

Schwingungseigenschaften des Difluorobromat(I)-Ions

Vibrational Properties of the
Difluorobromate(I) Ion

ENRIQUE J. BARAN

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

(Z. Naturforsch. 28b, 502-503 [1973];
eingegangen am 1. Juni 1973)

Difluorobromate(I), vibrational properties, force constants, amplitudes of vibration

Das Difluorobromat(I)-Ion wurde kürzlich durch SURLES u. Mitarb.¹ als Cäsium-Salz (CsBrF_2), erstmalig dargestellt und Raman-spektroskopisch untersucht.

Eine Berechnung der Schwingungseigenschaften dieses Ions erschien interessant, besonders weil es mit dem KrF_2 ² isoelektronisch ist. Genau wie dieses, müßte auch das Difluorobromat(I) eine lineare $D_{\infty h}$ Struktur besitzen; das Raman-Spektrum hat aber gezeigt, daß dies nicht der Fall ist, und daß dem Ion wahrscheinlich eine C_{2v} -Symmetrie zuzuschreiben ist¹. Genau wie bei anderen, früher untersuchten, Trihalogenidionen (vgl. z.B.³) ist wahrscheinlich auch hier die Abweichung von der Linearität nur ganz gering; für alle weiteren Berechnungen haben wir also einen F-Br-F-Winkel von 175° angenommen.

Die Berechnung der Kraftkonstanten erfolgte, wie üblich, durch Lösung der Säkulargleichung:

$$\det/G.F - \lambda.E = 0$$

wobei folgende Energie-Matrizen⁴ verwendet wurden:

$$\begin{aligned} G_{11} &= 2\mu_{\text{Br}} \cos^2 A + \mu_{\text{F}} & F_{11} &= f_r + f_{rr}, \\ G_{12} &= -\sqrt{2}\mu_{\text{Br}} \sin 2A, & F_{12} &= 0, \\ G_{22} &= 4\mu_{\text{Br}} \sin^2 A + 2\mu_{\text{F}} & F_{22} &= f_a, \\ G_{33} &= 2\mu_{\text{Br}} \sin^2 A + \mu_{\text{F}}, & F_{33} &= f_r - f_{rr}, \end{aligned}$$

sowie folgende Schwingungsfrequenzen¹: $\nu_s = 442,0$; $\delta = 198,0$ und $\nu_{as} = 579,0 \text{ cm}^{-1}$.

Die Verwendung einer diagonalen F -Matrix erscheint als sinnvoll, da wegen des schweren Zentralatoms alle Schwingungen recht charakteristisch sind.

Die berechneten Kraftkonstanten gehen aus Tab. I hervor. In dieser Tabelle haben wir auch, zum Vergleich, die entsprechenden Werte für KrF_2 ⁵ mitangeführt. Dieser Vergleich zeigt, daß wie erwartet, beim Übergang vom Anion zum iso-

Tab. I. Kraftkonstanten [in $\text{mdyn}/\text{\AA}$] von BrF_2^- und KrF_2 .

	f_r	f_{rr}	f_a
BrF_2^-	2,36	-0,18	0,15
KrF_2	2,46	-0,20	0,21

elektronischen neutralen Molekül, die Kraftkonstante f_r etwas ansteigt. Interessant ist auch die Beobachtung, daß beide Spezies einen negativen Wert für die Wechselwirkungskonstante f_{rr} zeigen. Diese Tatsache wurde schon im Falle von KrF_2 diskutiert⁵, eine befriedigende Erklärung wurde aber nicht gefunden.

Die große Ähnlichkeit im schwingungsspektroskopischen Verhalten beider Substanzen zeigt wieder einmal deutlich, daß sich die Edelgasverbindungen vom spektroskopischen und strukturellen Standpunkt her, sehr gut in das gesamte Bild der Hauptgruppenelemente einfügen (vgl. z.B.^{6,7}).

Weiterhin haben wir auch noch eine Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden durchgeführt, wobei wir die „Methode der charakteristischen Schwingungen“ von MÜLLER⁸⁻¹⁰ angewandt haben. Die Ergebnisse, für verschiedene Temperaturen, sind aus Tab. II zu entnehmen. Die $\mu_{\text{Br-F}}$ -

Tab. II. Mittlere Schwingungsamplituden [in \AA] für BrF_2^- bei verschiedenen Temperaturen.

T [$^\circ\text{K}$]	$\mu_{\text{Br-F}}$	$\mu_{\text{F} \dots \text{F}}$
0	0,0462	0,063
100	0,0462	0,064
200	0,0475	0,066
298,16	0,0505	0,072
300	0,0506	0,072
400	0,0545	0,078
500	0,0587	0,085
600	0,0629	0,091
700	0,0669	0,098
800	0,0709	0,104
900	0,0747	0,109
1000	0,0783	0,115

Werte liegen etwas höher als diejenigen, die bei BrF_3 ¹⁰, FBrO_3 ¹¹ und BrF_5 ¹² berechnet wurden.

Auch in diesem Zusammenhang ist ein Vergleich mit den entsprechenden Werten von KrF_2 interessant. Mittlere Schwingungsamplituden für KrF_2 wurden bereits von NAGARAJAN¹³ berechnet; bei 298, 500 und 1000 $^\circ\text{K}$ erhielt er für die Amplituden der Kr-F-Bindungen folgende Werte: 0,0498; 0,0576 bzw. 0,0772 \AA . Man sieht also, daß bei den gleichen Temperaturen KrF_2 etwas kleinere Werte zeigt als BrF_2^- . Dies entspricht durchaus den Erwartungen, denn die f_r -Kraftkonstante liegt, wie bereits oben bemerkt, beim KrF_2 ein wenig höher und verursacht somit eine Verkleinerung der entsprechenden Amplitude im Vergleich zum isoelektronischen Anion (vgl. auch^{9,14}).

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

Da BrF_2 praktisch linear gebaut ist, kann man auch noch dem Bastiansen-Morino-Schrumpfeffekt⁴ abschätzen, der für eine $D_{\infty h}$ -Spezies nur vom Wert der Deformationsschwingungen abhängt⁴. Zur Berechnung haben wir für den Br-F-Abstand 1,93 Å angenommen und die Σ_{22} -Matrix Elemente benutzt die sich aus der „Methode der charakteristischen Schwingungen“ ergeben. Die Ergebnisse (z.B. 0,0034 Å (0 °K); 0,0070 Å (298,16 °K); 0,0123 Å (500 °K), 0,0242 Å (1000 °K)) zeigen, daß der Schrumpfeffekt beim Difluorobromat (I) größer ist als beim isoelektronischen KrF_2 ¹³.

Alle Berechnungen wurden mit einem IBM-360-Computer durchgeführt (CESPI, Universidad Nacional de La Plata).

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Republica Argentina“ durchgeführt. Ich danke auch Herrn Prof. Dr. P. J. AYMUNINO für seine Unterstützung und sein Interesse.

¹ T. SURLES, LL. A. QUARTERMAN u. H. H. HYMAN, J. inorg. nuclear Chem. **35**, 668 [1973].

² J. J. TURNER u. G. C. PIMENTEL, Science [Washington] **140**, 975 [1963].

³ E. H. WIBENGA, E. E. HAVINGA u. K. H. BOSWIJK, Advances in Inorganic Chem. and Radiochemistry **3**, 133 [1961].

⁴ S. J. CYVIN, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Elsevier Publish. Co., Amsterdam [1968].

⁵ H. H. CLAASSEN, G. G. GOODMAN, J. H. MALM u. F. SCHREINER, J. chem. Physics **42**, 1229 [1965].

⁶ K. S. PITZER, Science [Washington] **139**, 414 [1963].

⁷ E. J. BARAN, Z. Naturforsch. **27a**, 1000 [1972].

⁸ A. MÜLLER, C. J. PEACOCK, H. SCHULZE u. U. HEIDBORN, J. molecular Structure **3**, 252 [1969].

⁹ A. MÜLLER, E. J. BARAN u. K. H. SCHMIDT, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration in Molecular Structures and Vibrations, S. J. CYVIN, Herausg., Elsevier Publish. Co., Amsterdam [1972].

¹⁰ E. J. BARAN, Z. Naturforsch. **25a**, 1292 [1970].

¹¹ E. J. BARAN u. P. J. AYMUNINO, Z. Naturforsch. **27b**, 1568 [1972].

¹² S. J. CYVIN, J. BRUNVOLL u. A. G. ROBIETTE, J. molecular Structure **3**, 259 [1969].

¹³ G. NAGARAJAN, Acta Phys. Polonica **29**, 831 [1966].

¹⁴ A. MÜLLER, B. KREBS u. C. J. PEACOCK, Z. Naturforsch. **23a**, 1024 [1968].

2.3: 3.4: 4.2-Tri- μ - carbonyl- 2.2.2.3.3.3.4.4.4-nonacarbonyl-1-galliotrikobalt - Darstellung und Spektroskopische Befunde

2,3: 3,4: 4,2-Tri- μ -carbonyl-2,2,2,3,3,3,4,4,4-nonacarbonyl-1-galliotrikobalt - Preparation and Spectroscopic Findings

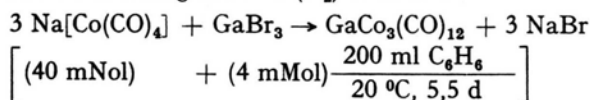
WOLFGANG KALBFUS, JOHANN KIEFER und
KARL E. SCHWARZHANS

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen
Universität München

(Z. Naturforsch. **28b**, 503-504 [1973];
eingegangen am 29. Mai 1973)

Gallium-cobalt, metal cluster

$\text{GaCo}_3(\text{CO})_{12}$, ein Metallcluster mit Gallium-Kobalt-Bindungen, wurde durch Umsetzung von Galliumtribromid mit einem Überschuß von Natrium-tetracarbonylcobaltat(-I) in absolutem Benzol unter Inertgasschutz (N_2) erhalten.



Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. K. E. SCHWARZHANS, Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Universität, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.

Die kristalline Verbindung (Ausbeute, bezogen auf GaBr_3 , 34%) ist schwarz, feuchtigkeitsempfindlich und thermisch wesentlich instabiler als Dodekacarbonyl-tetrakobalt. Bei der Sublimation bei Raumtemperatur (0,1 Torr) tritt bereits teilweise Zersetzung unter Bildung von Octacarbonyl-dikobalt und Dodekacarbonyl-tetrakobalt ein.

Die Zusammensetzung der Verbindung wurde durch Elementaranalyse, IR- und Massenspektrum bestätigt.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M=582$ und $M+2=584$ mit einem Verhältnis von 60:40, dem Isotopenverhältnis Ga^{69} : Ga^{71} . Die Fragmentierung verläuft auf zwei Wegen, einmal durch sukzessive Abspaltung der CO-Gruppen bis zum GaCo_3 und einer anschließenden Kobalt-Abspaltung, zum anderen vom Molekül durch Abspaltung einer $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe und von dort einer schrittweisen CO-Abspaltung zum GaCo_2 . Tab. I gibt die einzelnen Fragmentionen mit der relativen Intensität wieder, bezogen auf Ga^{69} .

Das IR-Spektrum, aufgenommen in Benzol, ist im ν_{CO} -Bereich sehr bandenarm [2064(m), 2053(s), 2020(s) und 1819(m)], was auf eine hohe Symmetrie des Metallclusters schließen läßt.

Aus dem IR- und dem Massenspektrum der Verbindung geht hervor, daß der Aufbau von $\text{GaCo}_3(\text{CO})_{12}$ sich von dem des $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}^{1-3}$ und, sofern nur das Metallgerüst der Komplexe betrachtet wird, auch von dem des $\text{AlCo}_3(\text{CO})_9^4$ unterscheiden muß.

Aus dem Massenspektrum kann, auf Grund der

Tab. I. Massenspektrum von $\text{GaCo}_3(\text{CO})_{12}$. (Massenspektrometer Atlas-CH4, Ionenquelle TO_4 , 100eV, Ofenverdampfung).

Ion	<i>m/e</i>	rel. Inten. [%]
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_{12}^+$	582	3,1
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_{11}^+$	554	42
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_{10}^+$	526	10
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_9^+$	498	4,1
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_8^+$	470	9,1
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_7^+$	442	5,8
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_6^+$	414	6,5
$\text{GaCo}_2(\text{CO})_8^+$	411	100
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_5^+$	386	35
$\text{GaCo}_2(\text{CO})_7^+$	383	6,8
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_4^+$	358	36
$\text{GaCo}_2(\text{CO})_6^+$	355	24
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_3^+$	330	23
$\text{GaCo}_2(\text{CO})_5^+$	327	35
$\text{GaCo}_3(\text{CO})_2^+$	302	45
$\text{GaCo}_2(\text{CO})_4^+$	299	31
GaCo_3CO^+	274	28
$\text{GaCo}_2(\text{CO})_3^+$	271	19
GaCo_3^+	246	41
$\text{GaCo}_2(\text{CO})_2^+$	243	14
GaCo_2CO^+	215	7,9
GaCo_2^+	187	40
GaCo^+	128	23
Ga^+	69	57

Fragmentierung der $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Gruppe, die weder bei Dodekacarbonyl-tetrakobalt noch bei Nonacarbonyl-aluminio-trikobalt auftritt, auf ein wesentlich instabileres Metallgerüst in Dodekacarbonyl-gallio-trikobalt geschlossen werden. Im IR-

Spektrum weist die Bande bei 1819 cm^{-1} auf das Vorliegen von CO-Brücken hin, die zwischen Kobaltatomen liegen, die nicht zusätzlich noch durch eine Metall-Metall-Bindung miteinander verbunden sind. Es wird daher für $\text{GaCo}_3(\text{CO})_{12}$ eine Struktur vorgeschlagen (Abb. 1), die sich von der

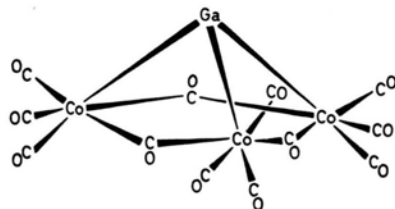


Abb. 1. Strukturvorschlag für $\text{GaCo}_3(\text{CO})_{12}$.

des Nonacarbonyl-aluminio-trikobalt dadurch unterscheidet, daß keine Kobalt-Kobalt-Bindungen im Cluster mehr vorliegen, sondern die Kobaltatome nur über CO-Brücken miteinander verbunden sind. Jedes der drei Kobaltatome trägt drei endständige CO-Liganden und bildet eine Gallium-Kobalt-Bindung, mit dem das Aluminium ersetzenden Gallium, aus.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

¹ C. H. WEI, *Inorg. Chem.* **8**, 2384 [1969].

² L. F. DAHL u. C. H. WEI, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 1821 [1966].

³ P. CORRADINI, *J. chem. Physics* **31**, 1676 [1959].

⁴ H. STEIGER u. K. E. SCHWARZHANS, *Angew. Chem.* **84**, 587 [1972].