

Mittlere Schwingungsamplituden einiger tetragonal-pyramidaler XF_5^- -Ione

Enrique J. Baran

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

(Z. Naturforsch. **28a**, 1376–1377 [1973]; eingegangen am
16. April 1973)

*Mean Amplitudes of Vibration of Some Square Pyramidal
 XF_5^- Ions*

Mean amplitudes of vibration for the ions SF_5^- , SeF_5^- and TeF_5^- have been calculated from spectroscopic data using an approximation method. The results are briefly discussed, especially in relation with those of isoelectronic species.

Vor kurzem haben Christe et al.¹ die Addukte von CsF mit SF_4 und SeF_4 hergestellt und deren Schwingungsspektren untersucht. Die Spektren der erhaltenen Anionen SF_5^- und SeF_5^- , ebenso wie die des schon früher untersuchten TeF_5^- ² haben gezeigt, daß diese Ionen eine tetragonal-pyramidal Struktur besitzen (Symmetrie C_{4v}): Das Zentralatom X befindet sich annähernd im Schwerpunkt eines Basisquadrates, welches von vier der Fluoratome (im folgenden F(äq) genannt) gebildet wird, während das fünfte Fluoratom (F(ax)) an der Pyramidenspitze liegt; die sechste Koordinationsstelle ist durch ein freies Elektronenpaar besetzt. Diese Ionen besitzen also die gleiche Struktur wie die isoelektronischen Spezies ClF_5 , BrF_5 und IF_5 .

Für die letztgenannten Moleküle haben kürzlich Cyvin et al.³ mittlere Schwingungsamplituden aus spektroskopischen Daten berechnet. Deshalb erschien es interessant bei den oben erwähnten XF_5^- -Ionen ähnliche Rechnungen durchzuführen, um somit Vergleiche zwischen den beiden Gruppen zu ermöglichen. Es soll nebenbei auch noch bemerkt werden, daß die erhaltenen Ergebnisse auch noch von einem anderen Standpunkt von Interesse sind, da außer den erwähnten Interhalogenverbindungen und von XeOF_4 noch von keiner anderen C_{4v} -Spezies mittlere Schwingungsamplituden bekannt sind (vgl. z. B.⁴).

Unsere Berechnungen wurden mit der sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“ von Müller^{5, 6} (vgl. auch^{7, 8}) durchgeführt. Die dazu benötigten Schwingungsfrequenzen sowie die Molekularparameter haben wir aus der Arbeit von Christe et al.¹ entnommen; die dort nicht angegebenen Werte für die F(ax) ... F(äq)-Abstände haben wir mit der bekannten trigonometrischen Gleichung $a^2 = b^2 + c^2 - 2 b c \cdot \cos \beta$ abgeschätzt.

Zur Durchführung der Rechnungen wurden die Ionen in folgende „Pseudo-Moleküle“ zerlegt:

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran, 25 de Mayo N° 80, Dept. 2º A, Bernal (Prov. Bs. Aires), Argentinien.

$\text{F}(\text{äq}) - \text{X} - \text{F}(\text{äq})$ (kurz: Winkel = 90°); $\text{F}(\text{äq}) - \text{X} - \text{F}(\text{äq})$ [lang: Winkel = $180^\circ + 2(90 - \beta)$] und $\text{F}(\text{ax}) - \text{X} - \text{F}(\text{äq})$. Diesen Fragmenten wurden folgende Schwingungsfrequenzen zugeordnet (Nomenklatur wie bei¹):

$$\begin{aligned}\text{F}(\text{äq}) - \text{X} - \text{F}(\text{äq}) \text{ (kurz)} : & \quad v_{\text{as}} = v_7, \\ & \quad v_s = (v_2 + v_4)/2, \\ & \quad \delta = (2 \cdot v_9 + v_6)/3;\end{aligned}$$

$$\text{F}(\text{äq}) - \text{X} - \text{F}(\text{äq}) \text{ (lang)} : \quad v_{\text{as}} \text{ und } v_s: \text{ wie oben} \\ \delta = v_3;$$

$$\begin{aligned}\text{F}(\text{ax}) - \text{X} - \text{F}(\text{äq}) : & \quad v[\text{XF}(\text{äq})] = (2 \cdot v_{\text{as}} + v_s)/3, \\ & \quad v[\text{XF}(\text{ax})] = v_1, \\ & \quad \delta = v_8.\end{aligned}$$

Um die Anwendbarkeit der gewählten Methode genauer zu überprüfen, haben wir zuvor auch noch IF_5 , BrF_5 und ClF_5 berechnet und die Ergebnisse mit den Werten von Cyvin et al.³ verglichen, welche durch vollständige Rechnung erhalten wurden. Wie aus Tab. 1 deutlich zu erkennen ist, ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung.

Tab. 1. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) für ClF_5 , BrF_5 und IF_5 bei 298°K .

Molekül	Abstand	Cyvin et al. ³	d. Arbeit
ClF_5	Cl-F(äq)	0,0507	0,0509
	Cl-F(ax)	0,0462	0,0477
	F(äq) F(äq) (kurz)	0,0824	0,084
	F(äq) F(äq) (lang)	0,0640	0,064
	F(äq) F(ax)	0,0695	0,062
BrF_5	Br-F(äq)	0,0452	0,0451
	Br-F(ax)	0,0422	0,0417
	F(äq) F(äq) (kurz)	0,0926	0,102
	F(äq) F(äq) (lang)	0,0598	0,061
	F(äq) F(ax)	0,0728	0,068
IF_5	I-F(äq)	0,0430	0,0426
	I-F(ax)	0,0394	0,0392
	F(äq) F(äq) (kurz)	0,1052	0,103
	F(äq) F(äq) (lang)	0,0600	0,058
	F(äq) F(ax)	0,0785	0,073

Die Ergebnisse der Berechnungen für die drei C_{4v} -Ionen, die für die Temperaturen von 0° und $298,16^\circ\text{K}$ durchgeführt wurden, sind aus Tab. 2 zu entnehmen.

Ein Vergleich der dort angegebenen Zahlen für die gebundenen Atome mit den entsprechenden Werten der isoelektronischen Spezies zeigte in allen Fällen einen Anstieg der mittleren Schwingungsamplituden für die X-F(äq)-Bindungen beim Übergang vom Molekül zum isoelektronischen Anion; dies ist auch der zu erwartende Gang, da die entsprechenden Kraftkonstanten¹ in gleicher Richtung abnehmen (vgl. hierzu auch^{6, 9}).

Als etwas komplizierter erwies sich der Gang bei den X-F(ax)-Bindungen: beim isoelektronischen Paar $\text{SF}_5^-/\text{ClF}_5$ besitzt das ClF_5 den größeren Amplitudenwert; beim Paar $\text{SeF}_5^-/\text{BrF}_5$ zeigen beide Spezies praktisch gleiche Werte, während beim letzten Paar wiederum das Anion (TeF_5^-) den höheren Wert aufweist. Diese etwas kompliziertere Sequenz kann mit den entsprechenden Kraftkonstanten¹ in Zusammenhang gebracht werden: SF_5^- zeigt einen höheren Wert als das isoelektronische ClF_5 ; beim zweiten Paar sind die Werte vergleichbar, obwohl er bei BrF_5 ein wenig größer ist, während beim letzten Paar das IF_5^- einen bedeutend höheren Wert zeigt.

Auch eine nähere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Amplitudenwerte für die verschiedenen Abstände erschien von Interesse. Der allge-

meine Gang läßt sich bereits aus den Werten von Tab. 2 ersehen. Wir haben jedoch, um eine bessere Übersicht zu erhalten, weitere Berechnungen in einem größeren Temperaturbereich (bis 1000 °K) durchgeführt.

Für die gebundenen Atome zeigen bei allen drei Ionen die X-F(ax)-Amplitudenwerte die kleinste Temperaturabhängigkeit. Die größte Abhängigkeit beobachtet man in allen Fällen für die F(äq) ... F(äq) (kurz)-Abstände. Weiterhin zeigte sich, daß sowohl bei SeF_5^- wie auch bei TeF_5^- die Werte für die F(äq) ... F(äq) (lang)-Abstände etwa weniger von der Temperatur abhängen als die F(äq) ... F(ax)-Werte.

Interessant ist auch zu bemerken, daß bei SF_5^- , im Gegensatz zu den anderen beiden Ionen, bei niedrigen Temperaturen die Werte für die F(äq) ... F(ax) niedriger liegen als diejenigen für die F(äq) ... F(äq) (lang); ab ungefähr 300 °K fallen sie zusammen und zeigen dann auch weiter praktisch die gleiche Temperaturabhängigkeit. Dieses Verhalten ist aber wahrscheinlich durch die hier angewandte Näherungsmethode bedingt, denn wie wir feststellen konnten, verhält sich auch das isoelektronische ClF_5 bei Anwendung derselben sehr ähnlich. Da man außerdem erwartet, daß die Methode vor allem bei Spezies mit schwerem Zentralatom eine gute Näherung darstellt (vgl. z. B.⁷), sollte man bei Substanzen mit leichten Zentralatomen Ergebnisse wie die eben besprochenen mit besonderer Vorsicht behandeln.

Alle Berechnungen wurden an einem IBM-360-Computer durchgeführt (CESPI-UNLP).

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

Tab. 2. Berechnete mittlere Schwingungsamplituden für SF_5^- , SeF_5^- und TeF_5^- (alle Werte in Å).

Ion	Abstand	mittlere Schwingungsamplitude	
		0 °K	298,16 °K
SF_5^-	S-F(äq)	0,0507	0,0543
	S-F(ax)	0,0422	0,0431
	F(äq)F(äq) (kurz)	0,075	0,095
	F(äq)F(äq) (lang)	0,061	0,067
	F(äq)F(ax)	0,060	0,067
SeF_5^-	Se-F(äq)	0,0478	0,0527
	Se-F(ax)	0,0401	0,0423
	F(äq)F(äq) (kurz)	0,078	0,105
	F(äq)F(äq) (lang)	0,061	0,067
	F(äq)F(ax)	0,063	0,072
TeF_5^-	Te-F(äq)	0,0461	0,0509
	Te-F(ax)	0,0408	0,0429
	F(äq)F(äq) (kurz)	0,084	0,121
	F(äq)F(äq) (lang)	0,061	0,069
	F(äq)F(ax)	0,068	0,081

¹ K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack u. D. Pilipovich, Inorg. Chem. **11**, 1679 [1972].

² N. N. Greenwood, A. C. Salma u. B. P. Straughan, J. Chem. Soc. A **1966**, 1446.

³ S. J. Cyvin, J. Brunvoll u. A. Robiette, J. Mol. Struct. **3**, 259 [1969].

⁴ S. J. Cyvin (Herausgeber), „Molecular Structures and Vibrations“, Kapitel 22, Elsevier Publ. Co., Amsterdam [1972].

⁵ A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze u. U. Heidborn, J. Mol. Struct. **3**, 252 [1969].

⁶ A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt, „Characteristic Mean Amplitudes of Vibration“ in „Molecular Structures and Vibrations“; S. J. Cyvin (Herausgeber), Elsevier Publ. Co., Amsterdam [1972].

⁷ E. J. Baran, Z. Naturforsch. **25 a**, 1292 [1970].

⁸ E. J. Baran, Anal. Asoc. Quím. Argent., im Druck.

⁹ A. Müller, B. Krebs u. C. J. Peacock, Z. Naturforsch. **23 a**, 1024 [1968].