

Mittlere Schwingungsamplituden, thermodynamische Funktionen und molekulare Polarisierbarkeiten von gemischten Phosphorhalogeniden des Typs PX_2Y

Von

G. Nagarajan und James R. Durig

Department of Chemistry, University of South Carolina, Columbia,
South Carolina, USA

und

Achim Müller

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen, Deutschland

(Eingegangen am 19. Januar 1967)

Es werden verschiedene molekulare Konstanten der Phosphorverbindungen PF_2Cl , PCl_2F , PF_2Br , PBr_2F , PCl_2Br und PBr_2Cl berechnet. Mit Hilfe der Methode von *Cyvin* werden mittlere Schwingungsamplituden für Zimmertemperatur ermittelt. Die mittleren Amplituden des P—F-, P—Cl- und P—Br-Abstandes nehmen mit zunehmender Gruppenelektro negativität der Halogenatome $\frac{1}{3} \sum X_i$ ab. Weiterhin werden thermodynamische Funktionen sowie molekulare Polarisierbarkeiten nach der Methode von *Lippincott* und *Stutman* berechnet.

Von den gemischten Phosphorhalogeniden des Typs PX_2Y sind bisher lediglich für das PCl_2F molekulare Konstanten aus schwingungsspektroskopischen Daten ermittelt worden¹. Weiterhin ist die Kenntnis physikalisch-chemischer Daten von diesen Molekülen ebenfalls gering². Raman-spektroskopische Untersuchungen sind im wesentlichen von *Delwarulle*

¹ Kraftkonstanten ^{1a}, ^b und thermodynamische Funktionen: ^{1a} *K. Venkateswarlu* und *K. V. Rajalaksmi*, *J. Sci. ind. Res. [Indien]* **21 b**, 349 (1962); ^{1b} *K. Venkateswarlu* und *S. Sundaram*, *J. chim. phys.* **54**, 202 (1957); die hier zugrunde gelegte Zuordnung ist jedoch nach unserer Ansicht nicht richtig (vgl. Tab. 1).

² Vgl. z. B. *Gmelins Handbuch d. anorg. Chemie: Die Verbindungen des Phosphors*; Weinheim 1965.

et al.^{3-6, 7} (z. T. nur an Mischungen der Verbindungen) und IR-spektroskopische Untersuchungen an gasförmigen Substanzen von *A. Müller, Niecke* und *Glemser*^{8, 9} durchgeführt worden.

I. Die Schwingungsspektren

Die Normalschwingungen von Verbindungen des vorliegenden Typs klassifizieren sich nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe C_s wie folgt.

$$\Gamma = 4 A' + 2 A''.$$

Die 6 Grundschnwingungen lassen sich weiterhin folgendermaßen bezeichnen (vgl. Tab. 1)

$$\begin{aligned} \nu_1(A) &= \nu_s(PX) \\ \nu_2(A) &= \nu(PY) \\ \nu_3(A) &= \delta(PX_2) \\ \nu_4(A) &= \delta_s(PX_2Y) \\ \nu_5(A'') &= \delta_{as}(PX_2) \\ \nu_6(A'') &= \delta_{as}(PX_2Y) \end{aligned}$$

Aus Tab. 1 sind die Grundschnwingungen, die der Rechnung zugrunde gelegt wurden, ersichtlich. Hierbei wurden soweit wie möglich Schwingungsfrequenzen, die an gasförmigen Substanzen ermittelt wurden, verwendet^{8, 9} (PF_2Cl , PCl_2F , PF_2Br , PBr_2F). Im Falle des PF_2Br liegen bisher lediglich

Tabelle 1. Grundschnwingungen (in cm^{-1}) von gemischten Phosphorhalogeniden des Typs PX_2Y

	$\nu_1(A')$	$\nu_2(A')$	$\nu_3(A')$	$\nu_4(A')$	$\nu_5(A'')$	$\nu_6(A'')$	Literatur
PF_2Cl	864	545	411	308	852	259	5, 8
PCl_2F	512	838	200	328	521	268	5, 9
PF_2Br	858	459	391	(~ 233)	849	(~ 212)	5, 9
PBr_2F	398	824	126	258	423	220	5, 9
PCl_2Br^*	480	400	230	166	510	149	2, 4, 6, 7
PBr_2Cl^*	380	480	123	197	400	153	2, 4, 6, 7

* Zuordnung in dieser Arbeit korrigiert.

³ *M. L. Delwaille*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **222**, 1391 (1946); **224**, 389 (1947); *M. L. Delwaille* und *F. François*, l. c. **223**, 796 (1946).

⁴ *M. L. Delwaille*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **224**, 389 (1947).

⁵ *F. François* und *M. L. Delwaille*, J. chim. phys. **46**, 87 (1949).

⁶ *M. L. Delwaille* und *M. Bridoux*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **248**, 1342 (1959).

⁷ Vgl. auch *O. Theimer*, Acta Phys. Austriaca **1**, 188 (1947).

⁸ *A. Müller*, *O. Glemser* und *E. Niecke*, Z. Naturforsch. **21b**, 732 (1966).

⁹ *A. Müller*, *E. Niecke* und *O. Glemser*, Z. anorg. allgem. Chem. **350**, 256 (1967).

IR-Messungen aus unserem Arbeitskreis vor⁹. Für PCl_2Br und PBr_2Cl haben wir auf Raman-Messungen von *Delwaille*⁴⁻⁶ zurückgegriffen. Die angegebenen Frequenzen dieser Moleküle wurden z. T. direkt gemessen oder abgeschätzt. Die im *Landolt—Börnstein*¹⁰ angegebene Zuordnung wurde z. T. abgeändert.

II. Mittlere Schwingungsamplituden

Die Schwingungsamplituden wurden nach *Cyvin*¹¹ durch Lösung von

$$\det | \sum G^{-1} - \Delta E | = 0$$

berechnet.

Die theoretischen Zusammenhänge für den Fall von 4atomigen Molekülen mit C_3 -Symmetrie sind von *Müller* und *Nagarajan*¹² beschrieben worden. Der Rechnung wurde eine diagonale Σ -Matrix zugrunde gelegt.

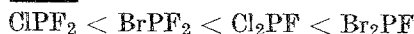
Weiterhin wurden, da lediglich im Falle des PFCl_2 Strukturdaten bekannt sind², für alle Moleküle näherungsweise Tetraederwinkel sowie folgende Bindungsabstände angenommen $\text{P—F} = 1,55 \text{ \AA}$, $\text{P—Cl} = 2,02 \text{ \AA}$, $\text{P—Br} = 2,12 \text{ \AA}$. Die hiermit berechneten mittleren Schwingungsamplituden sind aus Tab. 2 ersichtlich.

Tabelle 2. Mittlere Schwingungsamplituden von Phosphorhalogeniden des Typs PX_2Y (in Å) bei 298°K

	P—X	P—Y	X...X	X...Y
PF_2Cl	0,0441	0,0505	0,0675	0,0712
PCl_2F	0,0508	0,0451	0,0893	0,0735
PF_2Br	0,0449	0,0617	0,0683	0,0795
PBr_2F	0,0624	0,0453	0,0988	0,0821
PCl_2Br	0,0517	0,0621	0,0908	0,0941
PBr_2Cl	0,0632	0,0522	0,1013	0,0964

Vergleicht man die Werte für gebundene Atome, so zeigt sich folgende Gesetzmäßigkeit

$$\underline{u_{\text{P—F}}}:$$



$$\underline{u_{\text{P—Cl}}}:$$



¹⁰ *Landolt—Börnstein*, Atom- und Molekularphysik, I. Bd., 2. Teil, Molekeln I; Springer-Verlag, Berlin 1951.

¹¹ *S. J. Cyvin*, *Spectrochim. Acta* **15**, 828 (1959).

¹² *A. Müller* und *G. Nagarajan*, *Z. physik. Chem.* (im Druck).

$$\frac{u_{\text{P-Br}}}{\text{F}_2\text{PBr} < \text{Cl}_2\text{PBr} < \text{FPBr}_2 < \text{ClPBr}_2}$$

Man erkennt, daß die mittlere Schwingungsamplitude eines Phosphorhalogenabstandes, z. B. $u_{\text{P-Cl}}$, mit steigender Summe der Elektronegativitäten aller Halogenatome abnimmt. Die entsprechenden Durchschnittsfrequenzen^{8, 9} der zugehörigen Valenzschwingungen bzw. die entsprechenden Valenzkraftkonstanten zeigen, wie erwartet, den umgekehrten Gang. Der Grund für den Gang der Schwingungsamplituden bzw. der Valenzkraftkonstanten ist die Zunahme der P—Halogen-Bindekraft mit zunehmender Elektronegativitätssumme der Halogenatome.

Für die Schwingungsamplituden zwischen nicht gebundenen Atomen ergeben sich folgende Gesetzmäßigkeiten:

$$\begin{aligned} u_{\text{F}} \dots \text{F}: \text{BrPF}_2 &> \text{ClPF}_2 \\ u_{\text{Cl}} \dots \text{Cl}: \text{BrPCl}_2 &> \text{FPCl}_2 \\ u_{\text{Br}} \dots \text{Br}: \text{ClPBr}_2 &> \text{FPBr}_2 \\ u_{\text{F}} \dots \text{Cl}: \text{ClPFCl} &> \text{FPFCl} \\ u_{\text{F}} \dots \text{Br}: \text{BrPFBr} &> \text{ClPFBr} \\ u_{\text{Cl}} \dots \text{Br}: \text{BrPClBr} &> \text{ClPClBr} \end{aligned}$$

Dies ist ebenfalls ein plausibles Ergebnis, da durch Substitution eines leichteren Atoms durch ein schwereres die Grundschwingungsfrequenzen kleiner werden und damit die mittleren Amplituden größer.

III. Thermodynamische Funktionen

Weiterhin haben wir mit den in Tab. 1 aufgeführten Frequenzen und den eingangs erwähnten Strukturdaten thermodynamische Funktionen berechnet.

(Die hier für PF_2Cl angegebenen Daten sind den von uns früher berechneten⁸ vorzuziehen, da wir damals mit Frequenzen, die an flüssigem PF_2Cl gemessen worden sind, gerechnet haben.) Hierbei wurde ein Modell des starren Rotators und harmonischen Oszillators und die Symmetriezahl 1 angenommen. Alle Werte beziehen sich auf den idealen Gaszustand bei 1 Atmosphäre Druck. Den Rechnungen liegen die üblicherweise benutzten Formeln von *Pitzer*¹³ zugrunde. Die Zusammenstellung der Ergebnisse findet man in den Tab. 3—8.

Die hier angegebenen Daten sind für spätere experimentelle thermochemische Untersuchungen dieser Substanzen nützlich.

¹³ K. S. Pitzer, Quantum Chemistry, Prentice Hall, New York 1953.

Tabelle 3. Molwärme C_p^0 , reduzierte Enthalpie $(H_0 - H_0^0)/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G_0 - H_0^0)/T$, und Entropie S^0 von PF_2Cl für den idealen Gaszustand bei 1 Atmosphäre (in cal Grad⁻¹ Mol⁻¹)

T , (°K)	$(H_0 - H_0^0)/T$	$-(G_0 - H_0^0)/T$	S^0	C_p^0
200	9,671	56,076	65,747	12,741
273,16	10,769	59,264	70,033	14,563
298,16	11,111	60,217	71,328	15,078
300	11,132	60,236	71,418	15,099
400	12,328	63,658	75,986	16,608
500	13,280	66,505	79,785	17,548
600	14,047	69,003	83,050	18,156
700	14,674	71,242	85,916	18,562
800	15,175	73,214	88,389	18,843
900	15,598	75,047	90,645	19,043
1000	15,953	76,720	92,673	19,192
1100	16,250	78,231	94,481	19,304
1200	16,507	79,661	96,168	19,389
1300	16,732	80,984	97,716	19,458
1400	16,917	82,181	99,098	19,511
1500	17,106	83,438	100,544	19,558
1600	17,249	84,496	101,745	19,593
1700	17,393	85,552	102,945	19,626
1800	17,508	86,482	103,990	19,650
1900	17,633	87,511	105,144	19,673
2000	17,732	88,382	106,114	19,692

IV. Molekulare Polarisierbarkeiten

Molekulare Polarisierbarkeiten lassen sich experimentell mit Hilfe der bekannten Beziehung von *Lorentz—Lorenz* durch Ermittlung des Brechungsindex ermitteln. Zwischen dem Polarisierbarkeitstensor

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix}$$

und der hier theoretisch berechneten durchschnittlichen molekularen Polarisierbarkeit besteht folgender Zusammenhang

$$\alpha_M = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Hier sollen nach der Methode von *Lippincott* und *Stutman*¹⁴ die molekularen Polarisierbarkeiten von gemischten Phosphor(III)-Halogeniden berechnet werden.

Unter Annahme eines semiempirischen δ -Funktionenmodells lassen sich nach *Lippincott* und *Stutman*¹⁴ molekulare Polarisierbarkeiten mehr-

¹⁴ E. R. Lippincott und J. M. Stutman, J. phys. Chem. **68**, 2926 (1964).

atomiger Moleküle berechnen, die gut mit experimentell ermittelten übereinstimmen. Da in letzter Zeit verschiedentlich über die theoretischen Grundlagen in Zusammenhang mit entsprechenden Berechnungen an mehratomigen Molekülen berichtet worden ist^{15, 16}, sei hier bezüglich der Theorie auf diese Arbeiten^{15, 16} und die Originalarbeit¹⁴ verwiesen. Nagarajan¹⁶ hat entsprechende Rechnungen an 109 Molekülen durchgeführt.

Folgende Werte für die δ -Funktionsstärke, die atomaren Polarisierbarkeiten α in 10^{-25} cm³ und für c in atomaren Einheiten wurden verwendet

$$A_P = 0,63; A_F = 1,065; A_{Cl} = 0,753$$

$$A_{Br} = 0,633$$

$$\alpha_P = 23,67; \alpha_F = 4,9; \alpha_{Cl} = 13,88.$$

$$\alpha_{Br} = 19,41$$

$$c_P = 3,451; c_F = 5,635; c_{Cl} = 4,88$$

$$c_{Br} = 4,737$$

Aus Tab. 9 sind die Ergebnisse ersichtlich. Hier sind neben den molekularen Polarisierbarkeiten α_M die Anteile $\sum \alpha_{||p}$, $\sum \alpha_{||n}$ und $\sum 2\alpha_{\perp}$ aufgeführt. Es gilt hierbei

$$\alpha_M = 1/3 (\sum \alpha_{||p} + \sum 2\alpha_{\perp} + \sum \alpha_{||n}).$$

Für die Bindungspolarisierbarkeiten erhält man folgende Werte

$$P-F \quad 9,042 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$$P-Cl \quad 43,826 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$$P-Br \quad 58,924 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3.$$

Da von keinem der hier untersuchten Moleküle molekulare Polarisierbarkeiten bekannt sind, lassen sich keine Vergleiche mit den berechneten α_M -Werten ziehen. Unsere Ergebnisse können jedoch für spätere experimentelle Untersuchungen von Nutzen sein.

Tabelle 4. Molwärme C_p^0 , reduzierte Enthalpie $(H_0 - H_0^0)/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G_0 - H_0^0)/T$, und Entropie S^0 von PCl_2F für den idealen Gaszustand bei 1 Atmosphäre (in cal Grad⁻¹ Mol⁻¹)

T , (°K)	$(H_0 - H_0^0)/T$	$-(G_0 - H_0^0)/T$	S^0	C_p^0
200	10,370	57,892	68,262	13,943
273,16	11,586	61,317	72,903	15,710
298,16	11,949	62,341	74,290	16,156

Fortsetzung Seite 1551

¹⁵ G. Nagarajan, E. R. Lippincott und J. M. Stutman, J. physic. Chem. **69**, 2017 (1965); G. Nagarajan und A. Müller, Z. Naturforsch. **21b**, 612 (1966).

¹⁶ G. Nagarajan, Z. Naturforsch. **21a**, 238 (1966).

Tabelle 4 (Fortsetzung)

$T, (^{\circ}\text{K})$	$(H_0 - H_0^{\circ})/T$	$-(G_0 - H_0^{\circ})/T$	S°	C_p°
300	11,978	62,422	74,400	16,191
400	13,204	66,043	79,247	17,451
500	14,130	69,084	83,214	18,186
600	14,842	71,725	86,567	18,640
700	15,415	74,074	89,489	18,941
800	15,863	76,149	92,012	19,141
900	16,240	78,046	94,286	19,287
1000	16,538	79,730	96,268	19,389
1100	16,810	81,364	98,174	19,471
1200	17,042	82,862	99,904	19,534
1300	17,223	84,184	101,407	19,580
1400	17,381	85,359	102,740	19,619
1500	17,545	86,666	104,211	19,652
1600	17,687	87,862	105,549	19,679
1700	17,796	88,867	106,663	19,699
1800	17,906	89,953	107,859	19,717
1900	18,008	90,944	108,952	19,734
2000	18,095	91,884	109,979	19,747

Tabelle 5. Molwärme C_p° , reduzierte Enthalpie $(H_0 - H_0^{\circ})/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G_0 - H_0^{\circ})/T$, und Entropie S° von PF_2Br für den idealen Gaszustand bei 1 Atmosphäre (in $\text{cal Grad}^{-1} \text{Mol}^{-1}$)

$T, (^{\circ}\text{K})$	$(H_0 - H_0^{\circ})/T$	$-(G_0 - H_0^{\circ})/T$	S°	C_p°
200	10,212	59,513	69,725	13,418
273,16	11,306	62,863	74,169	15,078
298,16	11,639	63,869	75,508	15,518
300	11,669	63,940	75,609	15,567
400	12,819	67,464	80,283	16,907
500	13,728	70,424	84,152	17,759
600	14,444	72,984	87,428	18,305
700	15,029	75,258	90,287	18,676
800	15,501	77,308	92,809	18,930
900	15,901	79,178	95,079	19,116
1000	16,220	80,809	97,029	19,251
1100	16,499	82,379	98,878	19,352
1200	16,744	83,872	100,616	19,430
1300	16,955	85,226	102,181	19,493
1400	17,140	86,462	103,602	19,545
1500	17,305	87,702	105,007	19,586
1600	17,450	88,803	106,253	19,620
1700	17,563	89,792	107,355	19,645
1800	17,678	90,790	108,468	19,668
1900	17,785	91,744	109,529	19,690
2000	17,887	92,726	110,613	19,707

Tabelle 6. Molwärme C_p^0 , reduzierte Enthalpie $(H_0 - H_0^0)/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G_0 - H_0^0)/T$, und Entropie S^0 von PBr_2F für den idealen Gaszustand bei 1 Atmosphäre (in cal Grad $^{-1}$ Mol $^{-1}$)

T , (°K)	$(H_0 - H_0^0)/T$	$-(G_0 - H_0^0)/T$	S^0	C_p^0
200	11,341	62,982	74,323	15,131
273,16	12,569	66,718	79,287	16,588
298,16	12,930	67,853	80,783	16,950
300	12,948	67,920	80,868	16,968
400	14,092	71,810	85,902	17,970
500	14,929	75,052	89,981	18,548
600	15,566	77,827	93,393	18,908
700	16,055	80,248	96,303	19,138
800	16,445	82,384	98,829	19,297
900	16,776	84,395	101,171	19,412
1000	17,045	86,165	103,210	19,496
1100	17,263	87,724	104,987	19,557
1200	17,465	89,330	106,795	19,606
1300	17,625	90,696	108,321	19,643
1400	17,780	92,039	109,819	19,676
1500	17,897	93,245	111,142	19,697
1600	18,014	94,453	112,467	19,719
1700	18,106	95,384	113,490	19,736
1800	18,193	96,458	114,651	19,748
1900	18,283	97,480	115,763	19,762
2000	18,357	98,427	116,784	19,772

Tabelle 7. Molwärme C_p^0 , reduzierte Enthalpie $(H_0 - H_0^0)/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G_0 - H_0^0)/T$, und Entropie S^0 von PCl_2Br für den idealen Gaszustand bei 1 Atmosphäre (in cal Grad $^{-1}$ Mol $^{-1}$)

T , (°K)	$(H_0 - H_0^0)/T$	$-(G_0 - H_0^0)/T$	S^0	C_p^0
200	11,621	62,325	73,946	15,670
273,16	12,929	66,161	79,090	17,172
298,16	13,298	67,295	80,593	17,525
300	13,315	67,362	80,677	17,542
400	14,494	71,358	85,852	18,440
500	15,341	74,704	90,045	18,915
600	15,962	77,553	93,515	19,192
700	16,435	80,056	96,491	19,363
800	16,811	82,277	99,088	19,479
900	17,107	84,280	101,387	19,557
1000	17,363	86,128	103,491	19,617
1100	17,568	87,788	105,356	19,659
1200	17,734	89,241	106,975	19,691
1300	17,903	90,762	108,665	19,720
1400	18,032	92,099	110,131	19,740
1500	18,145	93,352	111,497	19,756

Tabelle 7 (Fortsetzung)

$T, (^{\circ}\text{K})$	$(H_0 - H_0^{\circ})/T$	$-(G_0 - H_0^{\circ})/T$	S°	C_p°
1600	18,241	94,497	112,738	19,769
1700	18,329	95,562	113,891	19,780
1800	18,418	96,704	115,122	19,790
1900	18,489	97,680	116,169	19,798
2000	18,534	98,426	116,960	19,803

Tabelle 8. Molwärme C_p° , reduzierte Enthalpie $(H_0 - H_0^{\circ})/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G_0 - H_0^{\circ})/T$ und Entropie S° von PBr_2Cl für den idealen Gaszustand bei 1 Atmosphäre (in $\text{cal Grad}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$)

$T, (^{\circ}\text{K})$	$(H_0 - H_0^{\circ})/T$	$-(G_0 - H_0^{\circ})/T$	S°	C_p°
200	12,119	64,315	76,434	16,238
273,16	13,412	68,255	81,667	17,588
298,16	13,785	69,486	83,271	17,897
300	13,808	69,565	83,373	17,918
400	14,940	73,705	88,645	18,683
500	15,740	77,143	92,883	19,086
600	16,318	80,074	96,392	19,314
700	16,755	82,609	99,364	19,456
800	17,111	84,932	102,043	19,552
900	17,366	86,852	104,218	19,614
1000	17,595	88,703	106,298	19,662
1100	17,787	90,409	108,196	19,698
1200	17,940	91,920	109,860	19,724
1300	18,085	93,354	111,439	19,747
1400	18,206	94,714	112,920	19,764
1500	18,312	95,975	114,287	19,778
1600	18,401	97,166	115,567	19,788
1700	18,481	98,341	116,822	19,796
1800	18,562	99,391	117,953	19,805
1900	18,625	100,395	119,020	19,812
2000	18,680	101,319	119,999	19,816

Tabelle 9. Molekulare Polarisierbarkeit α_M von gemischten Phosphor(III)-Halogeniden, in 10^{-25} cm^3

	$\Sigma \alpha_{\parallel p}$	$\Sigma \alpha_{\parallel n}$	$\Sigma_2 \alpha_{\perp}$	α_M
PF_2Cl	61,910	29,765	51,016	47,564
PCl_2F	96,695	37,462	67,580	67,246
PF_2Br	77,008	34,505	56,049	55,854
PBr_2F	126,890	46,942	80,986	84,939
PCl_2Br	146,576	49,899	100,443	98,973
PBr_2Cl	161,674	54,639	110,069	108,794

Die hier durchgeführte Arbeit wurde von der „National Aeronautics and Space Administration“ unterstützt. Einer der Autoren (A. M.) dankt Herrn Professor Dr. O. Glemser für stete Förderung.