

Kurze Mitteilung

Mittlere Schwingungsamplituden von OTeF_5^-

Enrique J. Baran

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

Mean Amplitudes of Vibration of OTeF_5^- (Short Commun.)

Summary. Mean amplitudes of vibration for OTeF_5^- have been calculated from known spectroscopic and structural data in a wide temperature range. The results are briefly discussed in comparison with those of related species.

Keywords. Pentafluoroorothotellurate anion; Mean amplitudes of vibration; Bond properties.

Seit einigen Jahren beschäftigen wir uns mit der Berechnung von Schwingungseigenschaften einfacher anorganischer Spezies. Ein interessantes Ergebnis unserer Arbeit war die Feststellung, daß man aus den Werten von berechneten mittleren Schwingungsamplituden öfters Einsicht in feinere Strukturdetails bekommen kann, welche aus anderen, öfters komplizierteren Berechnungen, nicht immer zum Vorschein kommen.

So konnten wir z. B. im Falle von Molekülen und Anionen des Typs ZXF_5 zeigen, daß entgegen den Erwartungen der gut bekannten und bewährten Gillespie-Nyholm VSEPR-Theorie [1] die axialen X-F-Bindungen etwas schwächer und länger als die vier äquatorialen sein sollten [2]. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit experimentellen Messungen, welche z. B. an OIF_5 und ClSF_5 durchgeführt wurden [3, 4].

Im Rahmen dieser Arbeiten haben wir jetzt die mittleren Schwingungsamplituden des OTeF_5^- Anions berechnet, um weitere Einsicht in die Schwingungs- und Bindungseigenschaften dieser Spezies zu bekommen und auch um einige Vergleiche mit den früher durchgeführten Berechnungen für die verwandten Spezies OIF_5 [5] und OXeF_5^- [6] machen zu können.

Genau wie bei den früher durchgeführten Berechnungen wurden die mittleren Schwingungsamplituden an Hand der „Methode der charakteristischen Schwingungen“ von Müller [7–9] erhalten. Die erforderlichen Schwingungsfrequenzen und Strukturparameter [$d(\text{Te-O}) = 1.80 \text{ \AA}$, $d(\text{Te-F}_{\text{äq}}) = d(\text{Te-F}_{\text{ax}}) = 1.87 \text{ \AA}$, $\text{O-Te-F}_{\text{äq}} = 95.2^\circ$] wurden der Arbeit von Miller et al. [10] entnommen.

Die Ergebnisse im Temperaturbereich zwischen 0 und 1 000 K sind in Tabelle 1 zusammengestellt, und in Tabelle 2 haben wir einen Vergleich mit den zwei

Tabelle 1. Mittlere Schwingungsamplituden von OTeF_5^- (Werte in Å)

T	$u(\text{Te-O})$	$u(\text{Te-F}_{\text{äq}})$	$u(\text{Te-F}_{\text{ax}})$	$u(\text{F}_{\text{äqäq}})$	$u(\text{F}_{\text{äqO}})$	$u(\text{F}_{\text{axäq}})$
0	0.0370	0.0398	0.0421	0.067	0.059	0.054
100	0.0370	0.0398	0.0421	0.068	0.059	0.054
200	0.0370	0.0401	0.0427	0.073	0.063	0.058
298.16	0.0375	0.0416	0.0447	0.082	0.069	0.064
300	0.0375	0.0416	0.0448	0.082	0.069	0.064
400	0.0386	0.0439	0.0477	0.090	0.076	0.071
500	0.0417	0.0466	0.0510	0.096	0.083	0.077
600	0.0419	0.0494	0.0544	0.107	0.089	0.083
700	0.0438	0.0522	0.0577	0.114	0.095	0.089
800	0.0458	0.0550	0.0609	0.121	0.101	0.095
900	0.0477	0.0578	0.0641	0.128	0.107	0.100
1000	0.0497	0.0604	0.0672	0.135	0.113	0.105

Tabelle 2. Mittlere Schwingungsamplituden von OTeF_5^- , OIF_5 und OXeF_5^- bei 298.16 K (Werte in Å)

	$u(\text{X-O})$	$u(\text{X-F}_{\text{äq}})$	$u(\text{X-F}_{\text{ax}})$	$u(\text{F}_{\text{äqäq}})$	$u(\text{F}_{\text{äqO}})$	$u(\text{F}_{\text{axäq}})$
OTeF_5^-	0.0375	0.0416	0.0447	0.082	0.069	0.064
OIF_5	0.0362	0.0397	0.0418	0.075	0.073	0.091
OXeF_5^-	0.0371	0.0499	0.0562	0.082	0.074	0.074

verwandten Spezies (bei der Standard-Temperatur von 298.16 K) vorgenommen.

Eine Analyse dieser Ergebnisse erlaubt folgende Kommentare und Schlußfolgerungen:

1. Die mittleren Schwingungsamplituden der axialen Te-F-Bindungen liegen auch beim OTeF_5^- , genau wie bei den anderen zwei Spezies, deutlich höher als diejenigen der entsprechenden äquatorialen Bindungen. Dies bedeutet, daß auch im vorliegenden Fall die axiale Bindung schwächer und länger als die vier äquatorialen ist. Dies steht auch in gutem Einklang mit den bereits früher berechneten Kraftkonstanten dieser zwei Bindungen [10, 11].

2. Prozentual liegt dieser Unterschied zwischen der axialen und den äquatorialen Bindungen, mit etwa 7%, zwischen denjenigen von OIF_5 (5%) und OXeF_5^- (12%). Der bedeutend größere Unterschied im letzten Fall hängt sicherlich mit dem Vorhandensein eines freien Elektronenpaares zusammen, wie bereits früher diskutiert wurde [6]. Auch die Temperaturabhängigkeit ist für die axiale Bindung stärker als für die äquatorialen.

3. Obwohl es verhältnismäßig wenig Vergleichsdaten gibt, kann man dennoch sagen, daß die mittleren Schwingungsamplituden für die Te-F-Bindungen im Erwartungsbereich liegen. So z. B. berechnen sie sich im Falle von TeF_4 (bei 300 K) zu 0.0399 Å für die äquatorialen und zu 0.0446 Å für die axialen Bindungen [12], während sie für TeF_6 bei 0.0388 Å liegen [13].

4. Die Amplitudenwerte der $X\text{-O}$ -Bindung liegen in den drei verwandten Spezies in ganz ähnlichen Bereichen. Sie entsprechen auch ungefähr den Werten, welche man bei den analogen Tetraoxospezies findet (z. B. bei 300 K: $\text{TeO}_4^{2-} = 0.0393 \text{ \AA}$ [14]; $\text{IO}_4^- = 0.039 \text{ \AA}$ [8]; $\text{XeO}_4 = 0.0377 \text{ \AA}$ [15]). Die geringen Unterschiede zwischen den I-O- und Te-O-Werten lassen sich im vorliegenden Fall auch sehr gut mit den entsprechenden Kraftkonstanten in Beziehung setzen [$f(\text{I-O}) = 6.99$ und $f(\text{Te-O}) = 6.16 \text{ mdyn/\AA}$] [11].

5. Genau wie beim OXeF_5^- liegen auch im vorliegenden Fall die Amplitudenwerte der nicht gebundenen Paare $F_{\text{äqO}}$ und $F_{\text{äqax}}$ in ganz nahen Bereichen, während diejenigen des $F_{\text{äqäq}}$ -Paares etwas höher ausfallen.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß OTeF_5^- ganz ähnliche Struktureigenschaften aufweist wie andere bereits früher untersuchte ZXF_5^- -Spezies. Auch in diesem Fall lassen sich an Hand der mittleren Schwingungsamplituden die geringen Unterschiede zwischen den axialen und äquatorialen Te-F-Bindungen ganz deutlich erkennen. Weiterhin bringen diese Berechnungen einige neue Daten über mittlere Schwingungsamplituden von Te-O- und Te-F-Bindungen, über welche praktisch nur ganz spärliche Information in der Literatur vorliegt [8].

Dank

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des CONICET (República Argentina) durchgeführt.

Literatur

- [1] Gillespie R. J., Nyholm R. S. (1957) *Quart. Rev.* **11**: 339
- [2] Baran E. J. (1979) *Indian J. Pure Appl. Phys.* **17**: 622
- [3] Bartell L. S., Clippard F. B., Jacob E. J. (1976) *Inorg. Chem.* **15**: 3009
- [4] Marsden C. J., Bartell L. S. (1976) *Inorg. Chem.* **15**: 3004
- [5] Baran E. J. (1979) *Monatsh. Chem.* **110**: 1267
- [6] Baran E. J. (1982) *Monatsh. Chem.* **113**: 719
- [7] Müller A., Peacock C. J., Schulze H., Heidborn U. (1969) *J. Mol. Struct.* **3**: 252
- [8] Müller A., Baran E. J., Schmidt K. H. (1972) *Characteristic Mean Amplitudes of Vibration*. In: Cyvin S. J. (Hrsg.) *Molecular Structures and Vibrations*. Elsevier, Amsterdam
- [9] Baran E. J. (1973) *An. Asoc. Quim. Argent.* **61**: 141
- [10] Miller P. K., Abney K. D., Rappé A. K., Anderson O. P., Strauss S. H. (1988) *Inorg. Chem.* **27**: 2255
- [11] Mayer E., Sladky F. (1975) *Inorg. Chem.* **14**: 589
- [12] Baran E. J. (1981) *Monatsh. Chem.* **112**: 301
- [13] Baran E. J. (1974) *Monatsh. Chem.* **105**: 362
- [14] Baran E. J. (1978) *Z. Naturforsch.* **33a**: 1226
- [15] Baran E. J. (1973) *An. Asoc. Quim. Argent.* **61**: 79

Eingegangen 22. August 1990. Angenommen 11. Februar 1991