

Mittlere Schwingungsamplituden der Tetrafluorooxohalat(V)-Anione: ClF_4O^- , BrF_4O^- und IF_4O^-

Enrique J. Baran

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

(Eingegangen 16. August 1978. Angenommen 12. Oktober 1978)

Mean Amplitudes of Vibration of the Tetrafluorooxohalate(V)-Anions: ClF_4O^- , BrF_4O^- and IF_4O^-

Mean amplitudes of vibration of the title anions have been calculated in the temperature range between 0 and 1,000 K, using recently reported spectroscopic data. The results are briefly discussed and some comparisons with related species are made.

[*Keywords: Bond properties; Mean vibrational amplitudes; Tetrafluorooxohalates (V)*]

Einleitung

Um tieferen Einblick in die Schwingungseigenschaften von Interhalogen-Verbindungen zu erhalten, beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit der Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden von Spezies, die solche Bindungen enthalten.

Vor kurzem haben *Christe* und Mitarb. die Schwingungsspektren der Tetrafluorooxohalat(V)-Anionen gemessen und zugeordnet¹. Da diese Spezies im direkten Zusammenhang mit einigen anderen Verbindungen stehen, deren Schwingungseigenschaften wir bereits früher analysiert haben, erschien es angebracht, auch die mittleren Schwingungsamplituden dieser Anionen zu berechnen, um somit ein vollständigeres Bild über diesen Verbindungstyp zu erhalten und um auf mögliche Beziehungen zu anderen Systeme hinzuweisen.

Ergebnisse und Diskussion

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir die sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“²⁻⁴ angewandt. Die Schwingungsfrequenzen, sowie die erforderlichen Strukturparameter wurden¹ entnommen.

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden des ClF₄O⁻-Ions im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K (Werte in Å)*

T (K)	$u_{\text{Cl-F}}$	$u_{\text{Cl-O}}$	$u_{\text{F...F}}$ (kurz)	$u_{\text{F...F}}$ (lang)	$u_{\text{F...O}}$
0	0,0511	0,0356	0,082	0,066	0,064
100	0,0512	0,0356	0,085	0,066	0,064
200	0,0524	0,0357	0,099	0,070	0,067
298,16	0,0555	0,0358	0,113	0,076	0,072
300	0,0555	0,0358	0,114	0,076	0,072
400	0,0597	0,0361	0,128	0,084	0,079
500	0,0642	0,0368	0,142	0,091	0,086
600	0,0687	0,0377	0,154	0,098	0,092
700	0,0731	0,0388	0,166	0,105	0,098
800	0,0774	0,0400	0,177	0,111	0,104
900	0,0815	0,0413	0,188	0,118	0,110
1000	0,0854	0,0426	0,197	0,124	0,116

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden des BrF₄O⁻-Ions im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K (Werte in Å)*

T (K)	$u_{\text{Br-F}}$	$u_{\text{Br-O}}$	$u_{\text{F...F}}$ (kurz)	$u_{\text{F...F}}$ (lang)	$u_{\text{F...O}}$
0	0,0474	0,0369	0,083	0,062	0,065
100	0,0474	0,0369	0,087	0,062	0,065
200	0,0488	0,0369	0,102	0,065	0,068
298,16	0,0521	0,0373	0,118	0,069	0,074
300	0,0522	0,0373	0,118	0,069	0,074
400	0,0564	0,0382	0,134	0,076	0,080
500	0,0608	0,0395	0,148	0,082	0,087
600	0,0653	0,0411	0,161	0,088	0,094
700	0,0696	0,0428	0,174	0,094	0,100
800	0,0737	0,0446	0,185	0,100	0,107
900	0,0777	0,0464	0,196	0,105	0,113
1000	0,0815	0,0482	0,206	0,110	0,118

Die untersuchten Anionen wurden, gemäß der angewendeten Rechenmethode, in folgende „Pseudo-Moleküle“ zerlegt: XF₂ (Winkel = 90°), XF₂ (Winkel = 180°) und OXF (Winkel = 90°).

Die Ergebnisse, im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K, sind Tab. 1 bis 3 zu entnehmen, und an Hand derselben lassen sich einige interessante und aufschlußreiche Vergleiche, auch mit früher untersuchten Molekülen und Ionen, durchführen.

So zeigt es sich z. B., daß [obwohl die Kraftkonstante der Cl—O-Bindung im ClF₄O⁻-Ion, mit 9,38 mdyn/Å, bedeutend höher als bei den

anderen zwei Anionen liegt ($\text{BrF}_4\text{O}^- = 6,70$ und $\text{IF}_4\text{O}^- = 6,56$ mdyn/Å)] die entsprechenden mittleren Schwingungsamplituden vergleichbare Größen besitzen. Auf alle Fälle ist aber der Unterschied zwischen den Cl—O- und Br—O-Werten größer als zwischen diesen und den I—O-Werten.

Die mittleren Schwingungsamplituden der X—O-Bindung bei X = Cl und Br sind mit denjenigen, welche wir früher bei ClO_2F bzw. BrO_2F berechnet haben^{5,6}, fast identisch; auch die X—O-Kraftkonstanten zeigen bei diesen zwei Verbindungen ähnliche Werte^{6,7} wie bei den entsprechenden XF_4O^- -Anionen¹.

Tabelle 3. *Mittlere Schwingungsamplituden des IF_4O^- -Ions im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K (Werte in Å)*

T (K)	$u_{\text{J—F}}$	$u_{\text{J—O}}$	$u_{\text{F...F}}$ (kurz)	$u_{\text{F...F}}$ (lang)	$u_{\text{F...O}}$
0	0,0456	0,0366	0,087	0,059	0,065
100	0,0456	0,0366	0,094	0,059	0,066
200	0,0469	0,0366	0,114	0,061	0,069
298,16	0,0501	0,0371	0,133	0,064	0,075
300	0,0501	0,0371	0,133	0,064	0,075
400	0,0542	0,0381	0,151	0,069	0,082
500	0,0584	0,0395	0,168	0,075	0,089
600	0,0627	0,0412	0,183	0,080	0,096
700	0,0668	0,0430	0,197	0,085	0,103
800	0,0708	0,0449	0,210	0,090	0,109
900	0,0746	0,0468	0,223	0,095	0,115
1000	0,0783	0,0487	0,235	0,100	0,121

Was die X—F-Bindungen betrifft, so sind die jetzt vorliegenden Ergebnisse mit denjenigen der ebenen XF_4^- -Anionen⁸ gut vergleichbar. In beiden Fällen zeigen diese Bindungen außerdem noch eine ziemlich starke Temperaturabhängigkeit. Auch die linearen ClF_2^- und BrF_2^- -Anionen^{9,10} zeigen ähnliche Amplitudenwerte und Temperaturabhängigkeiten. Dieses Verhalten spricht für ähnliche Bindungsverhältnisse der Interhalogen-Bindungen dieser drei (strukturell verschiedenen) Ionentypen.

Besonders hervorzuheben ist auch noch die ausgezeichnete Korrelation, die sich zwischen den Kraftkonstanten¹ und den mittleren Schwingungsamplituden der X—F-Bindungen der XF_4O^- -Spezies ergibt. Die stufenweise Verstärkung dieser Bindung mit schwerer werdenden Zentralatom führt zu einer kontinuierlichen Abnahme der Amplitudenwerte.

Die mittleren Schwingungsamplituden der nicht gebundenen kurzen F...F-Paare (Winkel = 90°) liegen bei allen drei Ionen höher als bei den langen F...F-Paaren (Winkel = 180°) und erstere zeigen auch eine stärkere Temperaturabhängigkeit. Auch in dieser Hinsicht sind die jetzigen Ergebnisse mit denjenigen der entsprechenden XF_4^- -Ionen⁸ vergleichbar. Was die Amplitudenwerte dieser nicht gebundenen Paare betrifft, so liegen sie praktisch auch im gleichen Bereich wie diejenigen der entsprechenden XF_4^- -Anionen⁸, während sich die Daten der langen F...F-Abstände auch gut mit den entsprechenden XF_2^- -Spezies^{9,10} vergleichen lassen.

Die Amplitudenwerte des F...O-Paares zeigen keine besonders starke Änderung beim Übergang von einem Anion zum anderen; auch die Kraftkonstanten dieser Winkeldeformationen verhalten sich ähnlich¹.

Diese Untersuchung zeigt also, daß gewisse Ähnlichkeiten zwischen diesen und früher berechneten Spezies vorliegen. Die X—O-Amplitudenwerte der XF_4O^- -Anionen sind denjenigen der entsprechenden XO_2F -Moleküle, bei denen auch fünfwertige Zentralatome vorliegen, ganz ähnlich. Im Vergleich zu den einfachen siebenwertigen XO_4^- -Oxoanionen¹¹ sind sie aber etwas niedriger. Dies bedeutet daß in den vorliegenden Fällen die X—O-Bindung besonders stark ist und diese Verstärkung wird sicherlich durch die Bindungseigenschaften der XF_4 -Reste verursacht.

Da die X—F-Bindungen dieser Reste einen teilweisen ionischen Charakter aufweisen — welcher durch die hohen Amplitudenwerte und starke Temperaturabhängigkeit gekennzeichnet ist — erhalten die X—O-Bindungen, durch Zunahme der partiellen positiven Ladung am Zentralatom, eine zusätzliche Verstärkung. Ein ganz ähnliches Verhalten haben wir vor kurzem bei verschiedenen XO_2F -Spezies festgestellt¹².

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

Dank

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

Literatur

- ¹ K. O. Christe, R. D. Wilson, E. C. Curtis, W. Kuhlmann und W. Sawodny, *Inorg. Chem.* **17**, 533 (1978).
- ² A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).

- ³ *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.
- ⁴ *E. J. Baran*, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- ⁵ *E. J. Baran*, *Z. Chem.* **13**, 391 (1973).
- ⁶ *E. J. Baran*, *Spectr. Letters* **9**, 323 (1976).
- ⁷ *D. F. Smith, G. M. Begun und W. H. Fletcher*, *Spectrochim. Acta* **20**, 1763 (1964).
- ⁸ *E. J. Baran*, *J. Mol. Struct.* **21**, 461 (1974).
- ⁹ *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **104**, 1653 (1973).
- ¹⁰ *E. J. Baran*, *Z. Naturforsch.* **28b**, 502 (1973).
- ¹¹ *E. J. Baran, P. J. Aymonino und A. Müller*, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **58**, 71 (1970).
- ¹² *E. J. Baran und L. L. Botto*, *Mh. Chem.* **109**, 745 (1978).