

Infrarotabsorption von AlCl und AlBr in festen Edelgasmatrizen

IR Absorption of AlCl and AlBr
in Solid Noble Gases

HG. SCHNÖCKEL

Anorganisch-chemisches Institut
der Universität Münster

(Z. Naturforsch. **31 b**, 1291–1292 [1976]; eingegangen am 15. Juni 1976)

Aluminium Chloride, Aluminium Bromide,
IR, Matrix Isolation

The vibrational frequency of Al³⁵Cl in solid neon and argon has been measured to be 470 cm⁻¹ and 455 cm⁻¹. The ³⁵Cl/³⁷Cl isotopic splitting is 5.4 ± 0.2 cm⁻¹ in argon matrix. The IR absorption of AlBr has been recorded in neon, argon and nitrogen matrices (370, 357, 349 cm⁻¹). In solid argon the frequency shift due to ⁸¹Br/⁷⁹Br isotopes could be resolved (0.95 ± 0.2 cm⁻¹). The fundamental ν₃ of monomeric AlBr₃ is observed at 508.4 cm⁻¹ in an argon matrix.

Schwingungsfrequenz und Bindungslänge der Aluminiumsubhalogenide sind aus der Feinstruktur der Elektronenspektren und aus Mikrowellenspektren zum Teil recht genau bekannt¹. Die Infrarotabsorption in fester Edelgasmatrix ist jedoch bisher nur vom AlF publiziert². Neben der Kenntnis der Matrixeinflüsse bei diesen Molekülen im Vergleich zu anderen zweiatomigen Teilchen kann eine Untersuchung der Aluminiumsubhalogenide in verschiedenen Matrixsubstanzen Informationen über die Reaktivität dieser Moleküle sowohl untereinander als auch mit anderen Komponenten im System geben. Als Grundlage derartiger Untersuchungen haben wir zunächst reines AlCl und AlBr in fester Edelgasmatrix isoliert und die Infrarotabsorption gemessen.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis für AlCl mit natürlicher Isotopenverteilung in einer Argonmatrix. Im Vergleich zur Beobachtung von AlCl im Gaszustand beobachtet man für das Al³⁵Cl-Isotop folgende Grundschwingungen:

	Gas ¹	in Neon	in Argon	
νAl ³⁵ Cl	477,5	470	455	cm ⁻¹

Die Erniedrigung in Neonmatrix gegenüber dem Gaszustand beträgt etwa 1,5%. Eine ähnliche Verschiebung hat man beim AlF beobachtet². In Argonmatrix ist die Verschiebung mit 4,9% größer. Trotzdem sind die Matrixeinflüsse auf die Grundschwingung von AlCl und ebenso auf die des weiter

Sonderdruckanforderungen an Dr. HG. SCHNÖCKEL, Anorganisch-chemisches Institut der Universität, Gievenbecker Weg 9, D-4400 Münster.

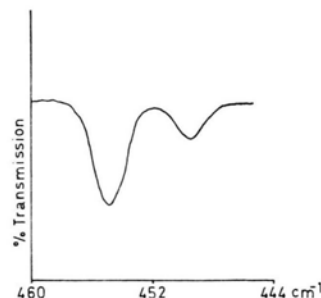


Abb. 1. IR-Absorption von AlCl mit natürlicher ³⁵Cl/³⁷Cl-Isotopenverteilung in Argonmatrix.

unten diskutierten AlBr wesentlich kleiner als etwa bei den Alkalihalogeniden. Eine Erklärung hierfür kann das bei den Aluminiumsubhalogeniden zu erwartende kleinere Dipolmoment bieten. Diese Erwartung stützt sich auf die einleuchtende Annahme, daß bei den Aluminiumsubhalogeniden die Polarität in der Al-Halogenbindung durch eine entgegengesetzte Verschiebung des freien Elektronenpaares am Al teilweise kompensiert wird³.

In einer Stickstoffmatrix beobachtet man keine meßbare Verschiebung des Bandenmaximums der AlCl-Schwingung. Die Bande wird aber gegenüber der Beobachtung in einer Argonmatrix etwas verbreitert, was auf eine Störung durch die Matrixumgebung zurückgeführt werden kann. Der geringe Einfluß der Stickstoffmatrix auf das AlCl ist überraschend, da man bei der spektroskopischen Untersuchung von AlCl₃ in einer stickstoffhaltigen Argonmatrix eine beträchtliche Wechselwirkung zwischen N₂ und AlCl₃ beobachtet⁴. Die Isotopenverschiebung ³⁵Cl/³⁷Cl beträgt für AlCl in Argonmatrix 5,4 ± 0,2 cm⁻¹. Sie ist etwas niedriger als der am AlCl-Gas beobachtete Wert von 5,62 cm⁻¹¹. Prozentual entspricht die Verkleinerung der Isotopenverschiebung unter dem Matrixeinfluß recht genau der Verkleinerung der Grundschwingung⁵.

Beim AlBr in Edelgasmatrix ist die Halbwertsbreite der zur Grundschwingung gehörenden Infrarotbande relativ groß. Trotzdem ist uns die Auflösung der ⁷⁹Br/⁸¹Br-Isotopenaufspaltung in Argonmatrix gelungen.

Im Gaszustand sowie in anderen Matrixsubstanzen wurden die folgenden Schwingungsfrequenzen beobachtet:

	Gas	in Neon	in Argon	in Stickstoff	
νAlBr	374,4	370	357	349	cm ⁻¹

Diese Angaben gelten im Gas sowie in Argonmatrix für das Isotop Al⁸¹Br, sonst für das Isotopengemisch.

Die Isotopenverschiebung beträgt in der Argonmatrix 0,95 ± 0,2 cm⁻¹, im Gas 1,18 cm⁻¹. Der Unterschied ist wie beim AlCl auf die Matrixwechselwirkung zurückzuführen.

Die bei der Matrixisolierung von AlBr in Argon beobachteten IR-Spektren zeigen im Bereich von

1000–200 cm^{-1} neben der Grundschiwingung des AlBr noch weitere Absorptionen, wie aus Abb. 2 hervorgeht. Von ihnen ist die Bande bei 508,4 cm^{-1} einem Anteil an AlBr₃ zuzuschreiben. Von P. A. PEROV, S. V. NEDYAK und A. A. MAL'TSEV⁶ wird die ν_3 des AlBr₃ in Xenonmatrix bei 510 cm^{-1} angegeben. Nach unseren Ergebnissen in Neon-, Argon- und Stickstoffmatrix sollte aber ν_3 in Xenon bei etwas niedrigeren Wellenzahlen als 508 cm^{-1} zu erwarten sein. Bei Verwendung einer Argonmatrix mit 5% Stickstoffgehalt beobachten wir beim AlBr₃

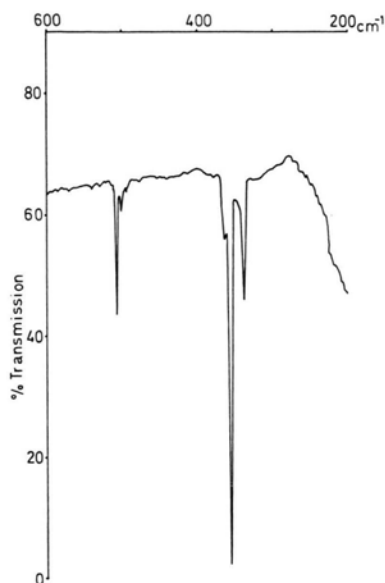


Abb. 2. IR-Absorption eines AlBr/AlBr₃-Gemisches in Argonmatrix.

wie beim AlCl₃ neben der unverschobenen ν_3 eine etwas erniedrigte Bande. Die Frequenzerniedrigung beträgt beim AlBr₃ 2,9% gegenüber 3,9% beim AlCl₃. Die erniedrigte Bande ist beim AlBr₃ wie beim AlCl₃ auf eine Paarbildung von N₂ und Aluminiumtrihalogenid zurückzuführen.

Im Matrixspektrum des Systems AlBr/AlBr₃ wird eine weitere Bande bei 340 cm^{-1} beobachtet. Durch Variation der Versuchsbedingungen stellten wir fest, daß sie nur auftritt, wenn im System noch HBr vorhanden ist.

Experimentelles

AlCl und AlBr konnte aus einer Korund-Knudsenzelle (Austrittsöffnung \varnothing 0,5–1,5 mm) direkt auf eine Kaltfläche aus CsJ aufgedampft werden, in dem HCl bzw. HBr bei 1200 K über Al geleitet wurde. Der AlX-Strom konnte somit leicht durch Dosierung des HX eingestellt werden. Dem Aluminiumsubhalogenid wurde nach Austritt aus der Knudsenzelle das gewünschte Edelgas zugemischt. Das Verhältnis AlX zu Matrixgas beträgt etwa 1:500. Der Kryostat und die Aufdampfbedingungen wurden bereits früher beschrieben^{7,8}. Die Knudsenzelle konnte mit einer Widerstandsheizung bei etwa 40 Watt Leistung auf 1200 K gebracht werden. Ein 4-facher Wärmeschild aus Ta-Blech reduziert dabei die Wärmeverluste durch Strahlung. Vor jeder Messung wurde die Knudsenzelle solange bei 1200 K ausgeheizt (ca. 1–2 h), bis der Druck unter 10^{-5} Torr sank.

Herrn Prof. Dr. H. J. BECHER danke ich für seine Anregungen und die Unterstützung der Arbeit, Herrn H. J. GÖCKE für seine Mithilfe bei der Durchführung der Messungen. Die Arbeit wurde durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

¹ F. C. WYSE u. W. GORDY, J. Chem. Phys. **56**, 2130 [1972].

² A. SNELSON, J. Phys. Chem. **71**, 3202 [1967].

³ J. BERKOWITZ u. J. L. DEHMER, J. Chem. Phys. **57**, 3194 [1972].

⁴ I. R. BEATTIE, H. E. BLAYDEN u. J. S. OGDEN, J. Chem. Phys. **64**, 909 [1976];

J. S. SHIRK u. A. E. SHIRK, J. Chem. Phys. **64**, 910 [1976];

HG. SCHNÖCKEL, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

⁵ HG. SCHNÖCKEL, J. Mol. Structure **29**, 123 [1975].

⁶ P. A. PEROV, S. V. NEDYAK u. A. A. MAL'TSEV, Vestn. Mosk. Univ. Khim. **29**, 201 [1974].

⁷ HG. SCHNÖCKEL u. H. J. BECHER, J. Mol. Structure **25**, 369 [1975].

⁸ HG. SCHNÖCKEL u. H. WILLNER, Z. Anorg. Allg. Chem. **408**, 247 [1974].