

Mittlere Schwingungsamplituden von SF₅Cl und SeF₅Cl

Von

Enrique J. Baran

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

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. September 1975)

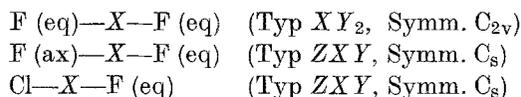
Mean Amplitudes of Vibration of SF₅Cl and SeF₅Cl

Mean amplitudes of vibration for SF₅Cl and SeF₅Cl have been calculated from spectroscopic data in the temperature range between 0 and 1000 K. The results are briefly discussed in comparison with those of related species. Some aspects concerning the bond properties of the two molecules are also analyzed.

Kürzlich wurde die Darstellung von SeF₅Cl beschrieben¹ und auch seine wichtigsten spektroskopischen Eigenschaften erläutert². Um weitere Einsicht in die Schwingungseigenschaften dieser interessanten Verbindung zu erhalten, haben wir jetzt noch die Berechnung seiner mittleren Schwingungsamplituden unternommen.

SeF₅Cl kann man als ein monosubstituiertes Derivat von SeF₆, mit C_{4v}-Symmetrie, betrachten. Auch das schon seit längerer Zeit bekannte SF₅Cl³⁻⁶ besitzt eine ähnliche Struktur; deswegen haben wir zu Vergleichszwecken auch für dieses Molekül eine entsprechende Berechnung durchgeführt.

Hierfür haben wir die sog. „Methode der charakteristischen Schwingungen“ (vgl. 7-9) benutzt. Die benötigten Schwingungsfrequenzen sind Tab. 1 zu entnehmen, während die entsprechenden Molekularparameter in Tab. 2 zusammengestellt sind. Im Rahmen der angewandten Rechenmethode wurden beide Species in folgende „Pseudo-Moleküle“ zerlegt:



(X = S bzw. Se; eq bezieht sich auf äquatoriale, ax auf axiale Bindung.)

Tabelle 1. Grundswingungen von SF₅Cl und SeF₅Cl (in cm⁻¹)²

SF ₅ Cl	SeF ₅ Cl	Zuordnung
855	729	ν_1 (A ₁) [ν XF (ax)]
707	654	ν_2 (A ₁) ν_s (XF ₄)
602	440	ν_3 (A ₁) δ_s (XF ₄) out of pl.
402	384	ν_4 (A ₁) ν (X—Cl)
625	636	ν_5 (B ₁) ν_s (XF ₄) out of phase
...	...	ν_6 (B ₁) δ_{as} (XF ₄) out of pl.
505	380	ν_7 (B ₂) δ_s (XF ₄) in pl.
909	745	ν_8 (E) ν_{as} (XF ₄)
579	421	ν_9 (E) δ [F (ax) XF ₄]
441	334	ν_{10} (E) δ_{as} (XF ₄) in pl.
287	213	ν_{11} (E) δ (ClXF ₄)

Tabelle 2. Molekularparameter von SF₅Cl und SeF₅Cl

	SF ₅ Cl ¹⁰	SeF ₅ Cl ²
D (X—Cl)	2,030 Å	2,14 Å
D [X—F (ax)]	1,576 Å	1,68 Å
D [X—F (eq)]	1,576 Å	1,68 Å
\sphericalangle F (ax)—X—F (eq)	88,37°	90°
\sphericalangle F (eq)—X—F (eq)	~ 90°	90°
\sphericalangle Cl—X—F (eq)	91,63°	90°

Tabelle 3. Mittlere Schwingungsamplituden von SeF₅Cl im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K (Werte in Å)

Temp., K	$u_{\text{Se-F(eq)}}$	$u_{\text{Se-F(ax)}}$	$u_{\text{Se-Cl}}$	$u_{\text{F(eq)-F(eq)}}$	$u_{\text{F(eq)-F(ax)}}$	$u_{\text{Cl-F(eq)}}$
0	0,0399	0,0389	0,0424	0,064	0,059	0,063
100	0,0399	0,0389	0,0425	0,065	0,059	0,064
200	0,0402	0,0391	0,0451	0,068	0,061	0,070
298,16	0,0414	0,0400	0,0496	0,075	0,065	0,079
300	0,0414	0,0400	0,0497	0,075	0,065	0,079
400	0,0434	0,0418	0,0547	0,082	0,071	0,088
500	0,0459	0,0439	0,0597	0,090	0,076	0,097
600	0,0485	0,0463	0,0646	0,097	0,082	0,105
700	0,0512	0,0488	0,0691	0,103	0,087	0,113
800	0,0538	0,0512	0,0735	0,110	0,092	0,120
900	0,0564	0,0536	0,0776	0,116	0,097	0,127
1000	0,0589	0,0560	0,0816	0,122	0,102	0,134

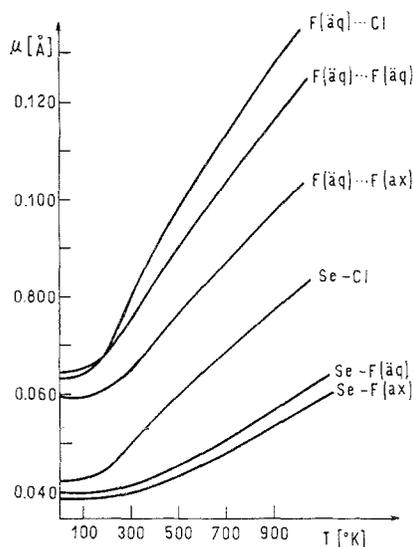


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der mittleren Schwingungsamplituden bei SeF₅Cl

Tabelle 4. Mittlere Schwingungsamplituden von SF₅Cl im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K (Werte in Å)

Temp., K	$u_{S-F(eq)}$	$u_{S-F(ax)}$	u_{S-Cl}	$u_{F(eq)-F(eq)}$	$u_{F(eq)-F(ax)}$	$u_{Cl-F(eq)}$
0	0,0430	0,0406	0,0499	0,059	0,051	0,055
100	0,0430	0,0406	0,0500	0,059	0,051	0,056
200	0,0432	0,0407	0,0527	0,061	0,052	0,059
298,16	0,0443	0,0413	0,0577	0,065	0,054	0,064
300	0,0443	0,0413	0,0578	0,065	0,054	0,064
400	0,0461	0,0426	0,0634	0,070	0,057	0,070
500	0,0484	0,0443	0,0691	0,075	0,061	0,077
600	0,0510	0,0463	0,0746	0,081	0,064	0,083
700	0,0536	0,0484	0,0798	0,086	0,068	0,089
800	0,0562	0,0506	0,0848	0,091	0,072	0,094
900	0,0589	0,0528	0,0895	0,096	0,075	0,099
1000	0,0614	0,0549	0,0941	0,101	0,079	0,104

Diesen Fragmenten wurden folgende Schwingungsfrequenzen zugeordnet:

$$\begin{aligned}
 F(eq)-X-F(eq) : \nu_s &= (\nu_2 + \nu_5)/2 \\
 \nu_{as} &= \nu_8 \\
 \delta &= (\nu_7 + 2\nu_{10})/3
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{F (ax)—X—F (eq)} : \nu [\text{XF (eq)}] &= (\nu_8 + 2 \nu_{8s})/3 \\
 \nu [\text{XF (ax)}] &= \nu_1 \\
 \delta &= (\nu_3 + 2 \nu_9)/3 \\
 \text{Cl—X—F (eq)} : \nu [\text{XF (eq)}] &= \text{wie oben} \\
 \nu (\text{X—Cl}) &= \nu_4 \\
 \delta &= (\nu_3 + 2 \nu_{11})/3
 \end{aligned}$$

Die Ergebnisse der Berechnungen im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K sind den Tab. 3 und 4 zu entnehmen. Um eine deutlichere Übersicht der Temperaturabhängigkeit zu ermöglichen, haben wir in Abb. 1 die Verhältnisse für SeF_5Cl graphisch dargestellt.

Für SF_5Cl und für eine Temperatur von 298,16 K haben bereits früher *Ramaswamy* und *Mohan*¹⁰ mittlere Schwingungsamplituden berechnet. Unsere Werte bei dieser Temperatur stimmen im allgemeinen ziemlich gut mit denjenigen dieser Autoren überein; lediglich für den F (eq)—F (eq)-Abstand ergibt sich eine größere Abweichung (der angegebene Wert von 0,0766 Å erscheint jetzt, an Hand der in einem weiten Temperaturbereich erhaltenen Daten, als unzulässig).

Die Ergebnisse unserer Berechnung widerspiegeln weiterhin auch das interessante Verhalten der X—F (ax)-Bindung, welche etwas stärker zu sein scheint als die X—F (eq)-Bindung (vgl. auch ²) und somit im gesamten Temperaturbereich eine niedrigere mittlere Schwingungsamplitude aufweist.

Tabelle 5. Vergleich der mittleren Schwingungsamplituden der XF_6 -Moleküle und der entsprechenden XF_5Cl -Derivate (Werte in Å)

Species	Abstand	0 K	298,16 K	Lit.
SF_6	S—F	0,0410	0,0418	a
SF_5Cl	S—F(ax)	0,0406	0,0413	b
	S—F(eq)	0,0430	0,0443	b
SeF_6	Se—F	0,0387	0,0399	a
SeF_5Cl	Se—F(ax)	0,0389	0,0400	b
	Se—F(eq)	0,0399	0,0414	b

^a E. J. Baran, *Mh. Chem.* **105**, 362 (1974).

^b Vorliegende Arbeit.

Obwohl die Kraftkonstanten der X—F-Bindungen beim Übergang vom XF_6 -Molekül zum monosubstituierten XF_5Cl -Derivat um etwa 15% erniedrigt werden (vgl. ²), wirkt sich dieser Effekt nicht besonders stark auf die Amplitudenwerte aus, wie aus Tab. 5 deutlich zu ersehen

ist. Die beiden X—F (ax)-Bindungen zeigen praktisch noch die gleichen Werte wie in den entsprechenden Hexafluoriden.

Auch eine nähere Analyse der Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Bindungen erwies sich als sehr interessant. Aus Abb. 1 zeigt sich deutlich, daß von allen gebundenen Atompaaaren Se—Cl die größte Abhängigkeit aufweist; ein ähnliches Verhalten ergibt sich auch, gemäß den Daten aus Tab. 4, für die S—Cl-Bindung. In diesem Fall zeigt sich weiterhin, daß ab 200 K der Amplitudenwert dieser Bindung sogar noch höher liegt als derjenige des nichtgebundenen F (eq)—F (ax)-Paares. Dieser letztgenannte Abstand zeigt beim SF₅Cl eine geringere Temperaturabhängigkeit als beim SeF₅Cl.

Bemerkenswert ist auch das Verhalten des F (eq)—Cl-Paares in beiden Molekülen; beim SeF₅Cl liegen die mittleren Schwingungsamplituden für diesen Abstand ab 200 K höher als diejenigen des F (eq)—F (eq)-Paares (vgl. Abb. 1), während sich beim SF₅Cl der Schnittpunkt beider Kurven erst bei 400 K ergibt.

Die Tatsache, daß die Se—Cl-Bindung im ganzen Temperaturbereich bedeutend niedrigere Amplitudenwerte als die S—Cl-Bindung aufweist, obwohl die entsprechenden Kraftkonstanten nicht sehr verschieden sind [$k(\text{SeCl}) = 2,75 \text{ m dyn/\AA}$; $k(\text{SCl}) = 2,85 \text{ m dyn/\AA}$]^{2, 10}, läßt sich wahrscheinlich durch die größere Masse des Selenatoms am einfachsten erklären. Dies bedeutet also, daß für diese Bindungen die Masseneffekte einen größeren Einfluß auf die mittleren Schwingungsamplituden ausüben als die Kraftkonstanten. Da die Kraftkonstanten in diesen Fällen nicht besonders hoch liegen, erscheint diese Erklärung vernünftig. In zahlreichen anderen Fällen und für Bindungen, die hohe Kraftkonstanten besitzen, hat man nämlich gefunden, daß die Massen praktisch keinen Einfluß auf die Amplitudenwerte zeigen (so besitzen z. B. SO₄²⁻ und SeO₄²⁻, mit einem Massenunterschied von ca. 120%, die gleiche mittlere X—O-Schwingungsamplitude⁹. Die Kraftkonstanten liegen aber in diesen Fällen bei 6,52 bzw. 5,79 m dyn/ \AA ¹¹).

Abschließend soll noch bemerkt werden, daß die in dieser Arbeit berechneten mittleren Schwingungsamplituden deutlich in denjenigen Bereichen auftreten, welche für die besprochenen Bindungen charakteristisch sind. Bei 298 K sind z. B. die S—F-Amplituden bei SO₂F₂ = 0,041 \AA , SOF₂ = 0,044 \AA , SO₂FCl = 0,042 \AA (vgl. ¹²), SO₃F⁻ = 0,043 \AA (vgl. ¹³) und bei NSF₃ = 0,044 \AA (vgl. ⁹). Alle diese Werte sind mit denjenigen, die für die beiden S—F-Abstände im SF₅Cl erhalten wurden, gut vergleichbar. Interessant ist in dieser Hinsicht, auch noch zu erwähnen, daß beim SF₅⁻-Ion (tetragonal-pyramidale C_{4v}-Struktur) der S—F (ax)-Abstand eine ähnliche mittlere Schwingungsamplitude (0,0430 \AA bei 298,16 K)¹⁴ als beim SF₅Cl aufweist; der S—F (eq)-Abstand jedoch, mit 0,0543 \AA (bei 298,16 K), bedeutend höher liegt.

Auch die Kraftkonstanten dieser S—F (eq)-Bindungen liegen im SF₅⁻-Ion etwa um 45% niedriger als beim SF₅Cl (vgl. ¹⁵).

Die S—Cl-Bindung zeigt weiterhin Werte, die etwas höher liegen als diejenigen, die bei anderen Verbindungen erhalten wurden (bei 298 K liegen für diese Bindung die Werte z. B. bei SO₂Cl₂ = 0,048 Å, SOCl₂ = 0,052 Å und bei SO₂FCl = 0,049 Å (vgl. ¹²). Diese Beobachtung, zusammen mit der bedeutenden Temperaturabhängigkeit, kann man wahrscheinlich als Beweis für einen teilweisen ionischen Charakter dieser Bindung ansehen (vgl. auch ^{16, 17}). Auch verschiedene Aspekte des chemischen Verhaltens von SF₅Cl kann man mit einer solchen Annahme vereinbaren (vgl. z. B. ¹⁸).

Im Falle der Se—Halogen-Bindungen gibt es weit weniger Vergleichswerte; wie bereits gezeigt (vgl. Tab. 5), liegen die Se—F-Amplitudenwerte demjenigen im SeF₆ sehr nahe. Auch die Amplituden bei SeO₂F₂ und SeOF₂ liegen bei 298 K im gleichen Bereich (0,0434 Å bzw. 0,0419 Å)¹⁹. Weiterhin zeigt auch in diesem Fall ein Vergleich von SeF₅Cl und SeF₅⁻ ein ähnliches Verhalten wie bei den entsprechenden Schwefelverbindungen [bei 298,16 K ist Se—F (ax) = 0,0423 Å und Se—F (eq) = 0,0527 Å]¹⁴.

Obwohl es für die Se—Cl-Bindung bisher keine weiteren Vergleichsmöglichkeiten gibt, zeigen die starke Temperaturabhängigkeit sowie die ziemlich hohen Amplitudenwerte, daß wahrscheinlich auch diese Bindung einen teilweisen ionischen Charakter besitzt.

Alle Berechnungen wurden mit 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 Republica Argentina“ durchgeführt.

Literatur

- ¹ C. J. Schack, R. D. Wilson und J. F. Hon, *Inorg. Chem.* **11**, 208 (1972).
- ² K. O. Christe, C. J. Schack und E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **11**, 583 (1972).
- ³ C. W. Tullock, D. D. Coffman und E. L. Muettterties, *J. Amer. Chem. Soc.* **86**, 357 (1964).
- ⁴ R. Kewley, K. S. R. Murty und T. M. Sugden, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 1732 (1960).
- ⁵ L. H. Cross, H. L. Roberts, P. Goggin und L. A. Woodward, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 945 (1960).
- ⁶ J. E. Griffith, *Spectrochim. Acta* **23 A**, 2145 (1967).
- ⁷ A. Müller, C. J. Peacock, H. Schulze und U. Heidborn, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- ⁸ E. J. Baran, *Anales Asoc. Quím. Argent.* **61**, 141 (1973).
- ⁹ 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.

- ¹⁰ *K. Ramaswamy und N. Mohan*, Indian J. Pure Appl. Phys. **7**, 459 (1969).
¹¹ *A. Müller und B. Krebs*, J. Mol. Spectr. **24**, 180 (1967).
¹² *B. N. Cyvin und S. J. Cyvin*, Acta Chem. Scand. **26**, 1284 (1972).
¹³ *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **25 a**, 1292 (1970).
¹⁴ *E. J. Baran*, Z. Naturforsch. **28 a**, 1376 (1973).
¹⁵ *K. O. Christe, E. C. Curtis, C. J. Schack und D. Pilipovich*, Inorg. Chem. **11**, 1679 (1972).
¹⁶ *E. J. Baran*, Z. Chem. **13**, 391 (1973).
¹⁷ *E. J. Baran*, Mh. Chem. **104**, 1653 (1973).
¹⁸ *F. A. Cotton und G. Wilkinson*, Advanced Inorganic Chemistry, 2. Auflage. New York: J. Wiley & Sons. 1966.
¹⁹ *K. Ramaswamy und S. Jayaraman*, J. Mol. Struct. **5**, 325 (1970).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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