

Mittlere Schwingungsamplituden von SF₄O

Kurze Mitteilung

Enrique J. Baran

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

(Eingegangen 10. Februar 1981. Angenommen 2. März 1981)

Mean Amplitudes of Vibration of SF₄O (Short Communication)

Mean amplitudes of vibration for SF₄O 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*)

Zur besseren Kenntnis der strukturellen Eigenschaften des interessanten SF₄O Moleküls haben wir die mittleren Schwingungsamplituden aus spektroskopischen Daten ermittelt. Auch steht vorliegende Arbeit in direktem Zusammenhang mit erst kürzlich durchgeführten Berechnungen an den strukturell verwandten Spezies XF₄ (X = S, Se, Te)¹ und XF₄⁺ (X = Cl, Br, I)².

Genau wie bei diesen, haben wir auch im vorliegenden Fall die „Methode der charakteristischen Schwingungen“³⁻⁵ benutzt. Die erforderlichen Schwingungsfrequenzen wurden der Arbeit von *Christe* und Mitarb.⁶ entnommen, wobei man jedoch an Hand neuerer Erfahrungen und Berechnungen^{7,8} im Bereich der Deformationsschwingungen die Frequenzwerte ν_4 (A₁) und ν_9 (B₁) umkehren muß (d. h., $\nu_4 \approx 567$ und $\nu_9 \approx 450$ cm⁻¹).

Als Strukturparameter haben wir dem Satz D von *Gundersen* und *Hedberg*⁹ gewählt, welcher am besten mit den Mikrowellendaten^{10,11} übereinstimmt und auch durch andere Überlegungen¹² gerechtfertigt ist.

Die Ergebnisse unserer Berechnungen, im Temperatur-Bereich zwischen 0 und 1000 K, sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie bei den verwandten Spezies^{1,2} liegen auch beim SF₄O die

Amplitudenwerte der axialen Bindungen etwas höher als die der äquatorialen. Obwohl die axialen Bindungen die schwächeren sind, scheinen sie etwas stärker als diejenigen vom SF_4 zu sein, dessen mittlere Schwingungsamplitude bei 298 K $0,0482 \text{ \AA}$ beträgt¹. Diese Beobachtung steht auch mit den entsprechenden Kraftkonstantenwerte⁶ im Einklang.

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden (in \AA) für SF_4O bei verschiedenen Temperaturen*

$T(\text{K})$	$u_{\text{S—O}}$	$u_{\text{S—F(eq)}}$	$u_{\text{S—F(ax)}}$	$u_{\text{F(eq)F(eq)}}$	$u_{\text{F(ax)F(ax)}}$	$u_{\text{F(eq)F(ax)}}$	$u_{\text{F(ax)O}}$
0	0,0338	0,0404	0,0441	0,052	0,057	0,058	0,060
100	0,0338	0,0404	0,0441	0,052	0,058	0,058	0,061
200	0,0338	0,0405	0,0444	0,052	0,061	0,060	0,063
298	0,0339	0,0411	0,0457	0,054	0,065	0,065	0,068
300	0,0339	0,0411	0,0457	0,054	0,065	0,065	0,068
400	0,0341	0,0423	0,0479	0,057	0,071	0,070	0,074
500	0,0345	0,0440	0,0504	0,060	0,076	0,076	0,080
600	0,0351	0,0459	0,0532	0,064	0,082	0,082	0,086
700	0,0359	0,0480	0,0561	0,068	0,087	0,087	0,092
800	0,0368	0,0502	0,0589	0,071	0,092	0,093	0,098
900	0,0378	0,0523	0,0617	0,075	0,097	0,098	0,103
1000	0,0388	0,0545	0,0645	0,078	0,102	0,103	0,108

Die Amplitudenwerte für die S—O-Bindung sind etwa in der gleichen Größenordnung wie diejenigen von SO_2 und SO_3 ; sie liegen aber bedeutend niedriger als z. B. bei den Thionyl- und Sulfuryl-Haliden⁴. Dies beweist erneut die besondere Stärke dieser Bindung, welche sich auch im hohen Wert der entsprechenden Kraftkonstante ($11,99 \text{ mdyn/\AA}$)⁶ widerspiegelt.

Ein Vergleich unserer Amplitudenwerte mit denjenigen, welche man aus Elektronenbeugungs-Messung⁹ erhalten hat, zeigt eine allgemein gute Übereinstimmung. Jedoch ist besonders zu betonen, daß bei den berechneten Werten der Unterschied zwischen $u(\text{S—F}_{\text{ax}})$ und $u(\text{S—F}_{\text{eq}})$ bedeutend größer als bei den experimentellen Werten ausfällt, was sowohl an Hand der entsprechenden Kraftkonstanten ($5,68 \text{ mdyn/\AA}$ für die äquatoriale und $3,54 \text{ mdyn/\AA}$ für die axiale Bindung)⁶ wie auch im Rahmen einfacher Struktur- und Bindungs-Überlegungen⁶ vernünftig erscheint. Diese Tatsache rechtfertigt schließlich auch zusätzlich die Richtigkeit des gewählten Struktur-Modells bei welchen der F_{ax} -Abstand bedeutend länger als der äquatoriale ist^{9, 12}.

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

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

Literatur

- ¹ Baran, E. J., *Mh. Chem.* **112**, 301 (1981).
- ² Baran, E. J., *J. Fluorine Chem.*, im Druck.
- ³ Müller A., Peacock, C. J., Schulze, H., Heidborn, U., *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- ⁴ 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.
- ⁵ Baran, E. J., *Anales Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- ⁶ Christe, K. O., Schack, C. J., Curtis, E. C., *Spectrochim. Acta* **33 A**, 323 (1977).
- ⁷ Christe, K. O., Willner, H., Sawodny, W., *Spectrochim. Acta* **35 A**, 1347 (1979).
- ⁸ Sawodny, W., Birk, K., Fogarasi, G., Christe, K. O., *Z. Naturforsch.* **35 b**, 1137 (1980).
- ⁹ Gundersen, G., Hedberg, K., *J. Chem. Physics* **51**, 2500 (1969).
- ¹⁰ Murty, K. S. R., *Bull. Natl. Inst. Sci. India* **30**, 73 (1965).
- ¹¹ Murty, K. S. R., Mohanty, A. K., *Indian J. Physics* **45**, 535 (1971).
- ¹² Hargittai, I., *J. Mol. Struct.* **56**, 301 (1979).