

Mittlere Schwingungsamplituden von Chromylbromid

Ana C. González-Baró und Enrique J. Baran
Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **42a**, 779–780 (1987);
eingegangen am 23. April 1987

Mean Amplitudes of Vibration of Chromyl Bromide

Mean amplitudes of vibration of CrO_2Br_2 in the temperature range between 0 and 1000 K have been calculated from recently reported spectroscopic data. The results are briefly discussed and compared with those of CrO_2F_2 and CrO_2Cl_2 .

Vor einiger Zeit haben wir die mittleren Schwingungsamplituden von Chromylchlorid [1] und Chromylfluorid [2] berechnet und eingehend besprochen. Vor kurzem wurden auch schwingungsspektroskopische Daten für das entsprechende Bromid, CrO_2Br_2 , zugänglich [3]. Um die früher durchgeführten Berechnungen zu vervollständigen und auch um weitere Einsicht in die Schwingungs- und Bindungseigenschaften von Chrom-Sauerstoff und Chrom-Halogen-Bindungen zu bekommen, haben wir jetzt für CrO_2Br_2 ähnliche Berechnungen durchgeführt.

Die nötigen Molekülparameter wurden durch Vergleich mit den bekannten Daten für CrO_2Cl_2 [4] und CrO_2F_2 [5] abgeschätzt: $d(\text{Cr}-\text{O}) = 1,57 \text{ \AA}$, $d(\text{Cr}-\text{Br}) = 2,25 \text{ \AA}$ und alle Winkel am Cr = 109° . Die Schwingungsfrequenzen wurden der erwähnten Arbeit von Hope et al. [3] entnommen, und dazu wurden für die noch nicht bestimmten Frequenzen folgende Werte abgeschätzt: $\nu_4(\text{A}_1) \delta(\text{CrBr}_2) = 100 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_7(\text{B}_1) \delta(\text{BrCrO}) = 200 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_9(\text{B}_2) \delta(\text{BrCrO}) = 260 \text{ cm}^{-1}$.

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden wurde, genau wie bei den verwandten Molekülen [1, 2] die sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“ von Müller [6, 7] benutzt. Dabei wurde das zu berechnende Molekül in folgende „Pseudo-Moleküle“ zerlegt: CrO_2 , CrBr_2 und BrCrO .

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran,
Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Calles 47 y 115,
1900-La Plata, Argentinien.

Die Ergebnisse, im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K, sind Tab. 1 zu entnehmen. Dabei soll betont werden, daß die Werte für die nicht gebundenen Br...Br- und Br...O-Paare eine geringe Ungewißheit enthalten, da, wie gesagt, die dazugehörigen Frequenzen noch nicht bestimmt sind und daher abgeschätzt wurden. Aber auch die Ergebnisse für diese Paare passen ausgezeichnet in das gesamte Verhalten der CrO_2X_2 -Moleküle, wie weiter unten gezeigt wird.

Die Ergebnisse von Tab. 1 zeigen sofort, daß die Amplitudenwerte für die Cr-O-Bindungen denjenigen von CrO_2Cl_2 [1] und CrO_2F_2 [2] völlig entsprechen und praktisch auch die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen. Dieses Verhalten beweist erneut, daß diese Amplitudenwerte sehr charakteristisch sind, eine Tatsache, die sich noch zusätzlich bestätigen läßt, wenn man berücksichtigt, daß auch noch andere Verbindungen mit Cr-O-Bindungen, wie z. B. CrO_3F^- , CrO_3Cl^- , CrO_4^{2-} und $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ganz ähnliche Amplitudenwerte aufweisen [1, 2].

Auch das nicht gebundene O...O-Paar zeigt Amplitudenwerte, welche ganz denjenigen der zwei strukturell verwandten Spezies entsprechen.

Über Metall-Brom mittlere Schwingungsamplituden gibt es verhältnismäßig wenig Information [7]. Einige Aspekte des Verhaltens der Cr-Br-Bindungen sollen deshalb im folgenden besprochen werden.

Wie die Ergebnisse aus Tab. 1 deutlich zeigen, liegen die Cr-Br-Amplitudenwerte bei den zwei niedrigsten Temperaturen niedriger als diejenigen der Cr-O-Bindung, obwohl letztere Bindung bedeutend stärker ist. Erst bei Temperaturen über 200 K ergibt sich der erwartete Gang, d. h. die Am-

Tab. 1. Mittlere Schwingungsamplituden, in Å , für CrO_2Br_2 .

$T(\text{K})$	$u_{\text{Cr}-\text{O}}$	$u_{\text{Cr}-\text{Br}}$	$u_{\text{O}\dots\text{O}}$	$u_{\text{Br}\dots\text{Br}}$	$u_{\text{Br}\dots\text{O}}$
0	0,0373	0,0365	0,066	0,056	0,065
100	0,0373	0,0366	0,066	0,070	0,067
200	0,0374	0,0386	0,071	0,093	0,077
298, 16	0,0376	0,0422	0,079	0,112	0,088
300	0,0377	0,0423	0,079	0,112	0,088
400	0,0384	0,0464	0,087	0,129	0,099
500	0,0396	0,0506	0,094	0,143	0,109
600	0,0410	0,0546	0,102	0,157	0,119
700	0,0426	0,0584	0,109	0,169	0,127
800	0,0443	0,0621	0,115	0,181	0,136
900	0,0460	0,0656	0,122	0,192	0,144
1000	0,0477	0,0689	0,128	0,202	0,151

plitudewerte der stärkeren Bindung sind niedriger. Dieses Verhalten zeigt, daß sich bis zu 200 K bei den Cr–Br-Bindungen die sog. „Tiefemperatur-anomalie“ [8, 9] bemerkbar macht.

Ein Vergleich der Cr–Br- mit den Cr–Cl- und Cr–F-Amplitudenwerten zeigte weiterhin, daß die Cr–F-Werte im ganzen Temperaturbereich kleiner als diejenigen der anderen zwei Substanzen ausfallen. Die Cr–Cl- und Cr–Br-Werte liegen aber ganz nahe nebeneinander, und die Cr–Br-Werte sind im ganzen Temperaturbereich sogar stets etwas kleiner. Auch in diesem Verhalten spiegelt sich, genau wie bei der „Tiefentemperaturanomalie“, der Effekt der größeren Masse des Bromatoms wieder. Auch die Br... Br- und Br... O-Werte liegen demjenigen des Chromylchlorids nahe.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß das CrO_2Br_2 in bezug auf seine mittleren Schwingungsamplituden ein ähnliches Verhalten wie CrO_2Cl_2 und CrO_2F_2 aufweist. Kleinere Abweichungen und Eigenarten sind eine Folge der höheren Masse des Bromatoms, und im wesentlichen liegt das Verhalten von CrO_2Br_2 demjenigen von CrO_2Cl_2 sehr nahe.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ (Programm QUINOR) und der „Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires“ durchgeführt.

- [1] E. J. Baran, An. Asoc. Quím. Argent. **62**, 65 (1974).
 [2] E. J. Baran, Z. Chem. **15**, 161 (1975).
 [3] E. G. Hope, W. Levason, J. S. Ogden u. M. Tajik, J. Chem. Soc. Dalton Transact. **1986**, 1587.
 [4] K. J. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 2360 (1938).
 [5] C. D. Garner, R. Mather u. M. F. A. Dove, Chem. Comm. **1973**, 633.
 [6] A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze u. U. Heidborn, J. Mol. Struct. **3**, 252 (1969).
 [7] A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt, in "Molecular Structures and Vibrations" (S. J. Cyvin, Herausgeber), Elsevier, Amsterdam 1972.
 [8] S. J. Cyvin, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Elsevier, Amsterdam 1968.
 [9] E. J. Baran, Z. Physik. Chem. Leipzig **255**, 1022 (1974).

Erratum

G. Raabe, H. Niephaus und J. Fleischhauer; Quantenchemische Rechnungen an Stickstoffbasen. Teil 5. Semiempirische Rechnungen zum Zusammenhang zwischen der elektrostatischen Energie, der Polarisationsenergie und der Protonenaffinität aliphatischer Amine, Z. Naturforsch. **41a**, 796 (1986).

Um die in Tab. 1 der Arbeit aufgeführten Polarisationsenergien $E_{\text{POL}}^{\text{MINDO}}$, $E_{\text{POL}}^{\text{MW}}$ und $E_{\text{POL}}^{\text{MS}}$ tatsächlich in eV zu erhalten, sind sie noch mit einem Faktor $(0.5291673)^{-3} = 6.7487137$ zu multiplizieren.

Es ergibt sich dann, daß neben der Polarisationsenergie $E_{\text{POL}}^{\text{MINDO}}$ auch die Summe aus Polarisationsenergie und elektrostatischer Energie ($E_{\text{EST}}^{\text{MINDO}}$) in befriedigender Weise mit den experimentellen Protonenaffinitäten korreliert ($|r| = 0.917$).