

## Mittlere Schwingungsamplituden von SF<sub>5</sub>Cl und SeF<sub>5</sub>Cl

Von

**Enrique J. Baran**

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. September 1975)

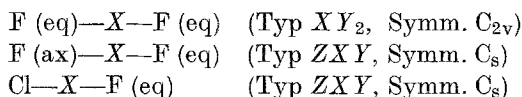
### *Mean Amplitudes of Vibration of SF<sub>5</sub>Cl and SeF<sub>5</sub>Cl*

Mean amplitudes of vibration for SF<sub>5</sub>Cl and SeF<sub>5</sub>Cl have been calculated from spectroscopic data in the temperature range between 0 and 1000 K. The results are briefly discussed in comparison with those of related species. Some aspects concerning the bond properties of the two molecules are also analyzed.

Kürzlich wurde die Darstellung von SeF<sub>5</sub>Cl beschrieben<sup>1</sup> und auch seine wichtigsten spektroskopischen Eigenschaften erläutert<sup>2</sup>. Um weitere Einsicht in die Schwingungseigenschaften dieser interessanten Verbindung zu erhalten, haben wir jetzt noch die Berechnung seiner mittleren Schwingungsamplituden unternommen.

SeF<sub>5</sub>Cl kann man als ein monosubstituiertes Derivat von SeF<sub>6</sub>, mit C<sub>4v</sub>-Symmetrie, betrachten. Auch das schon seit längerer Zeit bekannte SF<sub>5</sub>Cl<sup>3-6</sup> besitzt eine ähnliche Struktur; deswegen haben wir zu Vergleichszwecken auch für dieses Molekül eine entsprechende Berechnung durchgeführt.

Hierfür haben wir die sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“ (vgl. 7-9) benutzt. Die benötigten Schwingungsfrequenzen sind Tab. 1 zu entnehmen, während die entsprechenden Molekularparameter in Tab. 2 zusammengestellt sind. Im Rahmen der angewandten Rechenmethode wurden beide Species in folgende „Pseudo-Moleküle“ zerlegt:



(X = S bzw. Se; eq bezieht sich auf äquatoriale, ax auf axiale Bindung.)

Tabelle 1. Grundswingungen von SF<sub>5</sub>Cl und SeF<sub>5</sub>Cl (in cm<sup>-1</sup>)<sup>2</sup>

SF <sub>5</sub> Cl	SeF <sub>5</sub> Cl	Zuordnung
855	729	$\nu_1$ (A <sub>1</sub> ) [ $\nu$ XF (ax)]
707	654	$\nu_2$ (A <sub>1</sub> ) $\nu_s$ (XF <sub>4</sub> )
602	440	$\nu_3$ (A <sub>1</sub> ) $\delta_s$ (XF <sub>4</sub> ) out of pl.
402	384	$\nu_4$ (A <sub>1</sub> ) $\nu$ (X—Cl)
625	636	$\nu_5$ (B <sub>1</sub> ) $\nu_s$ (XF <sub>4</sub> ) out of phase
...	...	$\nu_6$ (B <sub>1</sub> ) $\delta_{as}$ (XF <sub>4</sub> ) out of pl.
505	380	$\nu_7$ (B <sub>2</sub> ) $\delta_s$ (XF <sub>4</sub> ) in pl.
909	745	$\nu_8$ (E) $\nu_{as}$ (XF <sub>4</sub> )
579	421	$\nu_9$ (E) $\delta$ [F (ax) XF <sub>4</sub> ]
441	334	$\nu_{10}$ (E) $\delta_{as}$ (XF <sub>4</sub> ) in pl.
287	213	$\nu_{11}$ (E) $\delta$ (ClXF <sub>4</sub> )

Tabelle 2. Molekularparameter von SF<sub>5</sub>Cl und SeF<sub>5</sub>Cl

	SF <sub>5</sub> Cl <sup>10</sup>	SeF <sub>5</sub> Cl <sup>2</sup>
$D$ (X—Cl)	2,030 Å	2,14 Å
$D$ [X—F (ax)]	1,576 Å	1,68 Å
$D$ [X—F (eq)]	1,576 Å	1,68 Å
$\sphericalangle$ F (ax)—X—F (eq)	88,37°	90°
$\sphericalangle$ F (eq)—X—F (eq)	~ 90°	90°
$\sphericalangle$ Cl—X—F (eq)	91,63°	90°

Tabelle 3. Mittlere Schwingungsamplituden von SeF<sub>5</sub>Cl im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K (Werte in Å)

Temp., K	$u_{\text{Se-F(eq)}}$	$u_{\text{Se-F(ax)}}$	$u_{\text{Se-Cl}}$	$u_{\text{F(eq)-F(eq)}}$	$u_{\text{F(eq)-F(ax)}}$	$u_{\text{Cl-F(eq)}}$
0	0,0399	0,0389	0,0424	0,064	0,059	0,063
100	0,0399	0,0389	0,0425	0,065	0,059	0,064
200	0,0402	0,0391	0,0451	0,068	0,061	0,070
298,16	0,0414	0,0400	0,0496	0,075	0,065	0,079
300	0,0414	0,0400	0,0497	0,075	0,065	0,079
400	0,0434	0,0418	0,0547	0,082	0,071	0,088
500	0,0459	0,0439	0,0597	0,090	0,076	0,097
600	0,0485	0,0463	0,0646	0,097	0,082	0,105
700	0,0512	0,0488	0,0691	0,103	0,087	0,113
800	0,0538	0,0512	0,0735	0,110	0,092	0,120
900	0,0564	0,0536	0,0776	0,116	0,097	0,127
1000	0,0589	0,0560	0,0816	0,122	0,102	0,134

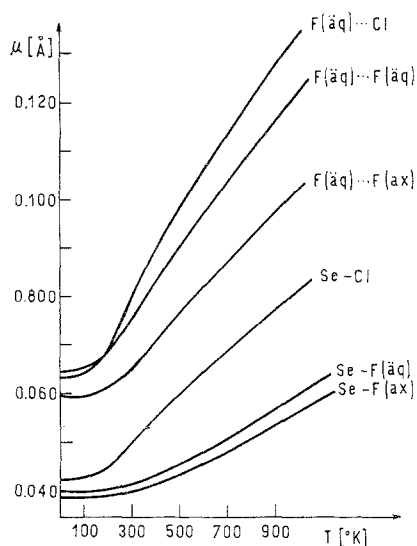


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der mittleren Schwingungsamplituden bei SeF<sub>5</sub>Cl

Tabelle 4. Mittlere Schwingungsamplituden von SF<sub>5</sub>Cl im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K (Werte in Å)

Temp., K	$u_{S-F(eq)}$	$u_{S-F(ax)}$	$u_{S-Cl}$	$u_{F(eq)-F(eq)}$	$u_{F(eq)-F(ax)}$	$u_{Cl-F(eq)}$
0	0,0430	0,0406	0,0499	0,059	0,051	0,055
100	0,0430	0,0406	0,0500	0,059	0,051	0,056
200	0,0432	0,0407	0,0527	0,061	0,052	0,059
298,16	0,0443	0,0413	0,0577	0,065	0,054	0,064
300	0,0443	0,0413	0,0578	0,065	0,054	0,064
400	0,0461	0,0426	0,0634	0,070	0,057	0,070
500	0,0484	0,0443	0,0691	0,075	0,061	0,077
600	0,0510	0,0463	0,0746	0,081	0,064	0,083
700	0,0536	0,0484	0,0798	0,086	0,068	0,089
800	0,0562	0,0506	0,0848	0,091	0,072	0,094
900	0,0589	0,0528	0,0895	0,096	0,075	0,099
1000	0,0614	0,0549	0,0941	0,101	0,079	0,104

Diesen Fragmenten wurden folgende Schwingungsfrequenzen zugeordnet:

$$\begin{aligned}
 F(eq)-X-F(eq) : \nu_s &= (\nu_2 + \nu_5)/2 \\
 \nu_{as} &= \nu_8 \\
 \delta &= (\nu_7 + 2\nu_{10})/3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{F (ax)—X—F (eq)} : \nu [\text{XF (eq)}] &= (\nu_8 + 2 \nu_{8s})/3 \\
 \nu [\text{XF (ax)}] &= \nu_1 \\
 \delta &= (\nu_3 + 2 \nu_9)/3 \\
 \text{Cl—X—F (eq)} : \nu [\text{XF (eq)}] &= \text{wie oben} \\
 \nu (\text{X—Cl}) &= \nu_4 \\
 \delta &= (\nu_3 + 2 \nu_{11})/3
 \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Berechnungen im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K sind den Tab. 3 und 4 zu entnehmen. Um eine deutlichere Übersicht der Temperaturabhängigkeit zu ermöglichen, haben wir in Abb. 1 die Verhältnisse für  $\text{SeF}_5\text{Cl}$  graphisch dargestellt.

Für  $\text{SF}_5\text{Cl}$  und für eine Temperatur von 298,16 K haben bereits früher *Ramaswamy* und *Mohan*<sup>10</sup> mittlere Schwingungsamplituden berechnet. Unsere Werte bei dieser Temperatur stimmen im allgemeinen ziemlich gut mit denjenigen dieser Autoren überein; lediglich für den F (eq)—F (eq)-Abstand ergibt sich eine größere Abweichung (der angegebene Wert von 0,0766 Å erscheint jetzt, an Hand der in einem weiten Temperaturbereich erhaltenen Daten, als unzulässig).

Die Ergebnisse unserer Berechnung widerspiegeln weiterhin auch das interessante Verhalten der X—F (ax)-Bindung, welche etwas stärker zu sein scheint als die X—F (eq)-Bindung (vgl. auch <sup>2</sup>) und somit im gesamten Temperaturbereich eine niedrigere mittlere Schwingungsamplitude aufweist.

Tabelle 5. Vergleich der mittleren Schwingungsamplituden der  $\text{XF}_6$ -Moleküle und der entsprechenden  $\text{XF}_5\text{Cl}$ -Derivate (Werte in Å)

Species	Abstand	0 K	298,16 K	Lit.
$\text{SF}_6$	S—F	0,0410	0,0418	a
$\text{SF}_5\text{Cl}$	S—F(ax)	0,0406	0,0413	b
	S—F(eq)	0,0430	0,0443	b
$\text{SeF}_6$	Se—F	0,0387	0,0399	a
$\text{SeF}_5\text{Cl}$	Se—F(ax)	0,0389	0,0400	b
	Se—F(eq)	0,0399	0,0414	b

<sup>a</sup> E. J. Baran, *Mh. Chem.* **105**, 362 (1974).

<sup>b</sup> Vorliegende Arbeit.

Obwohl die Kraftkonstanten der X—F-Bindungen beim Übergang vom  $\text{XF}_6$ -Molekül zum monosubstituierten  $\text{XF}_5\text{Cl}$ -Derivat um etwa 15% erniedrigt werden (vgl. <sup>2</sup>), wirkt sich dieser Effekt nicht besonders stark auf die Amplitudenwerte aus, wie aus Tab. 5 deutlich zu ersehen

ist. Die beiden X—F (ax)-Bindungen zeigen praktisch noch die gleichen Werte wie in den entsprechenden Hexafluoriden.

Auch eine nähere Analyse der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Bindungen erwies sich als sehr interessant. Aus Abb. 1 zeigt sich deutlich, daß von allen gebundenen Atompaaaren Se—Cl die größte Abhängigkeit aufweist; ein ähnliches Verhalten ergibt sich auch, gemäß den Daten aus Tab. 4, für die S—Cl-Bindung. In diesem Fall zeigt sich weiterhin, daß ab 200 K der Amplitudenwert dieser Bindung sogar noch höher liegt als derjenige des nichtgebundenen F (eq)—F (ax)-Paares. Dieser letztgenannte Abstand zeigt beim SF<sub>5</sub>Cl eine geringere Temperaturabhängigkeit als beim SeF<sub>5</sub>Cl.

Bemerkenswert ist auch das Verhalten des F (eq)—Cl-Paares in beiden Molekülen; beim SeF<sub>5</sub>Cl liegen die mittleren Schwingungsamplituden für diesen Abstand ab 200 K höher als diejenigen des F (eq)—F (eq)-Paares (vgl. Abb. 1), während sich beim SF<sub>5</sub>Cl der Schnittpunkt beider Kurven erst bei 400 K ergibt.

Die Tatsache, daß die Se—Cl-Bindung im ganzen Temperaturbereich bedeutend niedrigere Amplitudenwerte als die S—Cl-Bindung aufweist, obwohl die entsprechenden Kraftkonstanten nicht sehr verschieden sind [ $k(\text{SeCl}) = 2,75 \text{ m dyn/\AA}$ ;  $k(\text{SCl}) = 2,85 \text{ m dyn/\AA}$ ]<sup>2, 10</sup>, läßt sich wahrscheinlich durch die größere Masse des Selenatoms am einfachsten erklären. Dies bedeutet also, daß für diese Bindungen die Masseneffekte einen größeren Einfluß auf die mittleren Schwingungsamplituden ausüben als die Kraftkonstanten. Da die Kraftkonstanten in diesen Fällen nicht besonders hoch liegen, erscheint diese Erklärung vernünftig. In zahlreichen anderen Fällen und für Bindungen, die hohe Kraftkonstanten besitzen, hat man nämlich gefunden, daß die Massen praktisch keinen Einfluß auf die Amplitudenwerte zeigen (so besitzen z. B. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> und SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, mit einem Massenunterschied von ca. 120%, die gleiche mittlere X—O-Schwingungsamplitude<sup>9</sup>. Die Kraftkonstanten liegen aber in diesen Fällen bei 6,52 bzw. 5,79 m dyn/ $\text{\AA}$ <sup>11</sup>).

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß die in dieser Arbeit berechneten mittleren Schwingungsamplituden deutlich in denjenigen Bereichen auftreten, welche für die besprochenen Bindungen charakteristisch sind. Bei 298 K sind z. B. die S—F-Amplituden bei SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> = 0,041  $\text{\AA}$ , SOF<sub>2</sub> = 0,044  $\text{\AA}$ , SO<sub>2</sub>FCl = 0,042  $\text{\AA}$  (vgl. <sup>12</sup>), SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup> = 0,043  $\text{\AA}$  (vgl. <sup>13</sup>) und bei NSF<sub>3</sub> = 0,044  $\text{\AA}$  (vgl. <sup>9</sup>). Alle diese Werte sind mit denjenigen, die für die beiden S—F-Abstände im SF<sub>5</sub>Cl erhalten wurden, gut vergleichbar. Interessant ist in dieser Hinsicht, auch noch zu erwähnen, daß beim SF<sub>5</sub><sup>-</sup>-Ion (tetragonal-pyramidale C<sub>4v</sub>-Struktur) der S—F (ax)-Abstand eine ähnliche mittlere Schwingungsamplitude (0,0430  $\text{\AA}$  bei 298,16 K)<sup>14</sup> als beim SF<sub>5</sub>Cl aufweist; der S—F (eq)-Abstand jedoch, mit 0,0543  $\text{\AA}$  (bei 298,16 K), bedeutend höher liegt.

Auch die Kraftkonstanten dieser S—F (eq)-Bindungen liegen im SF<sub>5</sub><sup>-</sup>-Ion etwa um 45% niedriger als beim SF<sub>5</sub>Cl (vgl. <sup>15</sup>).

Die S—Cl-Bindung zeigt weiterhin Werte, die etwas höher liegen als diejenigen, die bei anderen Verbindungen erhalten wurden (bei 298 K liegen für diese Bindung die Werte z. B. bei SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = 0,048 Å, SOCl<sub>2</sub> = 0,052 Å und bei SO<sub>2</sub>FCl = 0,049 Å (vgl. <sup>12</sup>). Diese Beobachtung, zusammen mit der bedeutenden Temperaturabhängigkeit, kann man wahrscheinlich als Beweis für einen teilweisen ionischen Charakter dieser Bindung ansehen (vgl. auch <sup>16, 17</sup>). Auch verschiedene Aspekte des chemischen Verhaltens von SF<sub>5</sub>Cl kann man mit einer solchen Annahme vereinbaren (vgl. z. B. <sup>18</sup>).

Im Falle der Se—Halogen-Bindungen gibt es weit weniger Vergleichswerte; wie bereits gezeigt (vgl. Tab. 5), liegen die Se—F-Amplitudenwerte demjenigen im SeF<sub>6</sub> sehr nahe. Auch die Amplituden bei SeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> und SeOF<sub>2</sub> liegen bei 298 K im gleichen Bereich (0,0434 Å bzw. 0,0419 Å)<sup>19</sup>. Weiterhin zeigt auch in diesem Fall ein Vergleich von SeF<sub>5</sub>Cl und SeF<sub>5</sub><sup>-</sup> ein ähnliches Verhalten wie bei den entsprechenden Schwefelverbindungen [bei 298,16 K ist Se—F (ax) = 0,0423 Å und Se—F (eq) = 0,0527 Å]<sup>14</sup>.

Obwohl es für die Se—Cl-Bindung bisher keine weiteren Vergleichsmöglichkeiten gibt, zeigen die starke Temperaturabhängigkeit sowie die ziemlich hohen Amplitudenwerte, daß wahrscheinlich auch diese Bindung einen teilweisen ionischen Charakter besitzt.

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

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la Republica Argentina“ durchgeführt.

### Literatur

- <sup>1</sup> C. J. Schack, R. D. Wilson und J. F. Hon, *Inorg. Chem.* **11**, 208 (1972).
- <sup>2</sup> K. O. Christe, C. J. Schack und E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **11**, 583 (1972).
- <sup>3</sup> C. W. Tullock, D. D. Coffman und E. L. Muettterties, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 357 (1964).
- <sup>4</sup> R. Kewley, K. S. R. Murty und T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1732 (1960).
- <sup>5</sup> L. H. Cross, H. L. Roberts, P. Goggin und L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 945 (1960).
- <sup>6</sup> J. E. Griffith, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 2145 (1967).
- <sup>7</sup> A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- <sup>8</sup> E. J. Baran, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- <sup>9</sup> A. Müller, E. J. Baran und K. H. Schmidt, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: *Molecular Structures and Vibrations (S. J. Cyvin, Hrsg.)*. Amsterdam: Elsevier. 1972.

- <sup>10</sup> *K. Ramaswamy und N. Mohan*, Indian J. Pure Appl. Phys. **7**, 459 (1969).  
<sup>11</sup> *A. Müller und B. Krebs*, J. Mol. Spectr. **24**, 180 (1967).  
<sup>12</sup> *B. N. Cyvin und S. J. Cyvin*, Acta Chem. Scand. **26**, 1284 (1972).  
<sup>13</sup> *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **25 a**, 1292 (1970).  
<sup>14</sup> *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **28 a**, 1376 (1973).  
<sup>15</sup> *K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack und D. Pilipovich*, Inorg. Chem. **11**, 1679 (1972).  
<sup>16</sup> *E. J. Baran*, Z. Chem. **13**, 391 (1973).  
<sup>17</sup> *E. J. Baran*, Mh. Chem. **104**, 1653 (1973).  
<sup>18</sup> *F. A. Cotton und G. Wilkinson*, Advanced Inorganic Chemistry, 2. Auflage. New York: J. Wiley & Sons. 1966.  
<sup>19</sup> *K. Ramaswamy und S. Jayaraman*, J. Mol. Struct. **5**, 325 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. E. J. Baran*  
*Facultad de Ciencias Exactas*  
*Calle 47 esq. 115*  
*La Plata*  
*Argentinien*