

Schwingungseigenschaften der XF_6^{3-} -Anione (mit X = Al, Ga, In, 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 XF_6^{3-} Anions (with X = Al, Ga, In, 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 O_h an und ihre inneren Schwingungen lassen sich gemäß:

$$\Gamma_{O_h} = A_{1g} + E_g + 2F_{1u} + F_{2g} + F_{2u}$$

klassifizieren [1]. Von diesen Spezies sind A_{1g} , E_g und F_{2g} nur Raman-Aktiv und F_{1u} nur IR-Aktiv, während F_{2u} inaktiv ist.

Die IR- und Raman-Spektren der Kalium-Salze dieser Anionen wurden von Reissfeld [2] aufgenommen und zugeordnet. Mit Ausnahme von $\nu_2(E_g)$ und der inaktiven $\nu_6(F_{2u})$ konnten alle anderen Schwingungen eindeutig festgelegt werden. Die Grundschnwingungen der vier Spezies sind Tab. 1 zu entnehmen. Die Lagen von ν_2 wurden an Hand der Ergebnisse der Kraftkonstantenberechnungen festgelegt (vgl. weiter unten), während sich die ν_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. Grundschnwingungen (in cm^{-1}) der untersuchten Anione.

Anion	ν_1 (A_{1g})	ν_2 (E_g) *	ν_3 (F_{1u})	ν_4 (F_{1u})	ν_5 (F_{2g})	ν_6 (F_{2u}) *
AlF_6^{3-}	541	400	568	387	322	228
GaF_6^{3-}	535	398	481	298	281	198
InF_6^{3-}	497	395	447	226	229	162
TlF_6^{3-}	478	387	412	202	209	148

* Vgl. Text.

I. Kraftkonstanten

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

Die Kraftkonstanten für A_{1g} und F_{2g} können direkt aus den gefundenen Werten für ν_1 und ν_5 berechnet werden. Für die 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_α 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 F_{22} -Gleichung, ist es möglich den λ_2 -Wert nach $G_{22}(f_r - 0,667f_{rr}) = \lambda_2$ zu erhalten und aus diesen die Schwingungsfrequenz für $\nu_2(E_g)$ 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_α	$f_{\alpha\alpha}$
AlF_6^{3-}	1,96	0,25	0,17	0,35	0,03
GaF_6^{3-}	1,93	0,24	0,04	0,27	0,02
InF_6^{3-}	1,86	0,17	~ 0,01	0,17	0,01
TlF_6^{3-}	1,78	0,15	~ 0,00	0,15	~ 0,01

zung beim Übergang vom AlF_6^{3-} zum 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. AlF_6^{3-} (1,96) < SiF_6^{2-} (2,77) < PF_6^- (3,82) < SF_6 (4,84) oder GaF_6^{3-} (1,93) < GeF_6^{2-} (2,53) < AsF_6^- (3,96) < 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 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 AlF_6^{3-} zum TlF_6^{3-} schrittweise größer werden.

Während sich bei den drei schwereren Verbindungen dieser Gang mit steigender Temperatur abzuzeichnen scheint, zeigt 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 SiF_6^{2-} , PF_6^- und 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 AlF_3 zeigt bei 298 K einen Amplitudenwert von 0,042 Å; beim dimeren Al_2F_6 liegen die Werte zwischen 0,042 Å (endständige Bindungen) und 0,053 (verbrückende Bindungen) [13], während er beim tetraedrischen 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 GaF_6^{3-} (0,055 Å) > GeF_6^{2-} (0,048 Å) > AsF_6^- (0,043 Å) > SeF_6 (0,040 Å) oder InF_6^{3-} (0,055 Å) > SnF_6^{2-} (0,047 Å) > 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 AlF_6^{3-} zum TlF_6^{3-} ständig an, in Übereinstimmung mit der ständigen Abnahme der f_α -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	<i>T</i> (K)	$u_{\text{X-F}}$	$u_{\text{F...F}}$ (kurz)	$u_{\text{F...F}}$ (lang)
AlF_6^{3-}	0	0,0550	0,072	0,063
	298	0,0604	0,088	0,071
	500	0,0704	0,108	0,084
GaF_6^{3-}	0	0,0495	0,076	0,063
	298	0,0551	0,097	0,071
	500	0,0649	0,120	0,084
InF_6^{3-}	0	0,0486	0,082	0,064
	298	0,0549	0,114	0,073
	500	0,0651	0,143	0,087
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. Reissfeld, *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).