

Mittlere Schwingungsamplituden und thermodynamische Funktionen von TeF_5Cl

(Kurze Mitteilung)

Von

Enrique J. Baran

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

(Eingegangen am 27. September 1977)

Mean Amplitudes of Vibration and Thermodynamic Functions of TeF_5Cl

Mean amplitudes of vibration and thermodynamic functions of TeF_5Cl have been calculated in a wide temperature range, using known spectroscopic data. The results are briefly discussed and comparisons with some related species are made.

Vor kurzem wurde eine totale Zuordnung des Schwingungsspektrums von TeF_5Cl an Hand von IR- und Raman-Daten durchgeführt¹. Somit bot sich die Möglichkeit, eine frühere Untersuchung zu vervollständigen, bei welcher wir die mittleren Schwingungsamplituden von SF_5Cl und SeF_5Cl berechnet hatten².

Da außerdem wieder zunehmendes Interesse an den Struktur- und Bindungseigenschaften von Verbindungen dieses Typs entstanden ist (vgl. z. B.^{3, 4}), erschien auch im vorliegenden Fall eine Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden noch zusätzlich wertvoll, um weitere Erkenntnisse über das Verhalten solcher Moleküle zu erhalten.

Die zu der Berechnung erforderlichen spektroskopischen Daten wurden der eben erwähnten Untersuchung¹ entnommen; die Strukturparameter stammen aus einer früher durchgeführten *MW*-Messung⁵:

$$\text{Te—F}(\ddot{a}q) = \text{Te—F}(ax) = 1,83 \text{ \AA}; \text{Te—Cl} = 2,25 \text{ \AA}$$

und $\sphericalangle \text{F}(ax)\text{—Te—F}(\ddot{a}q) = 88,3^\circ$. Die mittleren Schwingungsamplituden wurden nach der sogenannten „Methode der charakteristischen Schwingungen“ (vgl. ⁶⁻⁸) berechnet, wobei das TeF_5Cl -Molekül in folgende „Pseudomoleküle“ zerlegt wurde: $\text{F}(\ddot{a}q)\text{—Te—F}(\ddot{a}q)$, $\text{F}(ax)\text{—Te—F}(\ddot{a}q)$ und $\text{F}(\ddot{a}q)\text{—Te—Cl}$.

Bei der Zuordnung von Schwingungsfrequenzen zu diesen Molekülbruchstücken wurden die gleichen Kriterien wie bei den früher berechneten Species² angewandt, da auch TeF_5Cl eine quadratisch-bipyramidale Geometrie (C_{4v} -Symmetrie) besitzt.

Die Ergebnisse, im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K, sind Tab. 1 zu entnehmen.

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) von TeF_5Cl bei verschiedenen Temperaturen*

T, K	$u_{\text{Te}-\text{F}(\bar{a}q)}$	$u_{\text{Te}-\text{F}(ax)}$	$u_{\text{Te}-\text{Cl}}$	$u_{\text{F}\bar{a}q-\text{F}\bar{a}q}$	$u_{\text{F}\bar{a}q-\text{Fax}}$	$u_{\text{Cl}-\text{F}\bar{a}q}$
0	0,0385	0,0379	0,0385	0,070	0,066	0,069
100	0,0385	0,0379	0,0386	0,071	0,066	0,072
200	0,0387	0,0382	0,0406	0,078	0,071	0,083
298,16	0,0399	0,0392	0,0442	0,087	0,078	0,096
300	0,0399	0,0392	0,0443	0,087	0,079	0,096
400	0,0419	0,0410	0,0486	0,097	0,087	0,108
500	0,0442	0,0433	0,0529	0,107	0,095	0,120
600	0,0467	0,0457	0,0570	0,116	0,102	0,130
700	0,0493	0,0481	0,0610	0,124	0,109	0,140
800	0,0519	0,0506	0,0648	0,132	0,116	0,149
900	0,0544	0,0530	0,0684	0,140	0,123	0,158
1000	0,0568	0,0554	0,0719	0,147	0,129	0,166

Ein Vergleich dieser Daten mit denen, die wir früher für SF_5Cl und SeF_5Cl erhalten haben², erschien besonders interessant; er zeigt, daß im vorliegenden Falle die Unterschiede der Amplitudenwerte der beiden $\text{Te}-\text{F}$ -Abstände geringer sind als bei den zwei früher untersuchten Molekülen. Der $\text{Te}-\text{F}(ax)$ -Abstand zeigt aber auch hier, im ganzen Temperaturbereich, niedrigere Werte. Dieses Verhalten ist auch mit den entsprechenden Kraftkonstanten zu vereinbaren ($f_{ax} = 4,93$ und $f_{\bar{a}q} = 4,76$ m dyn/Å)¹ und bedeutet, daß in allen drei Verbindungen die $X-\text{F}(ax)$ -Bindung kürzer und dementsprechend etwas stärker als die $X-\text{F}(\bar{a}q)$ -Bindung ist.

Dieses Ergebnis steht auch mit der bekannten *VSEPR*-Theorie^{1, 9, 10} von *Gillespie* und *Nyholm* im Einklang, obwohl es in diesem Zusammenhang interessant wäre zu betonen, daß eine neuere Analyse von SF_5Cl — welche auf Elektronenbeugungs- und *MW*-spektroskopische-Daten basiert — zu dem Schluß kam, daß $r_{ax} > r_{\bar{a}q}$ ist³, obwohl die Unterschiede der beiden Abstände dennoch sehr gering sind.

Dies würde bedeuten, daß aus allen bisher durchgeführten Kraftkonstanten- und mittlere Schwingungsamplituden-Berechnungen die richtige Geometrie dieser Species nicht zu erkennen war. Es wäre daher sehr nützlich, wenn man auch für SeF_5Cl und TeF_5Cl entsprechende Untersuchungen durchführen könnte.

Der Vergleich mit den früher erhaltenen Daten² zeigt weiterhin, daß auch die Te—F-Amplitudenwerte denjenigen des entsprechenden Hexafluorids sehr nahe kommen. Die mittleren Schwingungsamplituden der Te—F-Bindung im TeF_6 betragen z. B. 0,0376 Å bei 0 K und 0,0388 Å bei 298 K¹¹.

Tabelle 2. *Thermodynamische Funktionen von TeF_5Cl für den idealen Gaszustand bei 1 Atm. (in cal · Mol⁻¹ · K⁻¹)*

T , K	C_p	$(H^0 - H_0^0)/T$	$-(G^0 - H_0^0)/T$	S^0
100	14,93	10,04	52,65	62,69
200	24,14	15,00	61,16	76,16
298,16	29,28	18,94	67,92	86,86
300	29,35	19,00	68,04	87,04
400	32,27	21,99	73,93	95,92
500	33,97	24,23	79,09	103,32
600	35,01	25,95	83,67	109,61
700	35,68	27,29	87,77	115,06
800	36,14	28,37	91,49	119,86
900	36,46	29,25	94,88	124,14
1000	36,70	29,99	98,00	127,99
1100	36,88	30,61	100,89	131,50
1200	37,01	31,13	103,58	134,71
1300	37,12	31,59	106,09	137,68
1400	37,21	31,99	108,45	140,43
1500	37,28	32,34	110,66	143,00
1600	37,33	32,65	112,76	145,41
1700	37,38	32,93	114,75	147,68
1800	37,42	33,18	116,64	149,81
1900	37,46	33,40	118,44	151,84
2000	37,49	33,60	120,16	153,76

Die Te—Cl-Bindung zeigt Amplitudenwerte, welche niedriger liegen als diejenigen der S—Cl- und Se—Cl-Bindungen², und sie zeigen auch eine geringere Temperaturabhängigkeit. Beide Tatsachen sprechen für eine Verstärkung der Bindung zum Chlor im Falle des TeF_5Cl , welche sich auch durch den höheren Wert der entsprechenden Kraftkonstante¹ bemerkbar macht. Wahrscheinlich trägt aber auch in diesen Falle die hohe Masse des Telluratoms zu der Erniedrigung der Amplitudenwerte bei (vgl. hierzu auch ²). Ob die Te—Cl-Bindung auch noch teilweise ionischen Charakter besitzt, so wie er bei den anderen zwei Molekülen vermutet wurde², läßt sich nicht mehr mit Sicherheit feststellen.

Ein Vergleich der Te—F-Amplitudenwerte mit den früher erhaltenen Daten für das tetragonal-pyramidale TeF_5^- -Ion¹² zeigt weiterhin, daß die Werte der Te—F(ax)-Abstände beider Verbindungen etwa gleich groß sind, der Wert für den Te—F($\bar{a}g$)-Abstand jedoch beim TeF_5^- bedeutend höher liegt. Auch die anderen zwei früher untersuchten

XF_5Cl -Moleküle zeigen ein ähnliches Verhalten im Vergleich zu SF_5^- - bzw. SeF_5^- (vgl. ²).

Alle diese Tatsachen bestätigen also ganz deutlich, daß sich TeF_5Cl genau wie seine leichteren Homologen verhält.

Schließlich haben wir aus den spektroskopischen Daten für TeF_5Cl auch noch die thermodynamischen Funktionen für den idealen Gaszustand, bei 1 Atm. Druck, berechnet. Dabei wurde das Modell des harmonischen Oszillators und starren Rotators angewandt (vgl. z. B. ^{13, 14}). Für die Hauptträgheitsmomente ließen sich folgende Werte berechnen: $I_x = I_y = 601,75 \cdot 10^{-40}$ und $I_z = 422,47 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$. Die Symmetriezahl ist 4.

Die Ergebnisse, Molwärme (C_p), reduzierte Enthalpie $(H^0 - H_0^0)/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G^0 - H_0^0)/T$ und Entropie (S^0) im Temperaturbereich zwischen 100 und 2000 K sind in Tab. 2 angegeben.

Alle Rechnungen wurden mit einem IBM-360-Computer (CESPI-UNLP) durchgeführt.

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

Literatur

- ¹ W. V. F. Brooks, M. Eshaque, C. Lau und J. Passmore, *Canad. J. Chem.* **54**, 817 (1976).
- ² E. J. Baran, *Mh. Chem.* **107**, 473 (1976).
- ³ C. J. Marsden und L. S. Bartell, *Inorg. Chem.* **15**, 3004 (1976).
- ⁴ L. S. Bartell, F. B. Clippard und E. J. Jacob, *Inorg. Chem.* **15**, 3009 (1976).
- ⁵ A. C. Legon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **69**, 29 (1973).
- ⁶ A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- ⁷ 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.
- ⁸ E. J. Baran, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- ⁹ R. J. Gillespie und R. S. Nyholm, *Quart. Rev. [Chem. Soc.]* **11**, 339 (1957).
- ¹⁰ R. J. Gillespie, *J. Chem. Educ.* **40**, 295 (1963); **47**, 18 (1970).
- ¹¹ E. J. Baran, *Mh. Chem.* **105**, 362 (1974).
- ¹² E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 1376 (1973).
- ¹³ K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry*. New York: Prentice-Hall. 1953.
- ¹⁴ G. Allen und H. O. Pritchard, *Statistical Mechanics and Spectroscopy*. London: Butterworths. 1974.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran
 Facultad de Ciencias Exactas
 Calle 47 esq. 115
 1900 La Plata
 Argentinien