

Mittlere Schwingungsamplituden des Fluorosulfinat-Ions

Kurze Mitteilung

Enrique J. Baran* und **Irma L. Botto**

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

(Eingegangen 5. Dezember 1977. Angenommen 16. Januar 1978)

Mean Amplitudes of Vibration of the Fluorosulfinate Ion
(Short Communication)

The mean amplitudes of vibration of the SO_2F^- ion have been calculated using known spectroscopic data. The results are analyzed in comparison with those obtained for other XO_2F species, and some general features related with the bond properties of such systems are also discussed.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Untersuchung der Schwingungseigenschaften von Verbindungen des Typs XO_2F (C_s -Symmetrie)¹⁻³. Um diese Reihe von Arbeiten zu vervollständigen, haben wir jetzt auch die Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden des Fluorosulfinat-Ions, SO_2F^- unternommen.

Die Infrarotspektren verschiedener Salze dieses Anions wurden schon öfters gemessen (vgl. z. B. ⁴ und die dort angegebene Literatur). Auch die Berechnung der Kraftkonstanten für dieses Ion⁴ wurde an Hand der Methode von Herranz und Castaño⁵ durchgeführt.

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir die sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“⁶⁻⁸ benutzt; die erforderlichen spektroskopischen Daten, sowie die Strukturparameter, wurden der Arbeit von Robinson u. a.⁴ entnommen. Die erhaltenen Werte, im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K, sind Tab. I zu entnehmen.

Die Ergebnisse beweisen, daß sich im allgemeinen das SO_2F^- -Anion ähnlich wie die früher untersuchten Spezies verhält. So z. B. zeigt auch

im vorliegenden Fall die S—F-Bindung ziemlich hohe Amplitudenwerte und eine starke Temperaturabhängigkeit. Bei zahlreichen Molekülen liegen die mittleren Schwingungsamplituden für diese Bindung (bei 298 K) gewöhnlich zwischen 0,040 und 0,044 Å (vgl. z. B. 7.⁹); diese Zahlen heben den außergewöhnlich hohen Wert von SO_2F^- noch deutlicher hervor.

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden von SO_2F^- (in Å)*

T (K)	$u_{\text{S—O}}$	$u_{\text{S—F}}$	$u_{\text{O—O}}$	$u_{\text{F—O}}$
0	0,0371	0,0487	0,055	0,067
100	0,0371	0,0487	0,055	0,067
200	0,0372	0,0494	0,056	0,073
298,16	0,0373	0,0515	0,058	0,081
300	0,0373	0,0516	0,059	0,081
400	0,0378	0,0548	0,062	0,089
500	0,0386	0,0584	0,066	0,098
600	0,0396	0,0622	0,070	0,106
700	0,0409	0,0659	0,074	0,113
800	0,0423	0,0696	0,078	0,120
900	0,0437	0,0732	0,082	0,127
1000	0,0452	0,0766	0,086	0,133

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å für die X—O- und X—F-Bindungen der isoelektronischen Paare $\text{SO}_2\text{F}^-/\text{ClO}_2\text{F}$ und $\text{SeO}_2\text{F}^-/\text{BrO}_2\text{F}$*

	Lit.	0 K		298,16 K		500 K	
		$u_{\text{X—O}}$	$u_{\text{X—F}}$	$u_{\text{X—O}}$	$u_{\text{X—F}}$	$u_{\text{X—O}}$	$u_{\text{X—F}}$
SO_2F^-	—	0,0371	0,0487	0,0373	0,0515	0,0386	0,0584
ClO_2F	1	0,0358	0,0464	0,0360	0,0487	0,0371	0,0547
SeO_2F^-	3	0,0376	0,0509	0,0381	0,0580	0,0406	0,0690
BrO_2F	2	0,0368	0,0465	0,0373	0,0508	0,0395	0,0590

Diese Tatsache, zusammen mit den niederen Wert der entsprechenden Kraftkonstante ($2,93 \text{ mdyn}/\text{Å}^4$), deutet auch in diesen Fall auf einen teilweisen ionischen Charakter der S—F-Bindung hin.

Die Amplitudenwerte für die S—O-Bindung liegen auch hier, genau wie bei den verwandten Spezies, etwa im Erwartungsbereich, obwohl die entsprechende Kraftkonstante mit $9,18 \text{ mdyn}/\text{Å}^4$ deutlich höher als beim isoelektronischen SO_3^{2-} -Ion ($5,52 \text{ mdyn}/\text{Å}^4$)¹⁰ und sogar beim sechswertigen SO_4^{2-} -Ion ($7,15 \text{ mdyn}/\text{Å}^4$)¹⁰ ausfällt. Diese Tatsache zeigt wieder einmal, daß die mittlere Schwingungsamplitude für die Schwefel—Sauerstoff-Bindung sehr charakteristisch ist (vgl. z. B. 7).

Ein Vergleich vom SO_2F^- -Ion mit dem isoelektronischen ClO_2F -Molekül zeigt weiterhin, daß die mittleren Schwingungsamplituden der gebundenen Atome etwas abnehmen, wenn man vom Ion zum Molekül übergeht. Dies ist bei einer isoelektronischen Reihe zu erwarten^{7, 11, 12} und wurde auch beim Paar $\text{SeO}_2\text{F}^-/\text{BrO}_2\text{F}$ festgestellt³.

Um dieses Verhalten deutlich zu machen, haben wir für beide Paare die mittleren Schwingungsamplituden — bei drei verschiedenen Temperaturen — vergleichsweise zusammengestellt (Tab. 2).

Diese Untersuchung erlaubt jetzt auch noch einige Verallgemeinerungen über die Bindungsverhältnisse und Struktureigenschaften der untersuchten XO_2F -Spezies zu machen:

1. Die Kraftkonstanten für die X—O -Bindungen liegen bei allen XO_2F -Spezies bedeutend höher als bei den isoelektronischen XO_3^- -Anionen; die mittleren Schwingungsamplituden dagegen treten immer in dem Bereich auf, den man als charakteristisch für die jeweilige X—O -Bindung bezeichnen kann.

2. Die X—F -Bindungen zeigen ziemlich niedrigere Kraftkonstanten und sehr hohe und stark temperaturabhängige mittlere Schwingungsamplituden.

3. Der Übergang vom XO_2F^- -Anion zum isoelektronischen YO_2F -Molekül verursacht eine Erhöhung der Kraftkonstanten und dementsprechend eine geringe Abnahme der mittleren Schwingungsamplituden.

4. Im allgemeinen kann man also annehmen, daß bei diesen XO_2F -Spezies die X—F -Bindung einen teilweise ionischen Charakter besitzt, wodurch die X—O -Bindungen eine zusätzliche Verstärkung erhalten.

Alle Berechnungen 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 E. J. Baran, Z. Chem. **13**, 391 (1973).
- ² E. J. Baran, Spectr. Letters **9**, 323 (1976).
- ³ E. J. Baran, J. Fluor. Chem. **10**, 255 (1977).
- ⁴ E. A. Robinson, D. S. Lavery und S. Weller, Spectrochim. Acta **25 A**, 151 (1969).
- ⁵ J. Herranz und F. Castaño, Spectrochim. Acta **22**, 1965 (1966).
- 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 *B. N. Cyvin* und *S. J. Cyvin*, Acta Chem. Scand. **26**, 1284 (1972).
- ¹⁰ *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966.
- ¹¹ *A. Müller*, *B. Krebs* und *C. J. Peacock*, Z. Naturforsch. **23 a**, 1024 (1968).
- ¹² *E. J. Baran*, Mh. Chem. **105**, 1148 (1974).