

## Mittlere Schwingungsamplituden und Molekulargeometrie von $\text{IOF}_5$

Kurze Mitteilung

**Enrique J. Baran**

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata, 1900-La Plata, Argentinien

(Eingegangen 20. Juli 1979. Angenommen 21. August 1979)

*Mean Amplitudes of Vibration and Molecular Geometry of  $\text{IOF}_5$   
(Short Communication)*

Mean amplitudes of vibration for  $\text{IOF}_5$  have been recalculated from known spectroscopic data using the "Method of the Characteristic Vibrations". The obtained values are in excellent agreement with those obtained from electron diffraction and microwave measurements and give also a correct picture of the molecular geometry.

(*Keywords: Bond properties; Mean amplitudes of vibration; Molecular geometry*)

Die Molekulargeometrie von  $\text{IOF}_5$  wurde erst kürzlich von Bartell u. a.<sup>1</sup> an Hand von Elektronenbeugungs- und Mikrowellen-Messungen ermittelt. Dabei wurde festgestellt, daß die erhaltenen Strukturparameter der gut bekannten Gillespie-Nyholm-VSEPR-Theorie<sup>2,3</sup> widersprechen, obwohl sich diese für solche Moleküle gut bewährt hat.

Aus der einfachen VSEPR-Betrachtung würde man nämlich erwarten, daß die äquatorialen I—F-Bindungen länger und schwächer als die entsprechenden axialen Bindungen sind, während die experimentellen Messungen zu  $r_{ax} > r_{eq}$  führen<sup>1</sup>. Dieses Verhalten kann wie folgt erklärt werden<sup>1</sup>: Ersetzt man ein Fluoratom im oktaedrischen  $\text{IF}_6^+$ -Ion durch ein Sauerstoffatom, so entsteht eine I=O-Doppelbindung, welche (vom Standpunkt des VSEPR-Modells) mehr Raum an der Koordinationssphäre des Jods beansprucht als die andere I—F-Einfachbindungen. Durch diese größere Raumbeanspruchung bewirkt die I=O-Bindung

eine Verlängerung der benachbarten I—F<sub>eq</sub>-Bindungen im Vergleich zu der in *trans*-Stellung liegenden I—F<sub>ax</sub>-Bindung, und erzwingt gleichzeitig eine Spreizung des O—I—F<sub>eq</sub>-Winkels zu einem größeren Wert als 90°. Das sind die sogenannten „primären Effekte“. Durch die Winkelöffnung kommen aber die äquatorialen Bindungspaare in die Nähe des I—F<sub>ax</sub>-Bindungspaars und somit wird auch diese Bindung verlängert. Dieser „sekundäre Effekt“ kann also beim IOF<sub>5</sub> den „primären“ überwiegen und dadurch fällt der I—F<sub>ax</sub>-Abstand länger als die äquatorialen aus.

Interessant ist, daß dieses Verhalten bei früheren Berechnungen von Kraftkonstanten und mittleren Schwingungsamplituden nicht zum Vorschein kam<sup>4</sup>.

Da bekanntlich die sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“<sup>5-7</sup> sehr gute Werte für die mittleren Schwingungsamplituden liefert, wenn man Moleküle mit schweren Zentralatomen berechnet, bietet sich hier eine ausgezeichnete Gelegenheit nachzuprüfen, ob diese Methode auch Einblick in Strukturfeinheiten wie die eben besprochenen erlaubt.

Zur Berechnung haben wir die spektroskopischen Daten von *Smith* und *Begun*<sup>8</sup> herangezogen sowie die folgenden Strukturparameter benutzt:  $d(\text{I—O}) = 1,71 \text{ \AA}$ ;  $d(\text{I—F}_{ax}) = d(\text{I—F}_{eq}) = 1,82 \text{ \AA}$  und alle Winkel = 90°.

Zur Zerlegung des IOF<sub>5</sub>-Moleküls in die Bruchstücke der Symmetrien C<sub>2v</sub> und C<sub>s</sub> sowie zur Zuordnung von Schwingungsfrequenzen an diesen Fragmenten wurden bereits früher benutzte Kriterien angewandt<sup>9</sup>.

Die Ergebnisse im Temperatur-Bereich zwischen 0 und 1 000 K sind in Tab. 1 zusammengestellt. Hieraus ist sofort zu entnehmen, daß im ganzen Temperatur-Bereich die Amplitudenwerte der axialen I—F-Bindung höher als diejenigen der äquatorialen Bindungen liegen womit bewiesen wird, daß erstere die schwächere ist.

*Ramaswami* und *Muthusubramanian*<sup>4</sup> erhielten früher aus einer vollständigen Rechnung einen umgekehrten Gang. Die Amplitudenwerte welche diese Autoren für die I—O-Bindung und für das nicht gebundene F...O-Paar angeben, stimmen mit den unsrigen ziemlich gut überein; dagegen zeigen ihre Werte für die äquatorialen F...F- und F<sub>ax</sub>...F<sub>eq</sub>-Paare größere Abweichungen von unseren Ergebnissen.

Die I—O-Amplitudenwerte liegen im vorliegenden Fall in ähnlichen Bereichen wie beim IOF<sub>4</sub>-Anion<sup>10</sup>, während diejenigen der I—F-Bindungen denjenigen von IF<sub>5</sub><sup>11</sup> und IF<sub>6</sub><sup>+12</sup> entsprechen, jedoch etwas kleiner als bei den Anionen IOF<sub>4</sub><sup>-10</sup> und IF<sub>4</sub><sup>-13</sup> ausfallen.

Schließlich ist auch noch eine Gegenüberstellung unserer durch

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für IOF<sub>5</sub> bei verschiedenen Temperaturen*

$T$ (K)	$u_{I-F(eq)}$	$u_{I-F(ax)}$	$u_{I-O}$	$u_{F(eq)F(eq)}$	$u_{OF(eq)}$	$u_{F(eq)F(ax)}$
0	0,0383	0,0399	0,0358	0,064	0,063	0,071
100	0,0383	0,0399	0,0358	0,065	0,063	0,072
200	0,0386	0,0403	0,0358	0,069	0,067	0,081
298,16	0,0397	0,0418	0,0362	0,075	0,073	0,091
300	0,0397	0,0418	0,0362	0,075	0,073	0,091
400	0,0416	0,0441	0,0370	0,083	0,079	0,102
500	0,0439	0,0469	0,0384	0,090	0,086	0,112
600	0,0464	0,0497	0,0399	0,097	0,092	0,121
700	0,0489	0,0526	0,0415	0,104	0,099	0,130
800	0,0515	0,0554	0,0433	0,111	0,105	0,139
900	0,0540	0,0582	0,0451	0,117	0,111	0,147
1000	0,0564	0,0609	0,0469	0,123	0,116	0,154

Tabelle 2. *Vergleich der berechneten und der experimentellen Amplitudenwerte (in Å und bei 298 K)*  
(Fehlergrenze der exp. Daten in Klammern)

	$u_{I-O}$	$u_{I-F(eq)}$	$u_{I-F(ax)}$	$u_{F(eq)F(eq)}$	$u_{OF(eq)}$	$u_{F(ax)F(eq)}$
Ber.	0,036	0,040	0,042	0,075	0,073	0,091
Exp. <sup>1</sup>	0,039 (5)	0,042 (3)	0,044	0,080 (11)	0,067 (10)	0,080

Rechnung erhaltenen Daten und den experimentell ermittelten Amplitudenwerten von besonderem Interesse um die Güte der angewandten Näherungsmethode auch quantitativ zu bestätigen. Dieser Vergleich ist aus Tab. 2 zu ersehen und ergibt eine wirklich bemerkenswerte Übereinstimmung beider Datensätze. Die einzige stärkere Abweichung ergibt sich für das nicht gebundene  $F_{ax} \dots F_{eq}$ -Paar, obwohl dieser Wert bei den experimentellen Messungen nicht als unabhängige Größe bestimmt wurde<sup>1</sup> und wahrscheinlich in einer Fehlergrenze von mindestens  $\pm 0,010$  Å liegt.

Diese Untersuchung bestätigt also weiterhin die besondere Zuverlässigkeit der „Methode der charakteristischen Schwingungen“ im Falle von Spezies mit schweren Zentralatomen (vgl. auch noch<sup>14,15</sup>) und zeigt ganz deutlich, daß sie auch einige Strukturfeinheiten zum Vorschein bringen kann, welche mit anderen, gewöhnlich komplizierteren, Methoden nicht zu erkennen sind.

Ein weiterer Vorteil welchen die hier benutzte Methode besitzt beruht darin, daß man zur Errechnung der mittleren Schwingungsamplituden von gebundenen Atomen nicht unbedingt die genauen Werte der interatomaren Abstände benötigt, da diese Werte in den Rechnungen nicht eingehen und nur einen Einfluß auf die Amplitudenwerte der nicht gebundenen Paare haben<sup>5-7</sup>.

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

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET und Beihilfe der SECYT durchgeführt.

### Literatur

- <sup>1</sup> *L. S. Bartell, F. B. Clippard und E. J. Jacob*, Inorg. Chem. **15**, 3009 (1976).
- <sup>2</sup> *R. J. Gillespie und R. S. Nyholm*, Quart. Rev. **11**, 339 (1957).
- <sup>3</sup> *R. J. Gillespie*, Molecular Geometry. London: Van Nostrand. 1973.
- <sup>4</sup> *K. Ramaswamy und P. Muthusubramanian*, J. Mol. Struct. **6**, 205 (1970).
- <sup>5</sup> *A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn*, J. Mol. Struct. **3**, 252 (1969).
- <sup>6</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>7</sup> *E. J. Baran*, Anales Asoc. Quím. Argent. **61**, 141 (1973).
- <sup>8</sup> *D. F. Smith und G. M. Begun*, J. Chem. Phys. **43**, 2001 (1965).
- <sup>9</sup> *E. J. Baran*, Mh. Chem. **107**, 473 (1976).
- <sup>10</sup> *E. J. Baran*, Mh. Chem. **110**, 715 (1979).
- <sup>11</sup> *S. J. Cyvin, J. Brunvoll und A. Robiette*, J. Mol. Struct. **3**, 259 (1969); *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **28 a**, 1376 (1973).
- <sup>12</sup> *E. J. Baran*, Mh. Chem. **105**, 1148 (1974).
- <sup>13</sup> *E. J. Baran*, J. Mol. Struct. **21**, 461 (1974).
- <sup>14</sup> *E. J. Baran*, Propiedades Vibracionales y Geometría Molecular de Algunas Especies del Tipo ZXY<sub>5</sub>. Vortrag: XIII. Congreso Latinoamericano de Química, Lima (Perú), Oktober 1978.
- <sup>15</sup> *E. J. Baran*, Indian J. Pure Appl. Phys., im Druck.