

Schwingungseigenschaften der  $\text{XF}_6^{3-}$ -Anione  
(mit  $\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ )

Enrique J. Baran und Araceli E. Lavat  
Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias  
Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentinien

Z. Naturforsch. **36a**, 677–679 (1981);  
eingegangen am 3. April 1981

*Vibrational Properties of the  $\text{XF}_6^{3-}$  Anions (with  $\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}$ )*

The principal force constants for the title anions have been calculated using the GVFF. Mean amplitudes of vibration, at different temperatures are also estimated. The results are briefly discussed and some comparisons with related species are made.

In Fortsetzung unserer Arbeiten über Schwingungseigenschaften von Verbindungen mit Metall-Halogen-Bindungen haben wir jetzt Berechnungen von Kraftkonstanten und mittlere Schwingungsamplituden für die Hexafluoroanionen der Elemente der dritten Hauptgruppe des Periodensystems durchgeführt.

Diese Ionen gehören der oktaedrischen Punktgruppe  $\text{O}_h$  an und ihre inneren Schwingungen lassen sich gemäß:

$$\Gamma_{\text{O}_h} = \text{A}_{1g} + \text{E}_g + 2\text{F}_{1u} + \text{F}_{2g} + \text{F}_{2u}$$

klassifizieren [1]. Von diesen Spezies sind  $\text{A}_{1g}$ ,  $\text{E}_g$  und  $\text{F}_{2g}$  nur Raman-Aktiv und  $\text{F}_{1u}$  nur IR-Aktiv, während  $\text{F}_{2u}$  inaktiv ist.

Die IR- und Raman-Spektren der Kalium-Salze dieser Anionen wurden von Reisfeld [2] aufgenommen und zugeordnet. Mit Ausnahme von  $\nu_2(\text{E}_g)$  und der inaktiven  $\nu_6(\text{F}_{2u})$  konnten alle anderen Schwingungen eindeutig festgelegt werden. Die Grundschwingungen der vier Spezies sind Tab. 1 zu entnehmen. Die Lagen von  $\nu_2$  wurden an Hand der Ergebnisse der Kraftkonstantenberechnungen festgelegt (vgl. weiter unten), während sich die  $\nu_6$ -Werte aus der bekannten Gleichung  $\nu_6 = \nu_5/\sqrt{2}$  (vgl. [3]) abschätzen lassen.

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

Tab. 1. Grundschwingungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der untersuchten Anione.

Anion	$\nu_1$ ( $\text{A}_{1g}$ )	$\nu_2$ ( $\text{E}_g$ ) *	$\nu_3$ ( $\text{F}_{1u}$ )	$\nu_4$ ( $\text{F}_{1u}$ )	$\nu_5$ ( $\text{F}_{2g}$ )	$\nu_6$ ( $\text{F}_{2u}$ ) *
$\text{AlF}_6^{3-}$	541	400	568	387	322	228
$\text{GaF}_6^{3-}$	535	398	481	298	281	198
$\text{InF}_6^{3-}$	497	395	447	226	229	162
$\text{TlF}_6^{3-}$	478	387	412	202	209	148

\* Vgl. Text.

I. Kraftkonstanten

Die Berechnung der Kraftkonstanten erfolgte, wie üblich, durch Lösung der Säkulargleichung  $|\mathbf{G} \cdot \mathbf{F} - \lambda \cdot \mathbf{E}| = 0$ . Dazu haben wir die für eine  $\text{O}_h$ -Spezies üblichen  $\mathbf{G}$ -Matrix-Elemente zusammen mit den  $\mathbf{F}$ -Matrix-Elementen für das allgemeine Valenzkraftfeld (GVFF) benutzt (vgl. [3]).

Die Kraftkonstanten für  $\text{A}_{1g}$  und  $\text{F}_{2g}$  können direkt aus den gefundenen Werten für  $\nu_1$  und  $\nu_5$  berechnet werden. Für die  $\text{F}_{1u}$ -Spezies haben wir die Berechnung nach dem von Fadini vorgeschlagenen Kopplungsstufenverfahren [4, 5] durchgeführt.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Dabei bezieht sich  $f_r$  auf die X-F-Bindung,  $f_{rr}$  auf die Bindungs/Bindungs-Wechselwirkung,  $f_\alpha$  auf die Winkeldeformation und  $f_{\alpha\alpha}$  auf die Winkel/Winkel-Wechselwirkung während  $f_{r\alpha}$  eine Bindungs/Winkel-Wechselwirkung ist.

Durch Einsetzen der erhaltenen  $f_r$ - und  $f_{rr}$ -Werte in die  $\text{F}_{22}$ -Gleichung, ist es möglich den  $\lambda_2$ -Wert nach  $G_{22}(f_r - 0,667f_{rr}) = \lambda_2$  zu erhalten und aus diesen die Schwingungsfrequenz für  $\nu_2(\text{E}_g)$  zu bekommen.

Eine Analyse der erhaltenen Kraftkonstantenwerte zeigt, daß die Stärke der Metall-Fluor-Bin-

Tab. 2. Kraftkonstanten (in  $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) nach dem GVFF.

Anion	$f_r$	$f_{rr}$	$f_{r\alpha}$	$f_\alpha$	$f_{\alpha\alpha}$
$\text{AlF}_6^{3-}$	1,96	0,25	0,17	0,35	0,03
$\text{GaF}_6^{3-}$	1,93	0,24	0,04	0,27	0,02
$\text{InF}_6^{3-}$	1,86	0,17	$\sim 0,01$	0,17	0,01
$\text{TlF}_6^{3-}$	1,78	0,15	$\sim 0,00$	0,15	$\sim 0,01$

0340-4811 / 81 / 0600-0677 \$ 01.00/0. — Please order a reprint rather than making your own copy.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.  
  
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.  
  
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

dung beim Übergang vom  $\text{AlF}_6^{3-}$  zum  $\text{TlF}_6^{3-}$  schrittweise abnimmt. Dies ist der zu erwartende Gang, da im allgemeinen mit einer geringeren Überlappung der Metall- und Fluor-Orbitale mit zunehmender Atomnummer des Zentralatoms zu rechnen ist. Dies führt unter anderen auch zur bekannten Stabilitätsverringering der höheren Oxidationsstufen der Elementen der 6. Periode („Trägheit des s-Paares“) (vgl. z. B. [6]).

Andererseits zeigt ein Vergleich mit isoelektronischen Verbindungen den erwarteten Anstieg der Bindungskraftkonstante mit Zunahme der Ladung des Zentralatoms; z. B.  $\text{AlF}_6^{3-}$  (1,96) <  $\text{SiF}_6^{2-}$  (2,77) <  $\text{PF}_6^-$  (3,82) <  $\text{SF}_6$  (4,84) oder  $\text{GaF}_6^{3-}$  (1,93) <  $\text{GeF}_6^{2-}$  (2,53) <  $\text{AsF}_6^-$  (3,96) <  $\text{SeF}_6$  (4,97) (vgl. [3]).

Aus Tab. 2 ist weiterhin zu entnehmen, daß auch die Winkeldeformations- und beide Wechselwirkungskonstanten mit zunehmenden Atomgewicht abnehmen. Die Bindungs/Winkel-Wechselwirkungskonstante besitzt nur beim leichteren  $\text{AlF}_6^{3-}$  einige Bedeutung.

## II. Mittlere Schwingungsamplituden

Diese wurden nach der „Methode der charakteristischen Schwingungen“ [7–9] welche, wie wir bereits früher gezeigt haben [10], für oktaedrische Spezies ausgezeichnete Ergebnisse liefert.

Die Rechnungsergebnisse für drei verschiedene Temperaturen, sind (Tab. 3) zu entnehmen. Die Metall-Fluor-Amplitudenwerte zeigen nicht in der gesamten Reihe den, gemäß den Kraftkonstanten-

werte, zu erwartenden Gang. Die Amplitudenwerte sollten nämlich vom  $\text{AlF}_6^{3-}$  zum  $\text{TlF}_6^{3-}$  schrittweise größer werden.

Während sich bei den drei schwereren Verbindungen dieser Gang mit steigender Temperatur abzuzeichnen scheint, zeigt  $\text{AlF}_6^{3-}$ , auffallenderweise, im ganzen Temperaturbereich den höchsten Wert. Dies könnte vielleicht auf die Tatsache zurückzuführen sein, daß die angewandte Rechenmethode bei Verbindungen mit leichteren Zentralatome schlechtere Ergebnisse liefert (vgl. z. B. [9], [11]) obwohl auch  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{PF}_6^-$  und  $\text{SF}_6$  ein ähnliches Verhalten gegenüber ihrer schwereren Homologen zeigen [12]. Auf alle Fälle soll aber betont werden, obwohl wenig Vergleichswerte verfügbar sind, daß die hier berechneten Al-F-Amplitudenwerte für diese Bindung schwerlich als charakteristisch zu bezeichnen sind. Planares  $\text{AlF}_3$  zeigt bei 298 K einen Amplitudenwert von 0,042 Å; beim dimeren  $\text{Al}_2\text{F}_6$  liegen die Werte zwischen 0,042 Å (endständige Bindungen) und 0,053 (verbrückende Bindungen) [13], während er beim tetraedrischen  $\text{AlF}_4^-$ -Ion 0,047 Å beträgt [14].

Der Vergleich von isoelektronischen Reihen, zeigt wiederum den zu erwartenden Gang, indem die mittleren Schwingungsamplituden mit Zunahme der Ladung des Zentralatoms deutlich abnehmen: z. B. bei Raumtemperatur  $\text{GaF}_6^{3-}$  (0,055 Å) >  $\text{GeF}_6^{2-}$  (0,048 Å) >  $\text{AsF}_6^-$  (0,043 Å) >  $\text{SeF}_6$  (0,040 Å) oder  $\text{InF}_6^{3-}$  (0,055 Å) >  $\text{SnF}_6^{2-}$  (0,047 Å) >  $\text{SbF}_6^-$  (0,042 Å) (vgl. [12]). D. h., mit Zunahme der Ladung verstärkt sich die Bindung und verringert sich die mittlere Schwingungsamplitude (vgl. auch [15], [16]).

Was die mittleren Schwingungsamplituden der nicht gebundenen Paare betrifft, so steigen diese von  $\text{AlF}_6^{3-}$  zum  $\text{TlF}_6^{3-}$  ständig an, in Übereinstimmung mit der ständigen Abnahme der  $f_\alpha$ -Werte (vgl. Tabelle 2).

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

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ und der CIC-Provincia de Buenos Aires durchgeführt. A. E. L. dankt letzterer Forschungsgemeinschaft die Verleihung eines Stipendiums welches ihre Mitarbeit an diesen Arbeiten ermöglichte.

Tab. 3. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) bei verschiedenen Temperaturen.

Anion	T (K)	$u_{\text{X-F}}$	$u_{\text{F} \dots \text{F}}$ (kurz)	$u_{\text{F} \dots \text{F}}$ (lang)
$\text{AlF}_6^{3-}$	0	0,0550	0,072	0,063
	298	0,0604	0,088	0,071
	500	0,0704	0,108	0,084
$\text{GaF}_6^{3-}$	0	0,0495	0,076	0,063
	298	0,0551	0,097	0,071
	500	0,0649	0,120	0,084
$\text{InF}_6^{3-}$	0	0,0486	0,082	0,064
	298	0,0549	0,114	0,073
	500	0,0651	0,143	0,087
$\text{TlF}_6^{3-}$	0	0,0484	0,084	0,065
	298	0,0554	0,122	0,075
	500	0,0662	0,153	0,089

- [1] H. Siebert, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- [2] M. J. Reisfeld, Spectrochim. Acta **29A**, 1923 (1973).
- [3] P. Labonville, J. R. Ferraro, M. C. Wall u. L. J. Basile, Coord. Chem. Rev. **7**, 257 (1972).
- [4] A. Fadini, Molekülkraftkonstanten, Zur Theorie der Berechnung der Konstanten der potentiellen Energie der Moleküle, D. Steinkopff, Darmstadt 1976.
- [5] A. Fadini, Z. Angew. Math. Mech. **44**, 506 (1964); W. Sawodny, A. Fadini u. K. Ballein, Spectrochim. Acta **21**, 995 (1965).
- [6] J. E. Huheey, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, Harper & Row, New York 1972.
- [7] A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze u. U. Heidborn, J. Mol. Struct. **3**, 252 (1969).
- [8] E. J. Baran, An. Asoc. Quím. Argent. **61**, 141 (1973).
- [9] A. Müller, E. J. Baran u. K. H. Schmidt, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration; in: Molecular Structures and Vibrations (S. J. Cyvin, Herausg.), Elsevier, Amsterdam 1972.
- [10] E. J. Baran, Monatsh. Chem. **105**, 362 (1974).
- [11] E. J. Baran, Indian J. Pure Appl. Phys. **17**, 622 (1979).
- [12] B. P. Singh, A. N. Pandey u. H. S. Singh, Indian J. Pure Appl. Phys. **8**, 193 (1970).
- [13] S. J. Cyvin, Spectr. Letters **7**, 255 (1974).
- [14] E. J. Baran, Z. Naturforsch. **31a**, 217 (1976).
- [15] A. Müller, B. Krebs u. C. J. Peacock, Z. Naturforsch. **23a**, 1024 (1968).
- [16] E. J. Baran, Monatsh. Chem. **105**, 1148 (1974).