

Mittlere Schwingungsamplituden von JF_6^+

Von

E. J. Baran

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

(Eingegangen am 20. Juni 1974)

Mean Amplitudes of Vibration of IF_6^+

Mean amplitudes of vibration for the octahedral IF_6^+ ion have been calculated from spectroscopic data using the "Method of the Characteristic Vibrations" of *A. Müller*. The results are briefly discussed in relation with those of isoelectronic species and with known data for other compounds containing I—F bonds.

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Berechnung von mittleren Schwingungsamplituden aus spektroskopischen Daten von Substanzen mit Interhalogen-Bindungen (vgl. z. B. ¹⁻⁵). In diesem Zusammenhang haben wir jetzt auch für das oktaedrische JF_6^+ -Kation ähnliche Berechnungen vorgenommen.

Genau wie bei früher durchgeführten Berechnungen, wurde auch in diesen Fall die „Methode der Charakteristischen Schwingungen“ von *A. Müller*⁶⁻⁸ benutzt, dessen Anwendbarkeit auf O_h -Species wir kürzlich untersucht haben und bestätigen konnten⁹.

Die erforderlichen spektroskopischen Daten wurden den Arbeiten von *Christe* und *Sawodny*^{10, 11} entnommen. Für die inaktive ν_6 (F_{2u})-Schwingung wurde ein Wert von 215 cm^{-1} angenommen. Die Ergebnisse der Berechnungen für verschiedene Temperaturen im Bereich zwischen 0° und 600° K , sind Tab. 1 zu entnehmen.

Ein Vergleich des Amplitudenwertes der J—F-Bindung mit den entsprechenden Werten von isoelektronischen Species erschien von Interesse. Wie aus Tab. 2 deutlich hervorgeht, zeigt JF_6^+ in der Reihe SnF_6^{2-} , SbF_6^- , TeF_6 , JF_6^+ den kleinsten Wert. Dies entspricht durchaus den Erwartungen, weil im allgemeinen in isoelektronischen Reihen die u_{X-Y} -Amplitudenwerte mit zunehmender positiver Ladung abnehmen^{7, 13}, da natürlich die Stärke der Bindung gewöhnlich in gleicher Richtung zunimmt¹⁴. Diese Tatsache wird auch noch durch die Werte

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden für JF_6^+ bei verschiedenen Temperaturen (alle Werte in Å)*

Temp. (°K)	$u_{\text{J-F}}$	$u_{\text{F...F}}$ (kurz)	$u_{\text{F...F}}$ (lang)
0	0,0367	0,066	0,049
100	0,0367	0,067	0,049
200	0,0369	0,073	0,050
300	0,0377	0,081	0,051
400	0,0392	0,089	0,053
500	0,0412	0,098	0,056
600	0,0433	0,106	0,059

Tabelle 2. $u_{\text{X-Y}}$ -Amplitudenwerte für JF_6^+ und isoelektronische Species ($T = 298 \text{ °K}$)

Species	$u_{\text{X-Y}}$ (Å)	Lit.
SnF_6^{2-}	0,0473	12
SbF_6^-	0,0423	12
TeF_6	0,0388	9
JF_6^+	0,0377	diese Arbeit

Tabelle 3. *Mittlere J—F-Schwingungsamplituden (bei 298 °K) und Valenzkraftkonstanten verschiedener Jodfluoride*

Species	Abstand	Kraftk. ¹⁰ (mdyn/Å)	$u_{\text{J-F}}$ (Å)	Lit.
JF_7	J—F (äq.)	3,01	0,0448	16
JF	J—F	(3,62) ⁴	0,0431	4
JF_5	J—F (äq.)	3,64	0,0430	17, 18
JF_7	J—F (ax.)	4,10	0,0416	16
JF_5	J—F (ax.)	4,68	0,0394	17, 18
JF_6^+	J—F	5,60	0,0377	diese Arbeit

äq. = äquatoriale Bindung
ax. = axiale Bindung

der entsprechenden Valenzkraftkonstanten bestätigt, die für $\text{SnF}_6^{2-} = 2,62$, für $\text{SbF}_6^- = 4,02$, für $\text{TeF}_6 = 5,01$ und für $\text{JF}_6^+ = 5,60$ mdyn/Å sind^{10, 15}.

Ein Vergleich des $u_{\text{J-F}}$ -Amplitudenwertes von JF_6^+ mit demjenigen, der für die gleiche Bindung in anderen Jod—Fluor-Verbindungen erhalten wurde, zeigte (Tab. 3), daß JF_6^+ den niedrigsten bisher bekannten Wert aufweist, d. h., auch die stärkste J—F-Bindung besitzt.

Weiterhin kann man aus Tab. 3 auch noch entnehmen, daß die Werte der mittleren Schwingungsamplituden im guten Einklang mit den entsprechenden Valenzkraftkonstanten stehen, indem in allen Fällen höhere Werte der Kraftkonstanten kleinere mittlere Schwingungsamplituden bedingen^{7, 13}.

Diese Arbeit wurde z. T. am Institut für Chemie der Universität Dortmund durchgeführt. Herrn Prof. Dr. A. Müller gilt mein Dank für sein Interesse und wertvolle Anregungen und der „Alexander von Humboldt“-Stiftung für die Gewährung eines Dozenten-Stipendiums.

Literatur

- ¹ E. J. Baran und P. J. Aymovino, Z. Naturforsch. **27 b**, 1568 (1972).
- ² E. J. Baran, Z. Chem. **13**, 391 (1973).
- ³ E. J. Baran, Z. Naturforsch. **28 b**, 502 (1973).
- ⁴ E. J. Baran, Z. physik. Chem. [Leipzig], im Druck.
- ⁵ E. J. Baran, Mh. Chem. **104**, 1653 (1973).
- ⁶ A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, J. Mol. Struct. **3**, 252 (1969).
- ⁷ A. Müller, E. J. Baran und K. H. Schmidt, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: Molecular Structures and Vibrations (S. J. Cyvin, Hrsg.). Amsterdam: Elsevier. 1972.
- ⁸ E. J. Baran, Anales Asoc. Quím. Argent. **61**, 141 (1973).
- ⁹ E. J. Baran, Mh. Chem. **105**, 362 (1974).
- ¹⁰ K. O. Christe und W. Sawodny, Inorg. Chem. **6**, 1783 (1967).
- ¹¹ K. O. Christe und W. Sawodny, Inorg. Chem. **7**, 1685 (1968).
- ¹² B. P. Singh, A. N. Pandey und H. S. Singh, Indian J. Pure Appl. Phys. **8**, 193 (1970).
- ¹³ A. Müller, B. Krebs und C. J. Peacock, Z. Naturforsch. **23 a**, 1024 (1968).
- ¹⁴ L. A. Woodward, Trans. Farad. Soc. **54**, 1271 (1958).
- ¹⁵ P. Labonville, J. R. Ferraro, M. C. Wall und L. J. Basile, Coord. Chem. Rev. **7**, 257 (1972).
- ¹⁶ K. Ramaswamy und P. Muthusubramanian, J. Mol. Struct. **6**, 205 (1970).
- ¹⁷ S. J. Cyvin, J. Brunvoll und A. Robiette, J. Mol. Struct. **3**, 259 (1959).
- ¹⁸ E. J. Baran, Z. Naturforsch. **28 a**, 1376 (1973).

Proj. Dr. E. J. Baran
 Facultad de Ciencias Exactas
 Calle 47 esq. 115
 La Plata
 Argentiniën

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mölkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Prof. Dr. Friedrich Kuffner, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Bruno Schweder, Schweizertalstraße 8-10, A-1130 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien