

Bismutan BiH_3 : Fakt oder Fiktion? Hochauflösende Infrarot-, Millimeterwellen- und Ab-initio-Untersuchungen**

Wolfgang Jerzembeck, Hans Bürger,*
Lucian Constantin, Laurent Margulès, Jean Demaison,
Jürgen Breidung und Walter Thiel

Einschlägigen Lehrbüchern der Anorganischen Chemie zufolge ist Bismutan BiH_3 eine bekannte, aber instabile Verbindung,^[1] die üblicherweise nur durch die Angabe ihres Siedepunkts von $+16.8^\circ\text{C}$ ^[2] charakterisiert wird. Abgesehen von der Beobachtung eines „flüchtigen Bismuthydrids“ durch Paneth 1918,^[3] seiner Bedeutung in der Analytik^[4] und einer massenspektrometrischen Studie^[5] gehen alle experimentellen Informationen über BiH_3 (Synthese, Isolierung, Dampfdruckkurve) auf eine Arbeit von Amberger aus dem Jahre 1961 zurück.^[2] Unseres Wissens gelang es in der Folgezeit jedoch niemandem, Ambergers (zugegebenermaßen anspruchsvolle) Synthese von BiH_3 zu reproduzieren oder einen alternativen Syntheseweg zu entwickeln. Anders als im Fall des kurzlebigen Monohydrids BiH ^[6] konnte daher bislang weder die Struktur noch das Schwingungsspektrum von BiH_3 experimentell bestimmt werden.

Wir berichten hier über die erfolgreiche Wiederholung der Synthese von BiH_3 nach Ambergers Versuchsvorschrift und dessen zweifelsfreie Charakterisierung durch unabhängige und zeitgemäße spektroskopische Methoden, die durch Ab-initio-Rechnungen gestützt werden. Unser besonderes Interesse galt den bei BiH_3 vermuteten ungewöhnlichen strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften: So ist zu erwarten, dass BiH_3 mit ca. 90° den kleinsten HXH -Bindungswinkel aller Hydride der Zusammensetzung XH_2 und XH_3 aufweist (Abbildung 1). Im Schwingungsgrundzustand sollte das BiH_3 -Molekül daher die Struktur eines abgeflachten symmetrischen Kreisels einnehmen (Trägheitsmomente $I_a = I_b < I_c$).

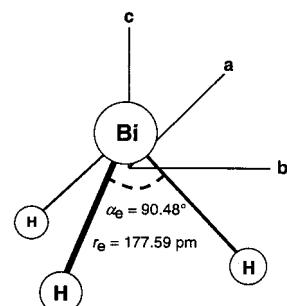


Abbildung 1. Molekülstruktur von BiH_3 mit Angabe der Hauptträgheitsachsen; a_e , r_e = Bindungswinkel und -länge in der Gleichgewichtsstruktur.

der einem Kugelkreisel ($I_a = I_b = I_c$) sehr nahe kommt (noch stärker ausgeprägt als beim SbH_3 -Molekül^[7]). In angeregten Schwingungszuständen kann das BiH_3 -Molekül sogar die Form eines verlängerten Kreisels ($I_a < I_b = I_c$) annehmen. Folglich sollten die Rotationsenergien von BiH_3 im Grund- und in angeregten Zuständen ungewöhnliche Muster aufweisen, die spezifische Reduktionen des Schwingungs-Rotations-Hamiltonoperators erfordern.^[8] Des Weiteren ist BiH_3 wegen des HBiH -Winkels von nahezu 90° , des schweren Zentralatoms, der erwarteten geringen $\text{HBi/BiH}'$ -Kopplung und der starken Anharmonizität der BiH -Streckbewegung als ein gutes Modell für die Untersuchung von Lokalschwingungen interessant.^[9]

Nach zahlreichen Misserfolgen gelang es uns, die in der Literatur beschriebene Synthese von BiH_3 ^[2] unter Bildung der augenscheinlich reinen Verbindung zu reproduzieren. Die erhaltene Menge reichte aus, um über einen Zeitraum von Minuten bis Stunden IR-Spektren der Gasphase aufzunehmen sowie Millimeterwellen(MMW)-Messungen durchzuführen. Zur Synthese stellten wir zunächst $\text{Bi}(\text{CH}_3)_3$ aus BiCl_3 und CH_3MgI her und setzten es anschließend nach Standardverfahren mit BiCl_3 zu CH_3BiCl_2 um.^[10] CH_3BiCl_2 wurde in Di-*n*-Butylether bei -78°C mit LiAlH_4 zu CH_3BiH_2 reduziert. Die Disproportionierung von CH_3BiH_2 bei -55 bis -45°C lieferte neben Methylbismutanen BiH_3 . Aus der Zersetzung von Bismuthydriden stammender Wasserstoff wurde unter Kühlung des Reaktionsgemisches mit flüssigem Stickstoff abgepumpt. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf -50°C gebracht und so viel an flüchtigen Produkten in eine gekühlte Absorptionszelle entspannt, bis ein Gesamtdruck von 10 bis 100 Pa erreicht war.

IR-Spektren wurden zum einen im Bereich der Streckschwingungen $v_1(\text{A}_1)/v_3(\text{E})$ um 1700 cm^{-1} mit einer Auflösung von $4.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ (Abbildung 2), zum anderen im Bereich der Deformationsschwingungen $v_2(\text{A}_1)/v_4(\text{E})$ um 750 cm^{-1} mit einer Auflösung von $6.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ aufgenommen (Abbil-

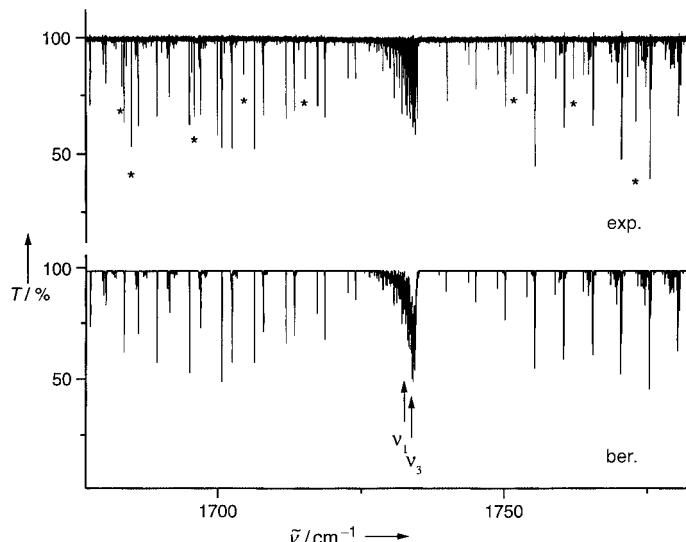


Abbildung 2. v_1 - und v_3 -Banden von BiH_3 . Mit einem Stern markierte Linien im experimentellen Spektrum (oben) gehen auf Spuren von H_2O im Interferometer zurück. Im berechneten Spektrum (unten) sind die Bandenzentren mit Pfeilen gekennzeichnet.

[*] Prof. Dr. H. Bürger, Dr. W. Jerzembeck

Anorganische Chemie
Bergische Universität Wuppertal
Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)
Fax: (+49) 202-439-2901

E-mail: buerger1@uni-wuppertal.de

Dr. L. Constantin, Dr. L. Margulès, Dr. J. Demaison
Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules
Université de Lille 1
59655 Villeneuve d'Ascq (Frankreich)

Dr. J. Breidung, Prof. Dr. W. Thiel
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
45470 Mülheim (Deutschland)

[**] Wir danken für die Unterstützung durch das deutsch-französische PROCOPE-Programm und das Projekt PICS 599. Professor H. Stoll, Stuttgart, danken wir für hilfreiche Diskussionen.

dung 3).^[11] Zur Messung verwendeten wir eine externe doppelwandige Glaszelle (70 mm Innendurchmesser, 120 cm Länge) mit NaCl-Fenstern, die auf -40 °C gekühlt wurde. Bei einem Gesamtdruck von ca. 100 Pa konnten so über einen

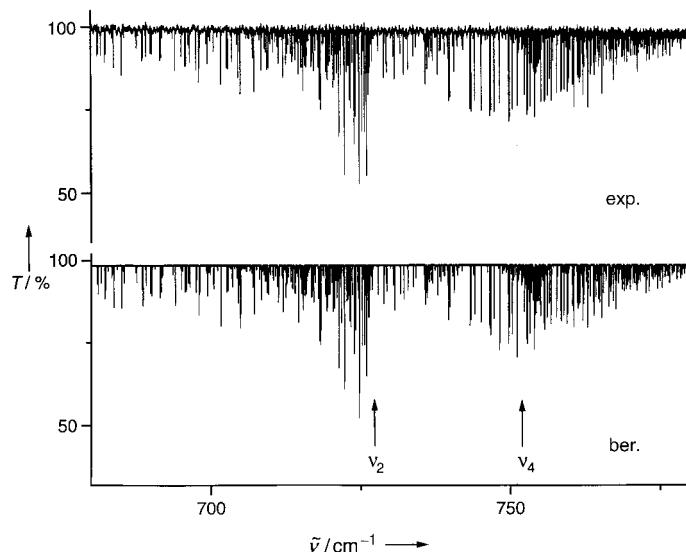


Abbildung 3. v_2 - und v_4 -Banden von BiH_3 : experimentelles (oben) und berechnetes Spektrum (unten; Pfeile kennzeichnen Bandenzentren).

Zeitraum von 10–30 Minuten Messdaten gesammelt werden, ehe wegen der Zersetzung des BiH_3 eine Neubefüllung der Zelle erforderlich wurde. Wir können Ambergers Beobachtung bestätigen,^[2] dass abgeschiedenes metallisches Bi die Zersetzung von BiH_3 erheblich beschleunigt. Insgesamt wurden im v_1/v_3 - und v_2/v_4 -Bereich 30 bzw. 76 Scans gesammelt. Die Analyse der Spektren ergibt, dass die beobachteten Absorptionslinien im Wesentlichen den Banden v_1 , v_2 , v_3 und v_4 von $^{209}\text{BiH}_3$ (Bi ist ein anisotopes Element) zuzuordnen sind.

Da für die Analyse der Spektren sehr genaue Konstanten des Schwingungsgrundzustandes benötigt werden, untersuchten wir die Rotationsübergänge $J=1 \leftarrow 0$, $2 \leftarrow 1$, $4 \leftarrow 3$ und $8 \leftarrow 7$ im Bereich 158, 317, 633 bzw. 1260 GHz.^[12] In Abbildung 4 ist die $K=3^+$ -Komponente des $J=8 \leftarrow 7$ -Übergangs

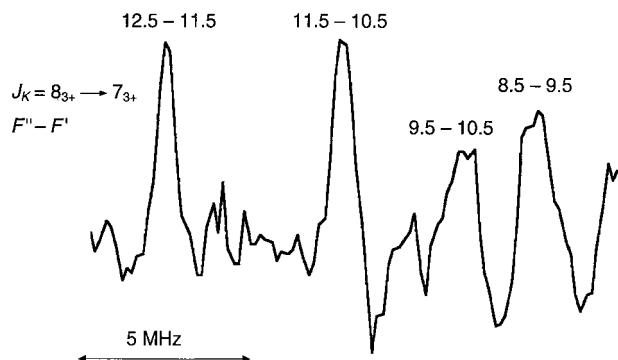


Abbildung 4. Teil des durch Quadrupol-Hyperfeinstruktur aufgespaltenen Übergangs $J_K=8_{3+} \leftarrow 7_{3+}$ von BiH_3 zwischen den oberen Komponenten 3^+ des aufgespaltenen $K=3$ -Zustandes. Die $(F'' - F')$ -Komponenten sind gekennzeichnet.

dargestellt. Das Spektrum zeigt die für ^{209}Bi mit Spin $I=9/2$ erwartete Kernquadrupol-Hyperfeinstruktur. Rotations- und Schwingungsdaten (Grundzustands-Kombinationsdifferenzen) – einschließlich 210 Kombinationen mit $\Delta K \neq 0$ zur Bestimmung von C_0 – wurden gemeinsam für die Ausgleichsrechnungen herangezogen.^[13]

Die Rotationsschwingungsanalysen der v_1/v_3 ^[14] und v_2/v_4 -Banden^[15] (über deren Details wir an anderer Stelle berichten werden) lieferten die Wellenzahlen der Grundschwingungen und neben weiteren Parametern die Schwingungskorrekturen der Grundzustandskonstanten ($B_0 - B_e$, $C_0 - C_e$). Mit diesen Konstanten ließen sich die Rotationskonstanten im Gleichgewicht B_e und C_e und daraus die Gleichgewichtsstruktur r_e bestimmen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Molekülparameter von BiH_3 (sämtliche Werte aus dieser Arbeit).

	Experiment	Ab-initio-Rechnung
$v_1 [\text{cm}^{-1}]$	1733.2547	1746 ^[a]
$v_2 [\text{cm}^{-1}]$	726.6990	737 ^[a]
$v_3 [\text{cm}^{-1}]$	1734.4669	1758 ^[a]
$v_4 [\text{cm}^{-1}]$	751.2386	761 ^[a]
$B_0 [\text{cm}^{-1}]$	2.6416	2.6257 ^[b]
$C_0 [\text{cm}^{-1}]$	2.6010	2.6024 ^[b]
$B_e [\text{cm}^{-1}]$	2.6709	2.6517 ^[c]
$C_e [\text{cm}^{-1}]$	2.6297	2.6274 ^[c]
$r_0(\text{BiH}) [\text{pm}]$	178.52	179.16
$\alpha_0(\text{HBiH}) [^\circ]$	90.50	90.07
$r_e(\text{BiH}) [\text{pm}]$	177.59	178.29 ^[c]
$\alpha_e(\text{HBiH}) [^\circ]$	90.48	90.08 ^[c]

[a] Harmonische Wellenzahlen aus CCSD(T)-, Anharmonizitätskorrekturen aus MP2-Rechnungen.^[18] [b] Gleichgewichtswerte aus CCSD(T)-, Schwingungskorrekturen aus MP2-Rechnungen.^[18] [c] Aus CCSD(T)-

Da ältere Ergebnisse aus Ab-initio-Rechnungen^[16, 17] von den experimentellen Ergebnissen in einem Maße abweichen, das nach derzeitigen Standards nicht tolerierbar ist, führten wir neue, hochkorrelierte Ab-initio-Rechnungen durch.^[18–28] Wir verwendeten mehrere große Basissätze und für das Bi-Atom unterschiedliche relativistische Pseudopotentiale (Small-Core-Pseudopotentiale mit und ohne Counterpoise-Korrekturen, Large-Core-Pseudopotentiale mit und ohne Rumpf-Polarisationspotential). Über Details dieser Rechnungen werden wir an anderer Stelle ausführlich berichten und geben hier lediglich Geometrien, Rotationskonstanten und Schwingungswellenzahlen an, die wir auf dem höchsten verwendeten Niveau erhielten (Tabelle 1).

Die Übereinstimmung der experimentellen (Abbildungen 2, oben und 3, oben) und simulierten Spektren (Abbildungen 2, unten und 3, unten) belegt zweifelsfrei, dass die beobachteten Spektren von BiH_3 stammen, die Rotationsschwingungsanalysen richtig und die ermittelten Molekülkonstanten zuverlässig und sinnvoll sind. Die Ergebnisse unserer Ab-initio-Rechnungen sind mit den experimentellen Daten in Einklang (Tabelle 1) und stützen unsere Analyse.

Wir schließen, dass Amberger in seiner anspruchsvollen (und vermutlich deswegen bislang nicht reproduzierten) Synthese tatsächlich BiH_3 erhalten hatte. Mithilfe von IR-

und MMW-Spektroskopie gelang es uns erstmals, genaue Molekülkonstanten für BiH₃ sowie exakte r_0 - und r_e -Strukturen, Schwingungsenergien und Muster der Rotations- und Rotationsschwingungsenergien zu bestimmen. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit Ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau überein.

Eingegangen am 22. März 2002 [Z18958]

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **1995**; N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon, Oxford, **1984**.
- [2] E. Amberger, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 1447–1452.
- [3] a) F. Paneth, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 1704–1728; b) F. Paneth, E. Winternitz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 1728–1743.
- [4] Beispiele: a) M. Thompson, B. Pahlavanpur, S. J. Walton, G. F. Kirkbright, *Analyst* **1978**, *103*, 705–713; b) K. Fujita, T. Takada, *Talanta* **1986**, *33*, 203–207.
- [5] F. E. Saalfeld, H. J. Svec, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 46–50.
- [6] a) A. M. R. P. Bopagedera, C. R. Brazier, P. F. Bernath, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 301–305; b) R.-D. Urban, P. Polomsky, H. Jones, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 485–490; c) E. H. Fink, K. D. Setzer, D. A. Ramsay, M. Vervloet, J. M. Brown, *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, *142*, 108–116; d) H. G. Hedderich, P. F. Bernath, *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, *158*, 170–176.
- [7] L. Fusina, G. Di Lonardo, P. De Natale, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 997–1003.
- [8] K. Sarka, D. Papoušek, J. Demaison, H. Mäder, H. Harder in *Vibration-Rotational Spectroscopy and Molecular Dynamics* (Hrsg.: D. Papoušek), World Scientific, Singapore, **1997**, S. 116–238.
- [9] Bei Lokalschwingungen von XH_n-Molekülen ist die Anregungsenergie der X-H-Schwingung umso mehr in einer einzigen X-H-Bindung lokalisiert, je höher die Anregung ist (wie in Obertönen typisch). Dabei tritt eine dynamische Symmetrierniedrigung auf (XH₃ → XHH₂, C_{3v} → C_s). Siehe z.B.: a) M. S. Child, L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 1–58; b) L. Halonen, *Adv. Chem. Phys.* **1998**, *104*, 49–179; c) P. Jensen, *Mol. Phys.* **2000**, *98*, 1253–1285; d) T. Lukka, L. Halonen, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8380–8389.
- [10] R. Marquardt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, *20*, 1518–1523
- [11] Bruker-120-HR-Interferometer, Globar-Quelle, KBr-Strahlteiler, MCT-800- und MCT-600-Detektor im v₁/v₃ bzw. v₂/v₄-Bereich, Kantenfilter, Präzision der Wellenzahlen < 1 × 10⁻³ cm⁻¹. Die angegebene Auflösung entspricht der maximalen optischen Weglängendifferenz.
- [12] Das Rotationsspektrum wurde zwischen 150 und 650 GHz mit phasenstabilisierten Rückwärtswellenoszillatoren-Quellen gemessen. Bei 1260 GHz wurde ein Fern-IR-Laser-Seitenband-Spektrometer eingesetzt.
- [13] Es wurde ein Standard-Hamilton-Operator bis zu sextischen Zentrifugaldehnungskonstanten verwendet. Dieser enthielt Nebendiagonalelemente für $\Delta K = \pm 3$ -Wechselwirkungen und berücksichtigte Kernquadrupoleffekte des Bi-Atoms ($I = 9/2$) sowie Spin-Rotations-Wechselwirkungen.
- [14] v₁/v₃: Coriolis-Konstanten $C\zeta^z = -0.0230 \text{ cm}^{-1}$ und $\sqrt{2}B\Omega_{13}\zeta^y_{13} = \pm 0.0666 \text{ cm}^{-1}$ sind klein. Die Güte der Angleichung beträgt $\sigma = 0.66 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für 564 Übergänge mit $J'_{\max} = 10$.
- [15] Die Zustände $v_2 = 1$ und $v_4 = 1$ sind stark gekoppelt, wobei x,y-Coriolis-Resonanz dominiert: $\sqrt{2}B\Omega_{24}\zeta^y_{24} = \pm 1.8193 \text{ cm}^{-1}$. Zusätzlich treten l(2,2), l(2,−1) und l(2,−4)-Wechselwirkungen auf. Die Güte der Angleichung beträgt $\sigma = 0.56 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ für 514 beobachtete Übergänge mit $J'_{\max} = 10$.
- [16] a) P. Schwerdtfeger, L. J. Laakkonen, P. Pykkö, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6807–6819; b) P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7518–7527; c) D. Dai, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 1837–1846.
- [17] J. Breidung, W. Thiel, *J. Mol. Spectrosc.* **1995**, *169*, 166–180.
- [18] Die Molekülgeometrie von BiH₃ (C_{3v}-Symmetrie) wurde auf dem CCSD(T)-Niveau^[19] unter Verwendung von Counterpoise-korrigierten Energien optimiert.^[20] Die inneren Rumpfelektronen des Bi-Atoms (1s–4f) wurden durch ein relativistisches Pseudopotential^[21] ersetzt, während die übrigen 23 Bi-Elektronen unter Verwendung eines (12s12p9d3f2g)/[6s6p4d3f2g]-Basissatzes^[21] explizit behandelt wurden. Für die H-Atome wurde die aug-cc-pVQZ-Basis^[19] verwendet. Das harmonische Kraftfeld an der CCSD(T)-Gleichgewichtsgeometrie wurde numerisch aus den entsprechenden Counterpoise-korrigierten Energien berechnet. Anharmonische Kraftfelder in Normalkoordinaten wurden auf MP2-Niveau^[19] ohne Counterpoise-Korrekturen unter Verwendung der oben erwähnten Basissätze mit der Methode finiter Differenzen^[22] berechnet. Die CCSD(T)- und MP2-Rechnungen wurden mit den Programmsystemen Molpro2000^[23] und Gaussian 98^[24] durchgeführt.
- [19] Abkürzungen: CCSD(T) = Coupled-Cluster-Methode mit Einfach- und Zweifach-Anregungen^[25] und störungstheoretischer Behandlung von Dreifachanregungen;^[26] MP2 = Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung;^[27] aug-cc-pVQZ = augmentierte korrelationskonsistente polarisierte Valenz-Quadrupole-Zeta-Basis.^[28]
- [20] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.
- [21] B. Metz, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- [22] W. Schneider, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 367–373.
- [23] Molpro2000 ist ein Paket von Ab-initio-Programmen (H.-J. Werner, P. J. Knowles; mit Beiträgen von R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, P. Celani, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, C. Hampel, G. Hetzer, T. Korona, R. Lindh, A. W. Lloyd, S. J. McNicholas, F. R. Manby, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, P. Palmieri, R. Pitzer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson).
- [24] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [25] G. D. Purvis III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1910–1918.
- [26] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 479–483.
- [27] C. Møller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 618–622.
- [28] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 6796–6806.