

## Mittlere Schwingungsamplituden von $\text{SeF}_4$ und $\text{TeF}_4$

Enrique J. Baran

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

(Eingegangen 9. Mai 1980. Angenommen 10. Juni 1980)

### *Mean Amplitudes of Vibration of $\text{SeF}_4$ and $\text{TeF}_4$*

Mean amplitudes of vibration of  $\text{SeF}_4$  and  $\text{TeF}_4$  have been calculated from known spectroscopic data in a wide temperature range. The results are briefly discussed and some comparisons with related species are made.

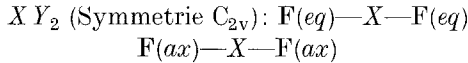
(*Keywords: Bond properties; Mean amplitudes of vibration; Selenium tetrafluoride; Tellurium tetrafluoride*)

Über mittlere Schwingungsamplituden von Selen-Halogen- bzw. Tellur-Halogen-Bindungen ist noch verhältnismäßig wenig bekannt (vgl. z. B.<sup>1</sup>). In Fortsetzung unserer Berechnungen von mittleren Schwingungsamplituden an verschiedenen einfachen anorganischen Halogeniden, und um weitere Einsicht in die Schwingungseigenschaften von Se—F- und Te—F-Bindungen zu bekommen, haben wir jetzt für  $\text{SeF}_4$  und  $\text{TeF}_4$  ähnliche Berechnungen unternommen.

Beide Moleküle besitzen  $C_{2v}$ -Symmetrie und man kann sie als verzerrte Tetraeder betrachten. Die Struktur läßt sich durch  $sp^3d$ -Hybridisierung des Zentralatoms ableiten, indem eine der äquatorialen Positionen der trigonalen Bipyramide durch ein freies Elektronenpaar besetzt ist<sup>2</sup>.

Genau wie bei früher durchgeführten Berechnungen haben wir auch in vorliegenden Fällen die sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“<sup>1,3,4</sup> benutzt. Da diese Methode bisher noch nie an Molekülen dieses Typs angewandt wurde, haben wir vorerst eine Berechnung des isostrukturellen  $\text{SF}_4$  durchgeführt, für welches sowohl Schwingungsamplituden aus Elektronenbeugungs-Messungen<sup>5</sup> wie auch aus Schwingungsspektroskopischen Berechnungen<sup>6</sup> vorliegen.

Im Rahmen der angewandten Methode, kann man die  $\text{XF}_4$ -Species in folgende „Pseudo-Moleküle“ zerlegen:



$ZX Y$  (Symmetrie  $C_s$ ):  $F(ax) - X - F(eq)$   
( $eq$  bezieht sich auf äquatoriale,  $ax$  auf axiale Bindung.)

Diesen Fragmenten werden folgende Schwingungsfrequenzen zugeordnet (Nomenklatur wie bei<sup>7, 8</sup>):

$$\begin{array}{l} F(eq) - X - F(eq): \nu_s = \nu_1; \delta = \nu_3; \nu_{as} = \nu_8 \\ F(ax) - X - F(ax): \nu_s = \nu_2; \delta = \nu_4; \nu_{as} = \nu_6 \\ F(ax) - X - F(eq): \nu_{XF(eq)} = (\nu_1 + \nu_8)/2; \nu_{XF(ax)} = (\nu_7 + \nu_9)/2 \\ \delta = (\nu_7 + \nu_9)/2 \end{array}$$

Tabelle 1. Vergleich der berechneten und der experimentellen Amplitudenwerte von  $\text{SF}_4$  bei 298 K (Werte in Å; in Klammer die Fehlergrenzen der exp. Daten)

	$u_{S-F(eq)}$	$u_{Se-F(ax)}$	$u_{F(eq)F(eq)}$	$u_{F(ax)F(ax)}$	$u_{F(eq)F(ax)}$
Ber.	0,0407	0,0482	0,072	0,057	0,064
Exp. <sup>5</sup>	0,041 (5)	0,047 (5)	0,068 (10)	0,059 (10)	0,067 (5)

Für  $\text{SF}_4$  haben wir die Schwingungsfrequenzen aus der Arbeit von *Christe et al.*<sup>6</sup> sowie die Strukturparameter von *Tolles* und *Gwinn*<sup>9</sup> benutzt. Auf Tabelle 1 haben wir die Ergebnisse unserer Berechnung bei 298 K angegeben und mit den experimentellen Werten<sup>5</sup> verglichen. Die Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Die größte Abweichung, die jedoch nur knapp über 5% liegt, zeigt sich bei den nicht gebundenen  $F_{eq}eq$ -Paar. Es soll jedoch betont werden, daß auch die durch vollständige Rechnung erhaltenen Amplitudenwerte hier die größte Abweichung zeigen<sup>6</sup>.

Nachdem wir also festgestellt haben, daß die gewählte Rechenmethode auch für diesen Molekültyp gut anwendbar ist, haben wir die Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden für  $\text{SeF}_4$  und  $\text{TeF}_4$  durchgeführt. Die benutzten Schwingungsfrequenzen wurden der Arbeit von *Christe* und *Sawodny*<sup>8</sup> entnommen (sie stammen aus Originalmessungen von *Ramaswamy* und *Jayaraman*<sup>10</sup> sowie *Adams* und *Downs*<sup>7</sup> und wurden z. T. neu zugeordnet). Die Strukturparameter für  $\text{SeF}_4$  ( $r_{eq} = 1,68 \text{ \AA}$ ;  $r_{ax} = 1,77 \text{ \AA}$ ;  $\sphericalangle F_{eq} - \text{Se} - F_{eq} = 100^\circ 33'$ ;  $\sphericalangle F_{ax} - \text{Se} - F_{ax} = 169^\circ 12'$ ) stammen aus Mikrowellen-Daten<sup>11</sup>; die entsprechenden Werte für  $\text{TeF}_4$  ( $r_{eq} = 1,80 \text{ \AA}$ ;  $r_{ax} = 1,90 \text{ \AA}$ ;

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für SeF<sub>4</sub> bei verschiedenen Temperaturen*

$T$ (K)	$u_{\text{Se—F}(eq)}$	$u_{\text{Se—F}(ax)}$	$u_{\text{F}(eq)\text{F}(eq)}$	$u_{\text{F}(ax)\text{F}(ax)}$	$u_{\text{F}(eq)\text{F}(ax)}$
0	0,0386	0,0428	0,060	0,057	0,066
100	0,0386	0,0428	0,060	0,057	0,066
200	0,0388	0,0434	0,063	0,059	0,071
300	0,0397	0,0453	0,069	0,062	0,078
400	0,0414	0,0481	0,075	0,067	0,086
500	0,0435	0,0513	0,081	0,072	0,094
600	0,0458	0,0546	0,087	0,077	0,102
700	0,0482	0,0578	0,093	0,082	0,110
800	0,0506	0,0610	0,099	0,087	0,116
900	0,0529	0,0642	0,104	0,092	0,123
1000	0,0553	0,0672	0,109	0,096	0,129

Tabelle 3. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für TeF<sub>4</sub> bei verschiedenen Temperaturen*

$T$ (K)	$u_{\text{Te—F}(eq)}$	$u_{\text{Te—F}(ax)}$	$u_{\text{F}(eq)\text{F}(eq)}$	$u_{\text{F}(ax)\text{F}(ax)}$	$u_{\text{F}(eq)\text{F}(ax)}$
0	0,0385	0,0419	0,065	0,060	0,071
100	0,0385	0,0419	0,066	0,062	0,073
200	0,0387	0,0426	0,071	0,066	0,080
300	0,0399	0,0446	0,079	0,073	0,091
400	0,0419	0,0475	0,087	0,080	0,102
500	0,0442	0,0507	0,095	0,087	0,112
600	0,0467	0,0540	0,103	0,094	0,121
700	0,0493	0,0573	0,110	0,100	0,130
800	0,0519	0,0605	0,117	0,106	0,139
900	0,0544	0,0637	0,123	0,112	0,147
1000	0,0568	0,0667	0,130	0,118	0,154

✧  $\text{F}_{eq}\text{—Te—F}_{eq} = 100^\circ$ ; ✧  $\text{F}_{ax}\text{—Te—F}_{ax} = 155^\circ$ ) wurden abgeschätzt<sup>7</sup>.

Die Ergebnisse der Berechnungen, im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K sind den Tabellen 2 und 3 zu entnehmen.

Erwartungsgemäß sind die Amplitudenwerte der axialen Bindungen höher als die der äquatorialen. Die Kraftkonstanten zeigen den umgekehrten Gang<sup>7</sup>; die äquatorialen Bindungen sind die stärkeren, während die axialen bedeutend schwächer sind. Dies läßt möglicherweise auf einen teilweise ionischen Charakter der letztgenannten Bindung schließen<sup>8</sup>. Bekanntlich sind in solchen Fällen die mittleren Schwingungsamplituden ziemlich erhöht und weisen auch eine starke Temperaturabhängigkeit auf (vgl. z. B.<sup>12-14</sup>).

Die Amplitudenwerte der äquatorialen Bindungen liegen, für beide Moleküle, im gleichen Bereich wie bei den entsprechenden Hexafluoriden<sup>15</sup> und bei den Chlorsubstituierten  $\text{XF}_5\text{Cl}$ -Spezies<sup>16,17</sup>. Die axialen Amplitudenwerte sind, dagegen, deutlich höher; sie liegen zwischen den Werten der axialen und äquatorialen Bindungen der entsprechenden quadratisch pyramidalen  $\text{XF}_5^-$ -Anione<sup>18</sup>.

Aus diesen Vergleichen kann man also schließen, daß bei Raumtemperatur sowohl für die Se—F- wie auch für die Te—F-Bindung ein Wert von etwa 0,040 Å als charakteristisch für die entsprechenden mittleren Schwingungsamplituden zu betrachten ist.

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

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

### Literatur

- <sup>1</sup> Müller, A., Baran, E. J., Schmidt, K. H., Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: Molecular Structures and Vibrations (Cyvin, S. J., Hrsg.). Amsterdam: Elsevier. 1972.
- <sup>2</sup> Heslop, R. B., Jones, K., Inorganic Chemistry. Amsterdam: Elsevier. 1976.
- <sup>3</sup> Müller, A., Peacock, C. J., Schulze, H., Heidborn, U., J. Mol. Struct. **3**, 252 (1969).
- <sup>4</sup> Baran, E. J., An. Asoc. Quím. Argent. **61**, 141 (1973).
- <sup>5</sup> Kimura, K., Bauer, S. H., J. Chem. Phys. **39**, 3172 (1963).
- <sup>6</sup> Christe, K. O., Curtis, E. C., Schack, C. J., Cyvin, S. J., Brunvoll, J., Sawodny, W., Spectrochim. Acta **32 A**, 1141 (1976).
- <sup>7</sup> Adams, C. J., Downs, A. J., Spectrochim. Acta **28 A**, 1841 (1972).
- <sup>8</sup> Christe, K. O., Sawodny, W., Inorg. Chem. **12**, 2879 (1979).
- <sup>9</sup> Tolles, W. M., Gwinn, W. D., J. Chem. Phys. **36**, 1119 (1962).
- <sup>10</sup> Ramaswamy, K., Jayaraman, S., Indian J. Pure Appl. Phys. **8**, 625 (1970).
- <sup>11</sup> Bowater, I. C., Brown, R. D., Burden, F. R., J. Mol. Spectroscopy **28**, 454 (1968).
- <sup>12</sup> Baran, E. J., Z. Chem. **13**, 391 (1973).
- <sup>13</sup> Baran, E. J., Mh. Chem. **104**, 1653 (1973).
- <sup>14</sup> Baran, E. J., Spectr. Letters **9**, 323 (1976).
- <sup>15</sup> Baran, E. J., Mh. Chem. **105**, 362 (1974).
- <sup>16</sup> Baran, E. J., Mh. Chem. **107**, 473 (1976).
- <sup>17</sup> Baran, E. J., Mh. Chem. **109**, 375 (1978).
- <sup>18</sup> Baran, E. J., Z. Naturforsch. **28 a**, 1376 (1973).