

## Mittlere Schwingungsamplituden der Hexachloro- und Hexabromo-Anionen einiger Lanthanide

Enrique J. Baran

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

(Eingegangen 2. März 1978. Angenommen 28. März 1978)

### *Mean Amplitudes of Vibration of the Hexachloro- and Hexabromo-Anions of Some Lanthanides*

Mean amplitudes of vibration for various octahedral complex compounds of the type  $LnCl_6^{3-}$  and  $LnBr_6^{3-}$  (with  $Ln = Nd, Eu, Gd, Dy, Er,$  and  $Yb$ ) have been calculated, at different temperatures, using known spectroscopic data. The results are briefly discussed and it is found that the  $Ln-Cl$  and  $Ln-Br$  amplitude values are highly characteristic.

(*Keywords: Lanthanides, hexabromo anions, hexachloro anions; Vibrational spectra, lanthanide hexahalogeno anions*)

Hexahalogenid-Komplexe der dreiwertigen Lanthaniden, welche sich durch raumbeanspruchende organische Kationen ausfällen lassen, sind seit einiger Zeit bekannt (vgl. z. B.<sup>1-3</sup>). Die  $LnX_6^{3-}$ -Einheiten besitzen im kristallinen Zustand annähernd Oktaedersymmetrie. Das Vorkommen dieser Geometrie ist hier besonders interessant, da die Lanthanidkationen meist eine höhere Koordination bevorzugen<sup>2-5</sup>.

Über die Schwingungseigenschaften solcher oktaedrischer Halogenidionen ist noch sehr wenig bekannt. Vor kurzem haben Choca, Ferraro und Nakamoto<sup>3</sup> die Berechnung von Kraftkonstanten für einige Hexachloro- und Hexabromo-Komplexe dieses Typs durchgeführt, und dabei auch die Anwendbarkeit verschiedener Kraftfelder in diesen Ionen geprüft.

Um weitere Einsicht in die Schwingungseigenschaften dieser interessanten Spezies zu erhalten, haben wir jetzt auch die Berechnung ihrer mittleren Schwingungsamplituden an Hand der sogenannten „Methode der charakteristischen Schwingungen“<sup>6-8</sup> unternommen. Die erforderlichen spektroskopischen Daten stammen aus der eben erwähnten Arbeit<sup>3</sup>.

Die Ergebnisse der Berechnungen für verschiedene Temperaturen sind den Tab. 1 und 2 zu entnehmen.

Einerster Vergleich der erhaltenen Werte zeigt, daß erwartungsgemäß die Amplitudenwerte der  $Ln$ —Br-Bindungen immer größer als die der entsprechenden  $Ln$ —Cl-Bindungen sind. Die entsprechenden Kraftkonstanten liegen bei den  $LnCl_6^{3-}$ -Komplexen zwischen 0,72 und 0,79

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden einiger  $LnCl_6^{3-}$ -Komplexe bei verschiedenen Temperaturen (in Å)*

Komplex	Abstand	0 K	298,16 K	500 K	700 K
$NdCl_6^{3-}$	Nd—Cl	0,0515	0,0735	0,0925	0,1086
	Cl ... Cl(kurz)	0,085	0,159	0,204	0,241
	Cl ... Cl(lang)	0,066	0,094	0,119	0,139
$EuCl_6^{3-}$	Eu—Cl	0,0508	0,0718	0,0903	0,1059
	Cl ... Cl(kurz)	0,082	0,150	0,192	0,226
	Cl ... Cl(lang)	0,064	0,091	0,114	0,134
$GdCl_6^{3-}$	Gd—Cl	0,0510	0,0726	0,0914	0,1073
	Cl ... Cl(kurz)	0,082	0,149	0,191	0,226
	Cl ... Cl(lang)	0,066	0,094	0,118	0,139
$DyCl_6^{3-}$	Dy—Cl	0,0509	0,0725	0,0912	0,1070
	Cl ... Cl(kurz)	0,082	0,149	0,191	0,226
	Cl ... Cl(lang)	0,066	0,095	0,120	0,141
$ErCl_6^{3-}$	Er—Cl	0,0507	0,0721	0,0907	0,1065
	Cl ... Cl(kurz)	0,082	0,148	0,189	0,224
	Cl ... Cl(lang)	0,066	0,094	0,119	0,139
$YbCl_6^{3-}$	Yb—Cl	0,0503	0,0714	0,0898	0,1054
	Cl ... Cl(kurz)	0,082	0,152	0,194	0,229
	Cl ... Cl(lang)	0,065	0,092	0,116	0,136

mdyn/Å und bei den Hexabromidverbindungen zwischen 0,54 und 0,59 mdyn/Å<sup>3</sup>. Dies bedeutet also, daß die Bindungen bei den Chlorokomplexen stärker sind und dementsprechend kleinere mittlere Schwingungsamplituden aufweisen müssen.

Die  $Ln$ —X-Amplitudenwerte liegen, genau wie die entsprechenden Kraftkonstanten, in begrenzten Bereichen und unterscheiden sich nur geringfügig beim Übergang von den größeren zu den kleineren Lanthanidkationen. Die  $Ln$ —Cl-Amplitudenwerte liegen bei Raumtemperatur zwischen 0,0714 und 0,0735 Å und die der Hexabromokomplexe zwischen 0,0783 und 0,0809 Å.

Trotzdem lassen sich einige, wenn auch geringe, Unterschiede feststellen, die man noch als signifikant betrachteten kann. Im Fall der Chlorokomplexe zeigt sich (mit der einzigen Ausnahme von  $\text{EuCl}_6^{3-}$ ) eine stetige Abnahme beim Übergang vom leichteren zu schwereren Zentralatom. Die Kraftkonstanten nehmen in der gleichen Richtung<sup>3</sup> zu. Beides

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden einiger  $\text{LnBr}_6^{3-}$ -Komplexe bei verschiedenen Temperaturen (in Å)*

Komplex	Abstand	0 K	298,16 K	500 K	700 K
$\text{NdBr}_6^{3-}$	Nd—Br	0,0471	0,0809	0,1034	0,1219
	Br ... Br(kurz)	0,070	0,157	0,202	0,239
	Br ... Br(lang)	0,056	0,101	0,129	0,153
$\text{EuBr}_6^{3-}$	Eu—Br	0,0465	0,0796	0,1018	0,1200
	Br ... Br(kurz)	0,068	0,151	0,194	0,230
	Br ... Br(lang)	0,056	0,099	0,127	0,149
$\text{GdBr}_6^{3-}$	Gd—Br	0,0465	0,0800	0,1023	0,1206
	Br ... Br(kurz)	0,068	0,149	0,192	0,227
	Br ... Br(lang)	0,056	0,100	0,128	0,152
$\text{DyBr}_6^{3-}$	Dy—Br	0,0462	0,0793	0,1014	0,1196
	Br ... Br(kurz)	0,066	0,143	0,184	0,217
	Br ... Br(lang)	0,056	0,099	0,127	0,149
$\text{ErBr}_6^{3-}$	Er—Br	0,0457	0,0783	0,1001	0,1180
	Br ... Br(kurz)	0,066	0,143	0,184	0,217
	Br ... Br(lang)	0,056	0,099	0,128	0,151
$\text{YbBr}_6^{3-}$	Yb—Br	0,0460	0,0795	0,1017	0,1199
	Br ... Br(kurz)	0,069	0,154	0,198	0,234
	Br ... Br(lang)	0,056	0,101	0,129	0,153

bedeutet eine Verstärkung der Metall—Chlorid-Bindung, welche wahrscheinlich durch die Abnahme des Kationenradius verursacht wird.

Bei den  $\text{LnBr}_6^{3-}$ -Komplexen ist der Gang nicht mehr so deutlich zu erkennen. Mit Ausnahme von  $\text{EuBr}_6^{3-}$ , welches sich auch hier nicht einordnen läßt, zeigt sich ein geringer Abfall der Amplitudenwerte beim Übergang vom  $\text{NdBr}_6^{3-}$  zum  $\text{ErBr}_6^{3-}$ , während sie im Falle von  $\text{YbBr}_6^{3-}$  wieder ein wenig ansteigen.

Auch die Amplitudenwerte der nicht gebundenen Cl ... Cl- bzw. Br ... Br-Paare liegen in einem ganz begrenzten Bereich. Besonders interessant ist in dieser Hinsicht die Tatsache, daß bei allen  $\text{LnBr}_6^{3-}$ -Anionen

(bei 0 K) der lange Br ... Br-Abstand immer den gleichen Amplitudenwert von 0,056 Å aufweist.

Wie bei anderen oktaedrischen Spezies ergeben sich auch hier für die langen X ... X-Abstände immer kleinere Amplituden-Werte als für die kurzen Abstände (vgl. z. B. auch<sup>9</sup>). Das Auftreten von stärker abstoßenden Kräften zwischen den Bromidionen mit Abnahme des Kationenradius (vgl.<sup>3</sup>) kann aus dem Amplitudenwert nicht ersehen werden.

Das interessanteste Ergebnis dieser Untersuchung ist aber vor allem die Feststellung, daß die mittleren Schwingungsamplituden der Ln—X-Bindung in den Hexachloro- und Hexabromo-Komplexen in ganz begrenzten Bereichen auftreten, so daß man praktisch von charakteristischen Lanthanid—Halogen-Amplitudenwerten sprechen kann. Diese betragen bei 298,16 K für die Ln—Cl-Bindung etwa 0,072 Å und für die Ln—Br-Bindung etwa 0,079 Å.

Auch bei den Lanthanid-Trifluoriden liegen die mittleren Schwingungsamplituden in einem ganz begrenzten Bereich<sup>10</sup>; in diesem Falle liegen die charakteristischen Ln—F-Amplitudenwerte bei etwa 0,046 Å.

Alle Berechnungen wurden an 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

- <sup>1</sup> J. J. Ryan und C. K. Jørgensen, *J. Phys. Chem.* **70**, 2845 (1966).
- <sup>2</sup> C. K. Jørgensen, *Oxidation Numbers and Oxidation States*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1969.
- <sup>3</sup> M. Choca, J. R. Ferraro und K. Nakamoto, *Coord. Chem. Rev.* **12**, 295 (1974).
- <sup>4</sup> Th. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides*. New York: Reinhold Publish. Co. 1963.
- <sup>5</sup> J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry*. New York: Harper & Row. 1972.
- <sup>6</sup> A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- <sup>7</sup> E. J. Baran, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- <sup>8</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>9</sup> E. J. Baran, *Mh. Chem.* **105**, 362 (1974).
- <sup>10</sup> N. K. Sanyal und L. Dixit, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **12**, 495 (1974).