DGaCl ₂
	u_{BH}	u_{BD}	u_{AlH}	u_{AlD}	u_{GaH}	u_{GaD}
0	0.0852	0.0736	0.0949	0.0802	0.0924	0.0776
100	0.0852	0.0736	0.0949	0.0802	0.0924	0.0776
200	0.0852	0.0736	0.0949	0.0802	0.0924	0.0776
298.16	0.0852	0.0737	0.0950	0.0804	0.0925	0.0777
300	0.0852	0.0737	0.0950	0.0804	0.0925	0.0777
400	0.0853	0.0739	0.0953	0.0810	0.0926	0.0782
500	0.0855	0.0743	0.0957	0.0820	0.0929	0.0790
600	0.0858	0.0750	0.0964	0.0833	0.0934	0.0803
700	0.0862	0.0760	0.0974	0.0854	0.0942	0.0820
800	0.0868	0.0771	0.0987	0.0876	0.0953	0.0840
900	0.0875	0.0785	0.1002	0.0900	0.0967	0.0862
1000	0.0884	0.0800	0.1020	0.0925	0.0982	0.0885

entnehmen. Entsprechende Werte für die X -H bzw. X -D-Bindungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Eine Analyse dieser Ergebnisse erlaubt folgende Kommentare und Schlußfolgerungen:

1. Die B-Cl-Amplitudenwerte sind deutlich kleiner als diejenigen der anderen beiden Verbindungen, während diese unter sich nicht sehr verschieden sind. Was die nicht gebundenen Cl...Cl-Paare betrifft, so zeigen die Bor- und Gallium-Verbindungen praktisch gleiche Werte, während diejenigen von HAlCl₂ bedeutend niedriger liegen.

2. Die prozentuelle Temperaturabhängigkeit der mittleren $X\text{-Cl}$ -Schwingungsamplituden wächst deutlich mit zunehmender Atomzahl des Zentralatoms.
3. Die $B\text{-Cl}$ -Amplitudenwerte sind etwas geringer als diejenigen welche für BCl_3 berechnet wurden (ca. $0.050 \text{ \AA}$ bei 298 K [4]). Dieses Ergebnis deutet auf eine geringfügig stärkere $B\text{-Cl}$ -Bindung im Falle von HBCl_2 .
4. Auch bei den $X\text{-H}$ bzw. $X\text{-D}$ Amplituden beobachtet man für die Borverbindung die kleinsten Werte, während diejenigen der Aluminium- und Gallium-Verbindungen etwas höher liegen und unter sich weniger unterschiedlich sind. Besonders interessant ist dabei die Beobachtung, daß die Ga-H (Ga-D)-Werte im ganzen Temperaturbereich geringer als diejenigen der Aluminiumverbindungen sind, was jedoch in gutem Einklang mit den entsprechenden Kraftkonstantenwerten steht [$f(\text{GaH}) = 2.38 \text{ m dyn/\AA}$ gegen $f(\text{AlH}) = 2.19 \text{ m dyn/\AA}$] [1].
5. Erwartungsgemäß liegen alle $X\text{-H}$ bzw. $X\text{-D}$ -Werte deutlich niedriger als bei den entsprechenden XH_4^- bzw. XD_4^- -Anionen (z.B. bei 298 K : $\text{BH}_4^- = 0.0900 \text{ \AA}$; $\text{BD}_4^- = 0.0779 \text{ \AA}$ [9]; $\text{AlH}_4^- = 0.1006 \text{ \AA}$; $\text{AlD}_4^- = 0.0855 \text{ \AA}$ [10]; $\text{GaH}_4^- = 0.0982 \text{ \AA}$ [11]). Die Ga-H -Amplitudenwerte liegen aber in einem ganz ähnlichen Bereich wie bei $(\text{GaHCl}_2)_2$ ($0.092 \text{ \AA}$ bei 298 K [11]) und etwas niedriger als bei $(\text{CH}_3)_3\text{NGaH}$ ($0.096 \text{ \AA}$ bei 298 K [11]).
6. Besonders interessant ist, daß in Übereinstimmung mit der Stärke dieser Bindungen die Temperaturabhängigkeit der $X\text{-H}$ und $X\text{-D}$ -Bindungen sehr gering ist.

Obwohl dies nur bedingt relevant ist, haben wir auch noch die mittleren Schwingungsamplituden für die nicht gebundenen Paare $\text{Cl}\cdots\text{H}$ und $\text{Cl}\cdots\text{D}$ berechnet. Bei 298.16 K erhält man folgende Werte: bei Bor: $\text{Cl}\cdots\text{H} = 0.092 \text{ \AA}$ und $\text{Cl}\cdots\text{D} = 0.081 \text{ \AA}$; bei Aluminium: $\text{Cl}\cdots\text{H} = 0.149 \text{ \AA}$ und $\text{Cl}\cdots\text{D} = 0.134 \text{ \AA}$; bei Gallium: $\text{Cl}\cdots\text{H} = 0.128 \text{ \AA}$ und $\text{Cl}\cdots\text{D} = 0.125 \text{ \AA}$.

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET (República Argentina) durchgeführt.

Literatur

- [1] Köppe R., Tacke M., Schnöckel H. G. (1991) *Z. Anorg. Allg. Chem.* **605**: 35
- [2] Bass C. D., Lynds L., Wolfran T., DeWames R. (1964) *J. Chem. Phys.* **40**: 3611
- [3] Schnöckel H. G. (1978) *J. Mol. Struct.* **50**: 275
- [4] Müller A., Baran E. J., Schmidt K. H. (1972) Characteristic Mean Amplitudes of Vibration. In: Cyvin S. J. (Hrsg.) *Molecular Structures and Vibrations*. Elsevier, Amsterdam
- [5] Müller A., Peacock C. J., Schulze H., Heidborn U. (1969) *J. Mol. Struct.* **3**: 252
- [6] Baran E. J. (1973) *An. Asoc. Quím. Argent.* **61**: 141
- [7] Baran E. J. (1970) *Z. Naturforsch.* **25a**: 1292
- [8] Schomaker V., Stevenson D. P. (1941) *J. Am. Chem. Soc.* **63**: 37
- [9] Baran E. J. (1976) *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **257**: 610
- [10] Baran E. J. (1975) *Monatsh. Chem.* **106**: 1091
- [11] Baran E. J. (1976) *Monatsh. Chem.* **107**: 1141

Eingegangen 7. September 1992. Angenommen 5. November 1992