

Mittlere Schwingungsamplituden des ClO_2F_2^- -Anions

Kurze Mitteilung

Von

Enrique J. Baran

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

(Eingegangen am 14. Juni 1976)

Mean Amplitudes of Vibration of the ClO_2F_2^- -Anion

The mean amplitudes of vibration of the ClO_2F_2^- anion have been calculated using known spectroscopic data. The results are briefly discussed and comparisons are made with other species containing Cl—O and Cl—F bonds.

Um weitere Einsicht in die Bindungseigenschaften von Species mit Interhalogenbindungen zu erhalten, beschäftigen wir uns seit einiger Zeit mit der Berechnung von Schwingungseigenschaften solcher Substanzen. Im Rahmen dieser Untersuchungen haben wir jetzt die mittleren Schwingungsamplituden des ClO_2F_2^- -Anions aus spektroskopischen Daten ermittelt.

Das vollständige Schwingungsspektrum (IR und Raman) von CsClO_2F_2 wurde von *Christe* und *Curtis*¹ aufgenommen und gedeutet. Diese spektroskopische Untersuchung bewies, daß die Struktur von ClO_2F_2^- , erwartungsgemäß, mit einer sp^3d -Hybridisierung des Chlors vereinbar ist; d. h., das Chloratom liegt im Zentrum einer trigonalen Bipyramide, die beiden Fluoratome besetzen die Spitzen und die zwei Sauerstoffatome, zusammen mit einem freien Elektronenpaar, liegen auf der Basisebene.

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir, wie auch in früheren Fällen, die sogenannte „Methode der charakteristischen Schwingungen“²⁻⁴ angewandt, wobei das Ion in folgende „Pseudomoleküle“ zerlegt wurde: ClO_2 , ClF_2 und FCIO (vgl. auch⁴). Die erforderlichen spektroskopischen Daten, zusammen mit den folgenden Molekularparametern, wurden der eben erwähnten Arbeit von *Christe* und *Curtis*¹ entnommen: $d(\text{ClO}) = 1,43 \text{ \AA}$; $d(\text{ClF}) = 1,79 \text{ \AA}$; $d(\text{F} \dots \text{O}) = 2,29 \text{ \AA}$; $\sphericalangle \text{OCIO} = 120^\circ$; $\sphericalangle \text{OClF} = 90^\circ$ und $\sphericalangle \text{FCIF} = 180^\circ$.

Die Ergebnisse der Berechnungen, im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K sind Tab. 1 zu entnehmen. Erwartungsgemäß zeigt die Cl—O-Bindung die kleinsten Amplitudenwerte, und diese liegen auch deutlich in dem Bereich, der für diese Bindung charakteristisch ist (vgl. ³). Interessanter ist aber das Verhalten der Interhalogenbindung,

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden von ClO₂F₂⁻ (in Å)*

<i>T</i> , K	<i>u</i> _{Cl-O}	<i>u</i> _{Cl-F}	<i>u</i> _{O...O}	<i>u</i> _{F...F}	<i>u</i> _{F...O}
0	0,0364	0,0550	0,052	0,070	0,070
100	0,0364	0,0551	0,052	0,070	0,071
200	0,0364	0,0576	0,052	0,075	0,076
298,16	0,0366	0,0622	0,054	0,083	0,084
300	0,0366	0,0623	0,054	0,083	0,084
400	0,0370	0,0680	0,056	0,092	0,093
500	0,0378	0,0737	0,059	0,101	0,102
600	0,0389	0,0793	0,063	0,109	0,110
700	0,0401	0,0847	0,066	0,117	0,118
800	0,0414	0,0899	0,069	0,124	0,125
900	0,0428	0,0948	0,072	0,132	0,133
1000	0,0443	0,0996	0,075	0,138	0,139

Tabelle 2. *Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) verschiedener Cl—F-Bindungen bei 298 K*

Species	<i>u</i> _{Cl-F}	Literatur
ClF ₂ ⁺	0,0416	5
ClF ₆ ⁺	0,0426	6
ClF	0,043	7
ClF ₅ (ax. Bdg.)	0,0477	8
ClO ₂ F	0,0487	9
ClF ₅ (äq. Bdg.)	0,0509	8
ClF ₂ ⁻	0,0523	10
ClF ₄ ⁻	0,0560	11
ClO ₂ F ₂ ⁻	0,0622	d. Arbeit

da die hier erhaltenen Cl—F-Amplitudenwerte die höchsten sind, welche bisher für eine solche Bindung erhalten wurden, wie aus Tab. 2 deutlich zu ersehen ist.

Weiterhin beweisen diese Ergebnisse einerseits, daß beim ClO₂F₂⁻ besonders schwache Cl—F-Bindungen vorliegen, und andererseits, daß in diesen Bindungen der ionische Anteil besonders wichtig sein muß. Bereits in früheren Arbeiten^{9, 10, 12} haben wir auf die Tatsache hingewiesen, daß Bindungen mit starken ionischen Anteilen besonders hohe

mittlere Schwingungsamplituden aufweisen und daß diese auch stark temperaturabhängig sind.

Auch das strukturell verwandte ClF_2^- -Anion, welches sich von derselben sp^3d -Hybridisierung ableiten läßt, zeigt ziemlich hohe Amplitudenwerte (vgl. Tab. 2 und Lit.¹⁰) und eine erhebliche Temperaturabhängigkeit, diese ist aber beim ClO_2F_2^- noch bedeutender. Dazu liegt auch noch die $\text{Cl}-\text{F}$ -Kraftkonstante im vorliegenden Fall besonders niedrig ($1,6 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ im Vergleich zu $2,35 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ beim ClF_2^-)¹. Da sich zwischen dem Chlor und den beiden Sauerstoffatomen eine ziemlich starke Bindung ausbildet ($\text{Cl}-\text{O}$ -Kraftkonstante = $8,3 \text{ mdyn}/\text{\AA}$)¹, wird der ionische Beitrag zur $\text{Cl}-\text{F}$ -Bindung beim Übergang vom ClF_2^- zum ClO_2F_2^- bedeutend erhöht (vgl. auch ^{1, 12}). Im extremen Fall sollte die axiale $\text{Cl}-\text{F}$ -Bindung als halbionische $\text{p}-\sigma$ -Bindung, mit vier Elektronen über drei Zentren, zu beschreiben sein^{1, 10}.

Was die nicht gebundenen Paare betrifft, so ist vor allem das Verhalten der $u_{\text{F}\dots\text{F}}$ - und $u_{\text{F}\dots\text{O}}$ -Werte interessant, da beide im ganzen Temperaturbereich fast identisch sind. Die $u_{\text{O}\dots\text{O}}$ -Werte liegen praktisch im gleichen Bereich wie beim FCLO_2 ⁹.

Alle Rechnungen wurden mit einem IBM-360-Computer (CESPI-UNLP) durchgeführt.

Diese Arbeit wurde von „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ unterstützt.

Literatur

- ¹ K. O. Christe und E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **11**, 35 (1972).
- ² A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1959).
- ³ 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.
- ⁴ E. J. Baran, *Anales Asoc. Quim. Argent.* **61**, 141 (1973).
- ⁵ E. J. Baran, *Anales Asoc. Quim. Argent.* **63**, 239 (1975).
- ⁶ E. J. Baran, *Z. Chem.* **14**, 204 (1974).
- ⁷ E. J. Baran, *Z. physik. Chem. [Leipzig]* **255**, 1022 (1974).
- ⁸ E. J. Baran, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 1376 (1973).
- ⁹ E. J. Baran, *Z. Chem.* **13**, 391 (1973).
- ¹⁰ E. J. Baran, *Mh. Chem.* **104**, 1653 (1973).
- ¹¹ E. J. Baran, *J. Mol. Struct.* **21**, 461 (1974).
- ¹² E. J. Baran, *Spectr. Letters*, im Druck.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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