

Kurze Mitteilung

Mittlere Schwingungsamplituden von ClSbF_5^-

E. J. Baran

Química Inorgánica (QUINOR), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, C. Correo 962, 1900-La Plata, Argentinien

Mean Amplitudes of Vibration of ClSbF_5^- (Short Commun.)

Summary. Mean amplitudes of vibration of ClSbF_5^- have been calculated from recently reported spectroscopic data in a wide temperature range. The results are briefly discussed in comparison with data of related species.

Keywords. ClSbF_5^- ; Mean amplitudes of vibration; Bond properties.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Schwingungseigenschaften von ZXF_5 Molekülen und Ionen [1–11] haben wir jetzt die mittleren Schwingungsamplituden des kürzlich beschriebenen ClSbF_5^- -Anions [12] berechnet.

Genau wie bei früher durchgeführten Berechnungen wurden die mittleren Schwingungsamplituden an Hand der „Methode der charakteristischen Schwingungen“ von Müller [13–15] erhalten. Die erforderlichen Schwingungsfrequenzen wurden grundsätzlich der Arbeit von Dove und Sanders [12] entnommen. Durch Vergleich mit dem isoelektronischen ClTeF_5 [16] wurde auch hier $\nu_1 > \nu_2$ angenommen und ν_5 etwa 2% niedriger als ν_2 abgeschätzt. Außerdem wurden für das pyramidale C_{4v} -Anion folgende Strukturparameter benutzt: $\text{Sb}-\text{F}_{\text{äq}} = \text{Sb}-\text{F}_{\text{ax}} = 1.93 \text{ \AA}$, $\text{Sb}-\text{Cl} = 2.35 \text{ \AA}$ und alle Winkel = 90° .

Die Ergebnisse im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Aus den angegebenen Werten kann man deutlich erkennen, daß die mittleren Schwingungsamplituden der axialen $\text{Sb}-\text{F}$ -Bindung im ganzen Temperaturbereich geringfügig höher als diejenigen der entsprechenden äquatorialen Bindungen liegen. Dieses Ergebnis ist von besonderem Interesse, da es vermuten läßt, daß auch im vorliegenden Fall die axiale Bindung etwas länger und schwächer ist als die vier äquatorialen.

Beim isoelektronischen ClTeF_5 konnten wir diesen Sachverhalt nicht eindeutig feststellen [4], obwohl er z. B. im Falle von OIF_5 und ClSF_5 experimentell – durch Mikrowellen- und Elektronenbeugungs-Messungen – bewiesen wurde [17, 18] und mit aller Wahrscheinlichkeit bei allen ZXF_5 -Spezies vorliegt [9].

Andererseits gibt es bisher noch sehr wenig Vergleichswerte für mittlere Schwin-

Tabelle 1. Mittlere Schwingungsamplituden von ClSbF_5^- (Werte in Å)

T (K)	$u_{\text{Sb-F}(\text{äq})}$	$u_{\text{Sb-F}(\text{ax})}$	$u_{\text{Sb-Cl}}$	$u_{\text{F}(\text{äq})-\text{F}(\text{äq})}$	$u_{\text{F}(\text{äq})-\text{F}(\text{ax})}$	$u_{\text{F}(\text{äq})-\text{Cl}}$
0	0.0408	0.0415	0.0413	0.073	0.061	0.073
100	0.0408	0.0416	0.0415	0.074	0.061	0.077
200	0.0413	0.0421	0.0435	0.082	0.066	0.080
289.16	0.0430	0.0440	0.0493	0.093	0.074	0.105
300	0.0430	0.0440	0.0494	0.093	0.074	0.105
400	0.0455	0.0468	0.0547	0.104	0.082	0.118
500	0.0484	0.0499	0.0598	0.115	0.089	0.131
600	0.0515	0.0531	0.0647	0.124	0.097	0.143
700	0.0545	0.0563	0.0694	0.134	0.104	0.154
800	0.0575	0.0595	0.0738	0.142	0.110	0.164
900	0.0604	0.0625	0.0780	0.151	0.117	0.174
1000	0.0633	0.0655	0.0820	0.158	0.123	0.183

gungsamplituden von Sb–Halogen-Bindungen [14]. Die jetzt erhaltenen Werte kann man aber durchaus als charakteristisch für die Sb–F- und Sb–Cl-Bindungen betrachten.

Im Vergleich zum isoelektronischen ClTeF_5 [4] liegen diese Werte geringfügig höher, d. h. entsprechende Bindungen sind beim ClSbF_5^- etwas schwächer als beim ClTeF_5 . Dieses Verhalten läßt sich aber ganz einfach an Hand der kleineren Ladung des Zentralatoms und durch die negative Ladung am Antimonanion rechtfertigen.

Ein weiterer Vergleich mit dem OTeF_5^- -Anion [11] zeigt, daß auch in diesem Falle die Te– $\text{F}_{\text{äq}}$ -Bindung etwas stärker als die entsprechende Sb– $\text{F}_{\text{äq}}$ -Bindung ist. Interessanterweise ist aber die axiale Bindung der Tellurverbindung etwas schwächer.

Die Sb– $\text{F}_{\text{äq}}$ -Amplitudenwerte sind auch sehr gut mit denjenigen der berechneten Sb–F-Bindungen im SbF_6^- vergleichbar (z. B. 0.0402 Å bei 0 K, 0.0423 Å bei 298 K und 0.0475 Å bei 500 K) [19], während die Werte für die nicht gebundenen $\text{F}_{\text{äq}}\text{F}_{\text{äq}}$ -Paare im vorliegenden Fall etwas höher als beim SbF_6^- liegen.

Die eben erwähnten $\text{F}_{\text{äq}}\text{F}_{\text{äq}}$ -Amplitudenwerte liegen auch hier – genau wie beim ClTeF_5 [4] und beim OTeF_5^- [11] – etwas höher als diejenigen der $\text{F}_{\text{äq}}\text{F}_{\text{ax}}$ -Paare. Andererseits zeigen die $\text{F}_{\text{äq}}\text{Cl}$ -Paare ab 300 K bedeutend höhere Werte.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß ClSbF_5^- ganz ähnliche Schwingungs- und Struktureigenschaften aufweist wie andere bereits früher untersuchte ZXF_5 -Spezies. Die geringen Unterschiede zwischen den axialen und äquatorialen Sb–F-Bindungen lassen sich an Hand der berechneten mittleren Schwingungsamplituden deutlich erkennen. Weiterhin bringen die vorliegenden Berechnungen einige neue Daten über mittlere Schwingungsamplituden von Sb–F- und Sb–Cl-Bindungen, über welche in der Literatur nur sehr wenige Angaben zu finden sind [14, 20].

Dank

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

Literatur

- [1] Baran E. J. (1976) Monatsh. Chem. **107**: 163
- [2] Baran E. J., Botto I. L. (1976) Z. Chem. **16**: 329
- [3] Baran E. J. (1977) Monatsh. Chem. **108**: 985
- [4] Baran E. J. (1978) Monatsh. Chem. **109**: 375
- [5] Baran E. J. (1978) Monatsh. Chem. **109**: 1337
- [6] Baran E. J. (1978) Afinidad **35**: 343
- [7] Baran E. J. (1979) Z. Chem. **19**: 190
- [8] Baran E. J. (1979) Monatsh. Chem. **110**: 1627
- [9] Baran E. J. (1979) Indian J. Pure Appl. Phys. **17**: 622
- [10] Baran E. J. (1982) Monatsh. Chem. **113**: 719
- [11] Baran E. J. (1991) Monatsh. Chem. **122**: 479
- [12] Dove M. F. A., Sanders J. C. P. (1992) J. Chem. Soc. Dalton Trans.: 3310
- [13] Müller A., Peacock C. J., Schulze H., Heidborn U. (1969) J. Mol. Struct. **3**: 252
- [14] 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
- [15] Baran E. J. (1973) An. Asoc. Quím. Argent. **61**: 141
- [16] Brooks W. V. F., Eshaque M., Lau C., Passmore J. (1976) Canad. J. Chem. **54**: 817
- [17] Marsden S. J., Bartell L. S. (1976) Inorg. Chem. **15**: 3004
- [18] Bartell L. S., Clippard B., Jacob E. (1976) Inorg. Chem. **15**: 3009
- [19] Singh B. P., Pandey A. N., Singh H. S. (1970) Indian J. Pure Appl. Phys. **8**: 193
- [20] Cyvin S. J. (1972) Review on Mean Amplitudes of Vibration. In: Cyvin S. J. (Hrsg.) Molecular Structures and Vibrations. Elsevier, Amsterdam

Eingegangen 6. August 1993. Angenommen 26. August 1993