

Schwingungseigenschaften des ReF_6^+ -Ions

Enrique J. Baran

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

(Z. Naturforsch. 31a, 1733–1734 [1976];
eingegangen am 12. November 1976)*Vibrational Properties of the ReF_6^+ -Ion*

The principal force constants for ReF_6^+ have been calculated using the GVFF. Mean amplitudes of vibration and bond orders are also estimated. The results are briefly discussed and some comparisons with related species are made.

In den vor kurzem dargestellten Verbindungen $[\text{ReF}_6][\text{SbF}_6]$ und $[\text{ReF}_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ liegt als Kation ReF_6^+ vor¹. Diese Spezies ist bisher das einzige bekannte Fluorkation eines Übergangsmetalls. Um weitere Einsicht in die Bindungsverhältnisse dieses Ions zu erhalten erschien es also interessant, einige seiner Schwingungseigenschaften zu berechnen und zu analysieren.

Aus den IR- und Raman-Messungen¹ ist es klar, das ReF_6^+ in oktaedrischer Koordination vorliegt. Aus den gemessenen Grundschnitten: $\nu_1(\text{A}_{1g}) = 797$, $\nu_2(\text{E}_g) = 734$, $\nu_3(\text{F}_{1u}) = 783$, $\nu_4(\text{F}_{1u}) = 353$ und $\nu_5(\text{F}_{2g}) = 359 \text{ cm}^{-1}$, ist es möglich, die Kraftkonstanten zu berechnen. Dazu haben wir die für eine O_h -Spezies üblichen G-Matrix-Elemente zusammen mit den F-Matrix-Elementen für das allgemeine Valenzkraftfeld (GVFF) benutzt².

Die Kraftkonstanten für A_{1g} , E_g und F_{2g} können direkt aus den gefundenen Werten für ν_1 , ν_2 und ν_5 berechnet werden. Für die F_{1u} -Spezies haben wir die Berechnung nach den von Fadini³ vorgeschlagenen Kopplungsstufenverfahren ausgeführt. Die Ergebnisse sind Tab. 1 zu entnehmen. Dabei bezieht sich f_r auf die Re-F-Bindung, f_{rr} auf die Bindungs/Bindungs-Wechselwirkung, f_a auf die Winkeldeformation, f_{aa} auf die Winkel/Winkel-Wechselwirkung und f_{ra} auf die Bindungs/Winkel-Wechselwirkung.

Tab. 1. Kraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{\AA}$) für ReF_6^+ .

| f_r | f_{rr} | f_a | f_{aa} | f_{ra} |
|-------|----------|-------|----------|----------|
| 5,92 | 0,22 | 0,44 | 0,04 | <0,01 |

An Hand der für die Re-F-Bindung errechneten Kraftkonstante ($f_r = 5,92 \text{ mdyn}/\text{\AA}$) ist es möglich, die Bindungsordnung abzuschätzen. Nach der einfachen Methode von Siebert⁴ erhält man für diese

Größe einen Wert von 1,6 welcher, zusammen mit der hohen Kraftkonstante, für eine außerordentlich starke Metall-Fluor-Bindung spricht. Die Bildung von π -Bindungen durch Übertragung von p-Elektronen des Fluors an leere Metallorbitale geeigneter Symmetrie ist, erwartungsgemäß², in der dritten Übergangsmetallreihe besonders begünstigt, und dieser π -Anteil sollte gerade im vorliegenden Fall durch die wahrscheinlich hohe Elektronegativität von Re(VII) (vgl. ¹) wesentlich erhöht werden.

Aus den spektroskopischen Daten ist es weiterhin auch noch möglich, die mittleren Schwingungsamplituden zu berechnen. Dazu haben wir die sog. „Methode der Charakteristischen Schwingungen“^{5,6} benutzt, welche, wie wir vor kurzem gezeigt haben⁷, im Falle von oktaedrischer Metallhexafluoride ausgezeichnete Ergebnisse liefert. Die für verschiedene Temperaturen erhaltenen Werte sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tab. 2. Mittlere Schwingungsamplituden (in \AA) von ReF_6^+ bei verschiedenen Temperaturen.

| T (K) | $u_{\text{Re-F}}$ | $u_{\text{F...F}}$ (kurz) | $u_{\text{F...F}}$ (lang) |
|--------|-------------------|------------------------------|------------------------------|
| 0 | 0,0357 | 0,064 | 0,048 |
| 100 | 0,0357 | 0,064 | 0,048 |
| 200 | 0,0358 | 0,069 | 0,049 |
| 298,16 | 0,0365 | 0,076 | 0,050 |
| 300 | 0,0366 | 0,076 | 0,050 |
| 400 | 0,0380 | 0,083 | 0,052 |
| 500 | 0,0398 | 0,091 | 0,054 |
| 600 | 0,0418 | 0,098 | 0,057 |
| 700 | 0,0439 | 0,105 | 0,060 |

Die Re-F-Amplitudenwerte, welche sehr charakteristisch sind, liegen den für ReF_6 berechneten sehr nahe⁷. Auch die Amplitudenwerte der nicht gebundenen F...F(lang)-Paare liegen fast im gleichen Bereich wie bei zahlreichen anderen Hexafluoriden, während die Werte für die kurzen F...F-Abstände im vorliegenden Fall deutlich niedriger sind⁷.

Schließlich erschien auch noch ein Vergleich von ReF_6^+ mit den isoelektronischen Spezies TaF_6^- und WF_6 von Interesse. In Tab. 3 haben wir die Kraft-

Tab. 3. Kraftkonstanten (in $\text{mdyn}/\text{\AA}$), mittlere Schwingungsamplituden (in \AA und bei 298,16 K) und Bindungsordnungen der M-F-Bindungen der isoelektronischen Spezies TaF_6^- , WF_6 und ReF_6^+ .

| Spezies | f_r | $u_{\text{M-F}}$ | N |
|------------------|-------|------------------|-----|
| TaF_6^- | 3,37 | 0,0434 | 1 |
| WF_6 | 5,29 | 0,0375 | 1,5 |
| ReF_6^+ | 5,92 | 0,0365 | 1,6 |

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. J. Baran, Facultad de Ciencias Exactas, Calle 47 esq. 115, 1900 La Plata, Argentinien.

konstanten, mittleren Schwingungsamplituden und Bindungsordnungen für die Metall-Fluor-Bindung der drei Spezies zusammengestellt. Kraftkonstanten und mittlere Schwingungsamplituden von TaF_6^- wurden mit den gleichen Methoden wie für ReF_6^+ berechnet; die entsprechenden Werte für WF_6 wurden der Literatur^{2,7} entnommen. Dieser Vergleich zeigt deutlich, daß sich alle für ReF_6^+ berechneten Werte gut in die isoelektronische Reihe einordnen und die erwarteten Gänge zeigen; d.h., die Werte der Kraftkonstanten nehmen beim Übergang vom

Anion zum neutralen Molekül und zum isoelektronischen Kation stufenweise zu, während die entsprechenden mittleren Schwingungsamplituden in gleicher Richtung abnehmen (vgl. hierzu auch^{8,9}).

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.

¹ E. Jacob u. M. Föhnle, *Angew. Chem.* **88**, 190 [1976].

² P. Labonville, J. R. Ferraro, M. C. Wall u. L. J. Basile, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 257 [1972].

³ A. Fadini, *Z. Angew. Math. Mech.* **44**, 506 [1964]; A. Fadini, Dissertation, T.H. Stuttgart 1967; W. Sawodny, A. Fadini u. K. Ballein, *Spectrochim. Acta* **21**, 995 [1965].

⁴ H. Siebert, *Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin 1966.

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

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

⁷ E. J. Baran, *Monatsh. Chem.* **105**, 362 [1974].

⁸ A. Müller, B. Krebs u. C. J. Peacock, *Z. Naturforsch.* **23a**, 1024 [1968].

⁹ E. J. Baran, *Monatsh. Chem.* **105**, 1148 [1974].