

**Quantenmechanische Untersuchungen von Atom-, Bindungs-
und Molekülpolarisierbarkeiten, spektroskopische
Untersuchungen der Schwingungskonstanten und statistische
Thermodynamik: Perchloryl- und Perbromylfluorid**

Von

G. Nagarajan und M. J. Redmon

Aus dem Department of Physics and Astronomy, Valdosta State College,
Valdosta (Georgia), USA

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 23. August 1971)

*Quantum Mechanical Studies of Atomic, Bond, and Molecular
Polarizabilities, Spectroscopic Studies of Vibrational Constants,
and Statistical Thermodynamics: Perchloryl and Perbromyl
Fluorides*

Perchloryl and perbromyl fluorides possessing a three-fold symmetry have been briefly analyzed for the infrared absorption and Raman spectra, molecular structural studies, and other spectroscopic investigations. Among the various quantum mechanical models, the delta-function potential model based on the variational method and delta-function electronic wave functions has been employed here to evaluate the atomic polarizabilities, the contributions by the bonding and nonbonding electrons to the bond parallel component of the polarizability, the bond perpendicular component of the polarizability, and the mean molecular polarizability for these two molecules. On the basis of group theoretical considerations, the potential energy constants have been evaluated by employing a six-constant valence force field. The root-mean-square amplitudes for both bonded and nonbonded atom pairs have been computed at the temperatures 298 °K and 500 °K from the developed force field. On the basis of a rigid rotator and harmonic oscillator model, enthalpy function, free energy function, entropy, and heat capacity have also been computed for the temperatures from 200 °K to 2000 °K for these two molecules. The results have been discussed in relation to the nature of the two characteristic bonds involved in both the molecular systems.

Perchloryl- und Perbromylfluorid haben dreizählige Symmetrie. Ihre IR- und Ramanspektren sowie die Ergebnisse von Untersuchungen der Molekülstruktur und andere spektroskopische Untersuchungen werden kurz besprochen. Aus den verschie-

denen quantenmechanischen Modellen wird das Deltafunktion-Potentialmodell, das aus der Variationsmethode und den Delta-funktions-Elektronenwellenfunktionen beruht, ausgewählt, um die Atompolarisierbarkeiten, die zur Bindungsachse parallelen und auf sie senkrecht stehenden Beiträge der bindenden und der nichtbindenden Elektronen zur Polarisierbarkeit und die mittlere molekulare Polarisierbarkeit der beiden Moleküle zu berechnen. Mit Hilfe gruppentheoretischer Überlegungen werden die Konstanten der potentiellen Energie berechnet. Hierzu wird ein Bindungskraftfeld mit sechs Konstanten angenommen. Für das erhaltene Kraftfeld werden für 298 und 500 °K die Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate der gebundenen und der nichtgebundenen Atompaaire berechnet. Unter der Annahme des Modells eines starren Rotators und harmonischen Oszillators werden für den Temperaturbereich 200 bis 2000 °K die Enthalpiefunktion, die freie Energiefunktion, die Entropie und die Molwärme der beiden Moleküle berechnet. Die Ergebnisse werden hinsichtlich der Natur der beiden in den Molekülen vorliegenden charakteristischen Bindungen besprochen.

Einleitung

Die interessantesten Verbindungen unter den verschiedenen Oxyhalogeniden, die Perchloryl- und die Perbromylhalogenide, besitzen 32 Valenzelektronen. Sie zeigen viele ungewöhnliche Eigenschaften, vor allem die Coriolis-Wechselwirkungen mit verschiedenen Bandenformen entarteter Banden derselben Species.

Die Herstellung und die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Perchlorylfluorids wurden zuerst von *Engelbrecht* und *Atzwanger*¹ beschrieben. *Lide* und *Mann*² untersuchten das IR-Absorptionsspektrum des gasförmigen Perchlorylfluorids eingehend und ordneten die Grundschnwingungen zu. Sie nahmen dabei eine dreizählige Symmetrie an; gleichzeitig untersuchten *Madden* und *Benedict*³ das hochaufgelöste IR-Absorptionsspektrum des Perchlorylfluorids. Das Raman-Spektrum dieser Verbindung wurde zuerst im flüssigen Zustand untersucht, und zwar von *Powell* und *Lippincott*⁴, die für eine dreizählige Symmetrie alle Grundschnwingungen zuordneten.

Die Herstellung und die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Perbromylfluorids wurden von *Appleman* und *Studier*⁵ beschrieben. *Claassen* und *Appleman*⁶ untersuchten vor kurzem die Raman- und IR-Absorptionsspektren des gasförmigen Perchlorylfluorids und trafen eine neuerliche Zuordnung aller Grundschnwingungen für eine C_{3v} -Symmetrie. Aus den hochaufgelösten Spektren des Perchlorylfluorids ermittelten *Lide* und *Mann*² folgende Werte der Molekülstruktur: Chlor—Sauerstoff-Abstand 1,39 Å, Chlor—Fluor-Abstand 1,55 Å, Bindungswinkel Sauerstoff—Chlor—Sauerstoff 110°. Die Werte für Perbromylfluorid wurden bisher weder experimentell bestimmt noch theoretisch berechnet.

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende, von verwandten Molekülen stammende Werte angenommen: Brom—Sauerstoff-Abstand 1,78 Å, Brom—Fluor-Abstand 1,76 Å, Bindungswinkel Sauerstoff—

Brom—Sauerstoff 109°28'. Mit diesen, aus neuerer Zeit stammenden Schwingungs- und Strukturdaten sollten die Atom-, Bindungs- und Molekölpolarisierbarkeiten berechnet werden. Wir verwendeten dazu das Deltafunktion-Potentialmodell und die Deltafunktion-Elektronenwellenfunktionen. Die Konstanten der potentiellen Energie und die Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate wurden durch Anwendung gruppentheoretischer Methoden ermittelt. Für die Rechnungen der statistischen Thermodynamik verwendeten wir das Modell eines starren Rotators und harmonischen Oszillators. Unsere Untersuchung soll in Zukunft bei folgenden Problemen von Nutzen sein: a) der Überprüfung der Verwendbarkeit des Deltafunktion-Potentialmodells für andere einfache und auch kompliziertere Systeme, b) der Deutung experimentell ermittelter Brechungsindices und Molrefraktionen, c) der Ermittlung der Normalschwingungen verwandter Molekülsysteme mit ähnlichen Bindungsverhältnissen und e) der Deutung experimentell erhaltener Werte der Entropie und der Molwärmen für den idealen Gaszustand und eine Atmosphäre Druck.

Atom-, Bindungs- und Molekölpolarisierbarkeiten

In den vergangenen Jahren wurden die Polarisierbarkeiten zahlreicher Atome, Ionen und einfacher Moleküle berechnet. Die Autoren verwendeten dabei verschiedene quantenmechanische Modelle, um zu sehen, wieweit die Polarisierbarkeit geeignet ist, ein Kriterium für die Verwendbarkeit der angenommenen Wellenfunktionen abzugeben. Das auf der Variationsmethode und den Deltafunktion-Elektronenwellenfunktionen basierende Deltafunktion-Potentialmodell ist das neueste der bisher entwickelten quantenmechanischen Modelle. Die erste Anwendung des Deltafunktion-Potentialmodells, und zwar zur Untersuchung von Eigenschaften chemischer Bindungen, erfolgte durch *Rüdenberg* und seine Mitarb.^{8, 9}. Später verwendete *Frost*¹⁰ ein Deltafunktion-Potentialmodell der chemischen Bindung zur Berechnung der Energien wasserstoffartiger Atome und zweiatomiger Systeme und zur Berechnung der Energien konjugierter Kohlenwasserstoffe, wobei er eine Verzweigungsbedingung einführte¹¹. Dann zeigte *Lippincott*¹² an einem halbempirischen Deltafunktion-Potentialmodell, daß der Deltafunktionsabstand a kleiner als der Kernabstand R wird, wenn die Bindung gedehnt, größer als R , wenn die Bindung verkürzt wird, und gleich R ist, wenn die Bindung weder gedehnt noch verkürzt wird (Gleichgewichtszustand). Auf Grund dieses halbempirischen Deltafunktion-Potentialmodells konnten *Lippincott* und *Dayhoff*¹³ die Dissoziationsenergien, die Schwingungsfrequenzen, die Anharmonizitäten und die Gleichgewichts-Kernabstände der Bindungen verschiedener zweiatomiger Moleküle und verschiedener Bindungen in mehratomigen Systemen

vorhersagen. Ihre berechneten Werte stimmten mit den zur Verfügung stehenden experimentell erhaltenen Ergebnissen gut überein. Vor kurzem verwendeten *Lippincott* und *Stutman*¹⁴ dasselbe halbempirische Deltafunktion-Potentialmodell zur Berechnung der Bindungs- und Molekölpolarisierbarkeiten verschiedener zwei- und mehratomiger Moleküle. Wir bedienen uns hier derselben Methode, nur behandeln wir die Chlor- und die Bromatome, als ob sie an einer Bindung in einem mehratomigen System beteiligt wären, da die Polarisierbarkeit längs der Bindungen vom Chlor zum Sauerstoff und zum Fluor im Falle des Perchlorylfluorids bzw. längs der Bindungen vom Brom zum Sauerstoff und zum Fluor im Falle des Perbromylfluorids, stärker verteilt ist.

In jedem mehratomigen System hat man zwei Arten von Deltafunktionsstärken zu betrachten. Die Deltafunktionsstärke eines Atoms, das nur an ein anderes Atom gebunden ist, unterscheidet sich von der desselben Atoms, wenn es an zwei oder mehrere Atome gebunden ist. Dieser Unterschied ist eine Folge der verschiedenen Elektronenverteilungen. So unterscheidet sich z. B. die Deltafunktionsstärke des Schwefelatoms in SO von der in den Molekülen SO₂ und SO₃, wohingegen die Deltafunktionsstärke des Sauerstoffatoms in allen drei Molekülen gleich ist. Die Deltafunktionsstärke eines Atoms in einem zweiatomigen Molekül oder eines an einer Bindung in einem mehratomigen Molekül beteiligten Atoms ist nach früheren Untersuchungen¹³ durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\begin{aligned}
 A &= [x/(2,6 n - 1,7 p - 0,8 D + 3,0 F)]^{1/2} \\
 A^* &= A [(n - 3)/(n - 1)]^{1/2}.
 \end{aligned}$$

x ist die Elektronegativität nach *Pauling*¹⁵; *n* die Hauptquantenzahl; *p* ist 1, wenn das Atom in der Valenzschale p-Elektronen besitzt, und 0, wenn dies nicht der Fall ist; *D* ist die Gesamtanzahl der abgeschlossenen p- und d-Schalen des Atoms, *F* die der abgeschlossenen f-Schalen; *A* die Deltafunktionsstärke des Atoms in einem zweiatomigen Molekül, *A** die Deltafunktionsstärke des Atoms, wenn es an einer Bindung in einem mehratomigen Molekül beteiligt ist. Die so berechneten Werte *A*_s' der Deltafunktionsstärken der Sauerstoff-, Fluor-, Chlor- und Bromatome des Perchloryl- und Perbromylfluorids betragen 1,00, 1,065, 0,715 bzw. 0,612 atomare Einheiten.

Für ein *n*-Elektronenproblem nimmt man an, daß die potentielle Energie die Summe der einzelnen Deltafunktionspotentiale ist, die für ein zweiatomiges System durch folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$V = -[A_1 g \delta(x - \frac{1}{2} a) + A_2 g \delta(x + \frac{1}{2} a)].$$

x ist die Bewegungskordinate in Richtung der Bindungsachse; *a* der Deltafunktionsabstand; *A*₁ und *A*₂ die Deltafunktionsstärken oder die reduzierten Elektronegativitäten der Kerne 1 bzw. 2; *g* die Deltafunktionsstärke (der Wert für das Wasserstoffatom) und $\delta(x)$ eine Deltafunktion mit folgenden Eigenschaften:

$$\begin{aligned} \delta(x) &= 0 \text{ für } x \neq 0 \\ \delta(x) &= \infty \text{ für } x = 0 \\ \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx &= 1. \end{aligned}$$

Das Potential ist also überall Null außer in den Deltafunktionslagen, d. h. $x = a/2$ und $x = -a/2$. Die aus den Energien E_i der separierten Atome erhältliche Deltafunktionsstärke wird als $A = (-2 E_i)^{1/2}$ definiert.

Für ein Molekülproblem liefert die Lösung der *Schrödingergleichung* zwei verschiedene Wellenfunktionen für die chemische Bindung. Wendet man hierauf die von *Frost*¹¹ angegebene Verzweigungsbedingung der Deltafunktion an, so erhält man für den homonuklearen Fall den Ausdruck:

$$c_i = A g [1 \pm e^{-c_i a}].$$

Das positive Vorzeichen gilt für die Anziehung, das negative Vorzeichen für die Abstoßung. Vereint man die obenstehende Gleichung mit $A = (-2 E_i)^{1/2}$, so erhält man:

$$\lim_{a \rightarrow \infty} c_i = A g = (2 E_i)^{1/2}.$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich ein Wert c , den man gewöhnlich mit c_R bezeichnet, der alle Elektronen des Systems berücksichtigt. Dann gilt:

$$c_R = A(nN)^{1/2}$$

für den homonuklearen Fall und

$$c_{R_{12}} = (c_{R_1} c_{R_2})^{1/2} = n_1 n_2 N_1 N_2 (A_1 A_2)^{1/2}$$

für den heteronuklearen Fall.

A ist die Einelektronen-Deltafunktionsstärke des Atoms; n die Hauptquantenzahl der Valenzschale und N die Anzahl der zu der Bindung beitragenden Elektronen oder das Doppelte der Gruppennummer im Periodensystem.

Der so berechnete Parameter „ c “ beträgt für die Sauerstoff-, Fluor-, Chlor- und Bromatome des Perchloryl- und des Perbromylfluorids 4,899, 5,635, 4,634 bzw. 4,58.

Die Komponente α_{xx} der Polarisierbarkeit läßt sich nach der von *Hylleraas*¹⁷ und *Hasse*¹⁸ eingeführten Variationsmethode¹⁶ wie folgt darstellen:

$$\alpha_{xx} = \frac{4 n A}{a_0} [\langle (x_i - \langle x \rangle)^2 \rangle - (n-1) \langle (x_i - \langle x \rangle) (x_2 - \langle x \rangle) \rangle]^2.$$

x_1 ist die Koordinate einer beliebigen der n Äquivalenzklassen der Elektronen, die in die erste Äquivalenzklasse fällt; $\langle x \rangle$ die mittlere Koordinate eines dieser Elektronen; a_0 der erste *Bohrsche* Radius des Wasserstoffatoms. Für symmetrisch angeordnete Deltafunktionenpotentiale ist keine Korrelation der Elektronen erlaubt und die Bindungselektronen werden als vollständig äquivalent betrachtet. Die obenstehende Gleichung vereinfacht sich dann zu

$$\alpha_{xx} = \frac{4A}{a_0} \sum (\langle x_i \rangle)^2.$$

Nimmt man an, daß das Atom völlig isotrop ist, so gilt

$$\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle = \langle r^2 \rangle / 3.$$

Befindet sich die Deltafunktion am Kern und ist die Wellenfunktion normalisiert, so gilt

$$\langle r^2 \rangle = 3/A^2 \text{ und daher } \langle x^2 \rangle = 1/A^2.$$

Die Lösung der *Hamilton*-Beziehung für negative Werte von E gibt $A = (-2E)^{1/2}$. Schließlich ergibt sich die Polarisierbarkeit längs der x -Achse eines Atoms zu

$$\alpha_{xx} = 4/a_0^3 A^3.$$

Auf Grund dieser theoretischen Überlegungen haben wir die Atom- polarisierbarkeiten der Sauerstoff-, Fluor-, Chlor- und Bromatome in Perchloryl- und Perbromylfluorid berechnet. Sie betragen in 10^{-25} cm^3 : 5,92, 4,90, 16,26 bzw. 25,93.

Die Parallelkomponente der Polarisierbarkeit stammt aus zwei Quellen, nämlich von den Elektronen im Bindungsbereich und von den bindungsfernen Elektronen.

Den Beitrag der Elektronen im Bindungsbereich berechnet man mit Hilfe einer Linearkombination der atomaren Deltafunktionswellenfunktionen, die die beiden an der Bindung beteiligten Kerne beschreiben. Das heißt, man berechnet den Erwartungswert der Elektronenlage $\langle x^2 \rangle$ längs der Bindung und aus dieser die Parallelkomponente der Polarisierbarkeit $\alpha_{\parallel b}$ nach der Formel

$$\alpha_{\parallel b} = \frac{4nA_{12}}{a_0} (\langle x^2 \rangle)^2.$$

n ist die Bindungsordnung, A_{12} die Wurzel des mittleren Quadrats der Deltafunktionsstärke der beiden an der Bindung beteiligten Kerne; $\langle x^2 \rangle$ ist das mittlere Quadrat der Lage der Bindungselektronen und wird durch folgenden Ausdruck bestimmt:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{R^2}{4} + \frac{1}{2(c_{R12})^2}.$$

R ist der Kernabstand in der Gleichgewichtskonfiguration und soll hier gleich a , dem Deltafunktionsabstand, sein.

Für heteronukleare Bindungen muß man eine Korrektur für die Polarität einführen, um den, wie anzunehmen ist, tatsächlich vorhandenen ionischen Charakter wiederzugeben. Nach dieser Korrektur erhält man die zur Bindung parallele Komponente der Polarisierbarkeit in folgender Form:

$$\alpha_{\parallel p} = \sigma \alpha_{\parallel b}$$

mit $\sigma = e^{-(1/4)(x_1 - x_2)^2}$. x_1 und x_2 sind die Elektronegativitäten nach *Pauling*¹⁵ der Atome 1 und 2.

Auf diese Weise berechneten wir folgende Werte:

Perchlorylfluorid:

Cl—O-Bindung $\alpha_{\parallel b} = 15,3014 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\alpha_{\parallel p} = 14,4104 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$,
Cl—F-Bindung $\alpha_{\parallel b} = 24,2327 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\alpha_{\parallel p} = 18,8724 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$;

Perbromylfluorid:

Br—O-Bindung $\alpha_{\parallel b} = 37,7013 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\alpha_{\parallel p} = 33,4380 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$,
Br—F-Bindung $\alpha_{\parallel b} = 37,1217 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ und $\alpha_{\parallel p} = 25,8989 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$.

Den Beitrag der bindungsfernen Elektronen zu der zur Bindung parallelen Komponente der Polarisierbarkeit $\Sigma \alpha_{\parallel bj}$ erhält man für die verbleibenden, an der Bindung nicht beteiligten Valenzelektronen aus dem analytischen Ausdruck:

$$\Sigma \alpha_{\parallel n} = \Sigma f_i \alpha_i.$$

f_i ist der Bruchteil der an der Bindung nicht beteiligten Valenzelektronen des i -ten Atoms; α_i die aus der Deltafunktionsstärke A_i erhaltene atomare Polarisierbarkeit des i -ten Atoms.

Wir berechneten folgende Beiträge der bindungsfernen Elektronen:

$$\text{Perchlorylfluorid } \Sigma \alpha_{\parallel n} = 29,9771 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$$

und

$$\text{Perbromylfluorid } \Sigma \alpha_{\parallel n} = 38,2657 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3.$$

Gemäß eines halbempirischen Deltafunktion-Potentialmodells ist die auf die Bindung senkrecht stehende Komponente der Polarisierbarkeit eines zweiatomigen Moleküls einfach die Summe der beiden Atom-polarisierbarkeiten. Nimmt man an, daß die Elektronenwolke die in Abb. 1 gezeigte Form hat, wenn man sie von einem Punkt auf einer zu der Bindung normalen, durch den Kern gehenden Gerade aus betrachtet, so ist die atomare Polarisierbarkeit annähernd gleich der des freien

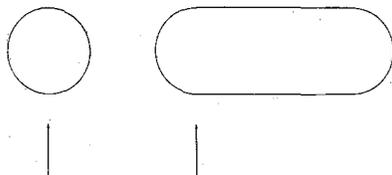


Abb. 1. Angenommene Beziehung zwischen der Atompolarisierbarkeit und der zur Bindung senkrecht stehenden Komponente der Polarisierbarkeit

Atoms; der zur Bindung senkrecht stehende Anteil der Polarisierbarkeit läßt sich folgendermaßen schreiben:

$$\alpha_{\perp} = 2 \alpha_A \text{ im Falle eines unpolaren Moleküls } A_2$$

und

$$\alpha_{\perp} = \alpha_A + \alpha_B \text{ im Falle eines polaren Moleküls } AB.$$

α_A und α_B sind die Atompolarisierbarkeiten der Atome A bzw. B .

Ist das Atom A weniger elektronegativer als das Atom B (Abb. 2), so werden die atomaren Beiträge mit dem Quadrat ihrer jeweiligen Elektro-

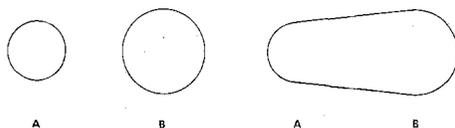


Abb. 2. Polarisierbarkeitsellipsoid einer polaren Bindung

negativität gewichtet. Die Vertikalkomponente der Polarisierbarkeit ist dann:

$$\alpha_{\perp} = 2 (x_A^2 \alpha_A + x_B^2 \alpha_B) / (x_A^2 + x_B^2).$$

Wie man sieht, leistet also das Atom, in dessen Nachbarschaft sich die größere Ladungswolke befindet, den größeren Beitrag zu der auf die Bindung senkrecht stehende Komponente. Erweitert man diese Vorgangsweise auf mehratomige Moleküle, so ergibt sich folgender analytischer Ausdruck für die Summe aller Vertikalkomponenten:

$$\sum 2 \alpha_{\perp i} = n_{df} (\sum x_i^2 \alpha_i / \sum x_i^2).$$

n_{df} ist die Anzahl der verbleibenden Freiheitsgrade der atomaren Polarisierbarkeit. Diese erhält man direkt aus der Symmetriebetrachtung des Moleküls, wenn man annimmt, daß jedes isolierte Atom drei Freiheitsgrade der Polarisierbarkeit besitzt, und daß durch jede zwischen zwei

Atomen geknüpft. Bindung zwei Freiheitsgrade verlorengehen, außer wenn von einem Atom zwei Bindungen mit linearer Konfiguration ausgebildet werden (z. B. vom Kohlenstoffatom im Kohlendioxid). In diesem Fall gehen nur drei Freiheitsgrade der atomaren Polarisierbarkeit verloren. Bildet ein Atom drei Bindungen mit planarer Konfiguration aus (Schwefel in Schwefeltrioxid), so gehen nur fünf Freiheitsgrade ver-

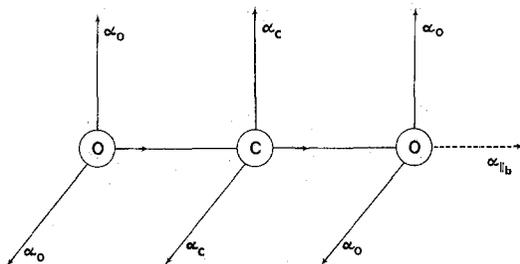


Abb. 3. Verbleibende Freiheitsgrade der Atompolarisierbarkeiten in Kohlendioxid

loren. Die Anzahl der verbleibenden Freiheitsgrade n_{fr} des Kohlendioxids ist also sechs (Abb. 3), die des Schwefeldioxids fünf (Abb. 4), die des Schwefeltrioxids sieben (Abb. 5) und die der Moleküle vom Typ

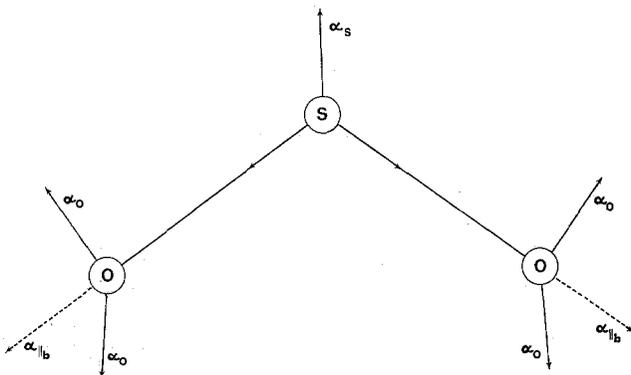


Abb. 4. Verbleibende Freiheitsgrade der Atompolarisierbarkeiten in Schwefeldioxid

XY_3Z , die dem Perchloryl- und dem Perbromylfluorid entsprechen (Abb. 6), sieben. Auf Grund dieser Überlegungen berechneten wir die Summe aller Vertikalkomponenten $\sum 2 \alpha_{\perp i}$ des Perchlorylfluorids zu

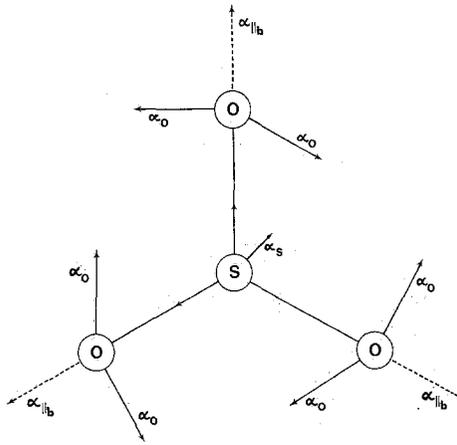


Abb. 5. Verbleibende Freiheitsgrade der Atompolarisierbarkeiten in Schwefeltrioxid

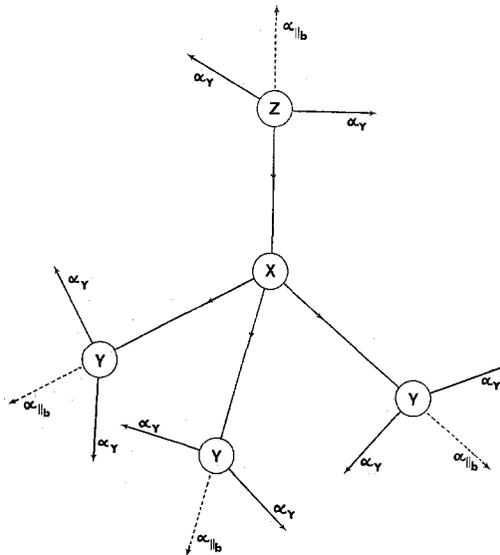


Abb. 6. Verbleibende Freiheitsgrade der Atompolarisierbarkeiten in einem Molekül des Typs XY_3Z

$47,9174 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^{-3}$, die des Perbromylfluorids zu $57,7503 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Für die Elektronegativitäten verwendeten wir die Werte von *Pauling*¹⁵.

Der analytische Ausdruck für die durchschnittliche oder mittlere molekulare Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}_M$ eines mehratomigen Moleküls ist:

$$\bar{\alpha}_M = \frac{1}{3} [\sum \sigma \alpha_{\parallel b_i} + \sum f_i \alpha_i + n_{fr} (\sum x_i^2 \alpha_i / \sum x_i^2)]$$

$$\bar{\alpha}_M = \frac{1}{3} [\sum \alpha_{\parallel p_i} + \sum \alpha_{\parallel n} + \sum 2 \alpha_{\perp i}].$$

Aus den oben berechneten Werten für die zur Bindung parallelen Beiträge, für die Beiträge der bindungsfernen Elektronen und für die Vertikalkomponenten ergab sich die mittlere Molekülpolarisierbarkeit $\bar{\alpha}_M$ des Perchlorylfluorids zu $46,6660 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, die des Perbromylfluorids zu $74,0763 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Betrachtet man diese Ergebnisse, so sieht man, daß die zu der Bindung parallelen Komponenten der Polarisierbarkeit der Elektronen im Bindungsbereich den kleinsten Beitrag liefern. Da die Anzahl der bindungsfernen Elektronen größer ist als die der Elektronen im Bindungsbereich, ist auch ihr Beitrag größer. Der größte Beitrag stammt jedoch von den Vertikalkomponenten, da die Atompolarisierbarkeit und das Quadrat der Elektronegativität jedes Atoms in die Rechnung eingeht. Die Summe aller zur Bindung parallelen Komponenten $\sum \alpha_{\parallel b_i}$ beträgt beim Perchlorylfluorid (ohne Korrektur für die Polarität) $70,1369 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$, mit Korrektur $\sum \alpha_{\parallel p_i}$ $62,1036 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Die entsprechenden Werte für Perbromylfluorid sind $150,2256 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ bzw. $126,2129 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Die durchschnittlichen molekularen Polarisierbarkeiten der beiden Moleküle betragen ohne Korrektur für die Polarität $49,3438 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$ bzw. $82,0805 \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$. Es macht sich also in beiden molekularen Systemen ein stärkerer Einfluß der Polarität bemerkbar. Dieser Einfluß ist im Perbromylfluorid noch viel größer als im Perchlorylfluorid. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei den bindungsfernen Elektronen.

*Denbigh*¹⁹ und *Vickery* und *Denbigh*²⁰ ermittelten experimentelle Werte sowohl der zur Bindung parallelen als auch der auf diese senkrecht stehenden Komponenten. Sie fanden eine qualitative Übereinstimmung der Vertikalkomponenten mit der Summe der jeweiligen aus dem Deltafunktion-Potentialmodell berechneten atomaren Polarisierbarkeiten. So erhält man z. B. aus den experimentell ermittelten Werten für die Vertikalkomponenten^{19, 20} folgende atomare Polarisierbarkeiten (in 10^{-25} cm^3): Sauerstoff 5,94, Stickstoff 7,24, Kohlenstoff 10,22. Das Deltafunktion-Potentialmodell führt zu den Werten: Sauerstoff 5,92, Stickstoff 7,43 und Kohlenstoff 9,78. Die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den berechneten atomaren Polarisierbarkeiten läßt auch die berechneten molekularen Polarisierbarkeiten verlässlich erscheinen, da sich diese aus den Bindungspolarisierbarkeiten zusammensetzen, die sich ihrerseits wieder aus den Atompolarisierbarkeiten zusammensetzen. Das Deltafunktion-Potentialmodell vermag also

explizite Ausdrücke für die Parallel- und Vertikalkomponenten, die Beiträge der bindungsfernen Elektronen und die durchschnittlichen Molekulpolarisierbarkeiten zu liefern. All dies stimmt mit den Untersuchungen von *Denbigh*¹⁹ überein, wonach die Molrefraktion eines Moleküls die Summe aller Bindungsrefraktionen in diesem Molekül ist. Ebenso wird hier die Molekulpolarisierbarkeit als Summe der Bindungspolarisierbarkeiten angesehen. Die Beiträge der Elektronen im Bindungsbereich und die der bindungsfernen Elektronen sind klar beschreibbar. Die zur Bindung senkrecht stehende Komponente ist eine Linearkombination der Atompolarisierbarkeiten und hängt nicht vom Kernabstand ab. Die zur Bindung parallelen Komponenten lassen sich einfach von einem Molekülsystem auf ein anderes übertragen, ohne Rücksicht auf die verschiedene Molekülkonfiguration in den beiden Molekülen, wenn nur der Kernabstand in beiden Systemen nahezu gleich ist. Aus dieser Untersuchung geht also eindeutig hervor, daß das Deltafunktion-Potentialmodell sehr gut geeignet ist, Atom-, Bindungs- und Molekulpolarisierbarkeiten beliebiger Molekülsysteme im elektronischen Grundzustand vorherzusagen.

Konstanten der potentiellen Energie

Moleküle vom Typ XY_3Z mit dreizähliger Symmetrie, die der Symmetriepunktgruppe C_{3v} zuzuordnen sind, besitzen, wie man durch Anwendung der für diesen Fall geltenden Symmetrieüberlegungen und Auswahlregeln²¹ erkennt, neun Schwingungsfreiheitsgrade, die aber nur sechs Grundschwingungen hervorrufen, die sich folgendermaßen auf die verschiedenen irreduziblen Darstellungen verteilen:

$$3 A_1 (R, p; I, \parallel) + 3 E (R, dp; I, \perp).$$

R, I, p, dp, \parallel und \perp bedeuten: Raman-aktiv, IR-aktiv, polarisiert, depolarisiert, parallel bzw. vertikal. Die Frequenzen ν_1, ν_2, ν_3 entsprechen der $X-Z$ -Streckschwingung, der symmetrischen $X-Y$ -Streckschwingung und der symmetrischen $Y-\widehat{X}-Y$ -Knickschwingung der Symmetrierrasse A_1 . Die Frequenzen ν_4, ν_5 und ν_6 entsprechen der asymmetrischen $X-Y$ -Streckschwingung, der asymmetrischen $Y-\widehat{X}-Y$ -Knickschwingung und der asymmetrischen $Y-\widehat{X}-Z$ -Knickschwingung der Symmetrierrasse E . Eine schematische Darstellung der Normalschwingungen der hier behandelten Moleküle hat schon *Herzberg*²¹ gegeben. Die an Perchloryl- und Perbromylfluorid beobachteten Grundschwingungen in cm^{-1} sind in Tab. 1 zusammengestellt. Zur Beschreibung der neun Schwingungsfreiheitsgrade haben wir zehn interne Koordinaten ausge-

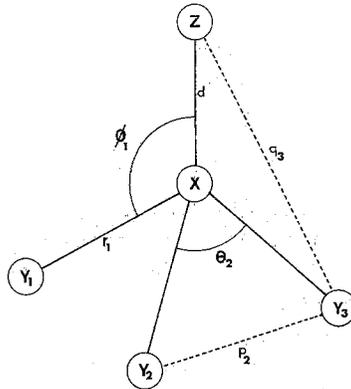


Abb. 7. Geometrische Darstellung der internen Koordinaten in einem Molekül des Typs XY_3Z . Die Symbole bezeichnen die Abweichungen von den Werten der Gleichgewichtsconfiguration

wählt (s. Abb. 7), mit deren Hilfe wir folgenden Symmetriekoordinatensatz konstruiert haben, der normalisiert und orthogonal ist und die Anforderungen der Transformationen der betreffenden Schwingungsrassen erfüllt:

$$S_1(A_1) = d$$

$$S_2(A_1) = (r_1 + r_2 + r_3)/\sqrt{3}$$

$$S_3(A_1) = \sqrt{RD} (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 - \phi_1 - \phi_2 - \phi_3)/\sqrt{6}$$

$$S_0(A_1) = \sqrt{RD} (\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \phi_1 + \phi_2 + \phi_3)/\sqrt{6} = 0 \text{ (überzählig)}$$

$$S_{4a}(E) = (2r_1 - r_2 - r_3)/\sqrt{6}$$

$$S_{4b}(E) = (r_2 - r_3)/\sqrt{2}$$

$$S_{5a}(E) = R (2\theta_2 - \theta_1 - \theta_3)/\sqrt{6}$$

$$S_{5b}(E) = R (\theta_3 - \theta_1)/\sqrt{2}$$

$$S_{6a}(E) = \sqrt{RD} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)/\sqrt{6}$$

$$S_{6b}(E) = \sqrt{RD} (\phi_2 - \phi_3)/\sqrt{2}$$

r ist die Änderung der Länge der $X-Y$ -Bindung gegenüber der der Gleichgewichtsconfiguration, d die der $X-Z$ -Bindung, θ die Abweichung des Winkels zwischen den $X-Y$ -Bindungen und ϕ die des Winkels zwischen den $X-Y$ - und der $X-Z$ -Bindung. R und D sind die Gleichgewichtskernabstände der $X-Y$ - und der $X-Z$ -Bindungen. Um die Bindungskraftkonstanten der Knickschwingungen in derselben Einheit zu erhalten wie die der Streckschwingungen, haben wir die Koordinaten der Knickschwingungen mit den Gleichgewichtskernabständen R und D multipliziert.

Im allgemeinsten Ausdruck für die harmonische potentielle Energie eines hier betrachteten Moleküls ist die Anzahl der Bindungskraftkonstanten größer als die der Grundschnvingungen, die daher nicht alle eindeutig bestimmt werden können. Wir haben daher ein Kraftfeld mit sechs Konstanten angenommen. Es hat die Form

$$2V = f_d (d)^2 + f_r \sum (r_i)^2 + f_\theta R^2 \sum (\theta_i)^2 + f_\phi RD \sum (\phi_i)^2 + 2f_{rr} \sum (r_i) (r_{i+1}) + 2f_{rd} \sum (r_i) (d).$$

Hierbei bedeutet f_d die Kraftkonstante der $X-Z$ -Streckschwivngung, f_r die der $X-Y$ -Streckschwivngung, f_θ die der $Y-\widehat{X}-Y$ -Knickschwivngung, f_ϕ die der $Y-\widehat{X}-Z$ -Knickschwivngung, f_{rr} die der Wechselwirkung zwischen benachbarten $X-Y$ -Bindungen und f_{rd} die der Wechselwirkung der $X-Y$ -Bindungen mit der $X-Z$ -Bindung. Zur Konstruktion der Säkulargleichungen benutzten wir die von *Wilson*²² entwickelte Grundgleichung $|FG - E\lambda| = 0$. F , G und E sind die Matrizen der potentiellen und der kinetischen Energie bzw. die Einheitsmatrix. λ ist mit der Normalschwivngung ν durch die Beziehung $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ verknüpft. c ist die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum.

Aus den in Tab. 1 in cm^{-1} angegebenen Grundschnvingungen und den früher angeführten Strukturangaben haben wir die Säkulargleichungen

Tabelle 1. Grundschnvingungen des Perchloryl- und des Perbromylfluorids* (in cm^{-1})

Symmetrie- rasse	Nummer	Art der Schwivngung	Grundschnvingung in cm^{-1}	
			ClO_3F	BrO_3F
A_1	ν_1	$X-Z$ -Streckschwivngung	1062	875,5
A_1	ν_2	$X-Y$ symmetrische Streckschwivngung	716	605
A_1	ν_3	$Y-\widehat{X}-Z$ oder $Y-\widehat{X}-Y$ symmetrische Knickschwivngung	549	359,8
E	ν_4	$X-Y$ asymmetrische Streckschwivngung	1314	976,5
E	ν_5	$Y-X-Y$ asymmetrische Knickschwivngung	573	382
E	ν_6	$X-X-Z$ asymmetrische Knickschwivngung	414	286

* X bedeutet Cl bzw. Br, Y bedeutet O, Z bedeutet F.

konstruiert. Sie geben die Normalfrequenzen in Termen der Bindungskraftkonstanten. Wir haben die Säkulargleichungen gelöst und folgende Werte für die Bindungskraftkonstanten berechnet (in 10^5 dyn): $f_a = 3,686$, $f_r = 9,752$, $f_\theta = 1,028$, $f_\phi = 0,823$, $f_{rr} = 0,624$ und $f_{ra} = 0,529$ für das Perchlorylfluorid, und $f_a = 3,489$, $f_r = 5,348$, $f_\theta = 0,725$, $f_\phi = 0,528$, $f_{rr} = 0,418$ und $f_{ra} = 0,354$ für das Perbromylfluorid.

Perbromylfluorid hat kleinere Kraftkonstanten als Perchlorylfluorid. Der Ersatz von einem oder mehreren Atomen durch Atome mit höherem Atomgewicht führt also zu niedrigeren Grundfrequenzen (s. Tab. 1) und dementsprechend kleineren Kraftkonstanten des Molekülsystems. Die Kraftkonstante des Chlor—Fluor-Abstandes im Perchlorylfluorid läßt sich mit der im Chlortrifluorid (3,58)²³ vergleichen. Ebenso läßt sich die Kraftkonstante des Brom—Fluor-Abstandes im Perbromylfluorid mit der im Bromtrifluorid (3,38)²³ und im Brompentafluorid²⁴ (3,45) vergleichen. Die Kraftkonstante des Chlor—Sauerstoff-Abstandes hat mit 9,752 den größten in einem Molekül gefundenen Wert; im Chlordioxid²⁵ beträgt sie 7,374. Der Chlor—Sauerstoff-Abstand⁷ beträgt in ClO_2^- 1,64 Å, in ClO_3^- 1,57 Å und in ClO_4^- 1,50 Å. Die entsprechenden Kraftkonstanten^{21, 26, 27} betragen für ClO_2^- 4,12, für ClO_3^- 5,75 und für ClO_4^- 8,25 mdyne/Å. Die Zunahme der Kraftkonstante in dieser Reihe läßt sich gut mit der wachsenden Anhäufung positiver Ladung am Chloratom durch die hinzukommenden Sauerstoffatome in Verbindung bringen. Auch der große Wert der Kraftkonstante des Chlor—Sauerstoff-Abstandes im Chlordioxid und im Perchlorylfluorid läßt sich mit dieser Begründung verstehen. Überraschenderweise fand man für die Kraftkonstante des Chlor—Sauerstoff-Abstandes in Dichloroxid^{26, 28} viel kleinere Werte, nämlich 2,75 und 2,88. Diese niedrigeren Werte könnten eine Folge des verhältnismäßig großen Chlor—Sauerstoff-Abstandes (1,70 Å) im Dichloroxid sein, die höheren Werte für Chlordioxid²⁵ und Perchlorylfluorid eine Folge der relativ kurzen Chlor—Sauerstoff-Abstände in diesen Molekülen (1,49 bzw. 1,39 Å). Die Kraftkonstante der $Y-\widehat{X}-Y$ -Knickschwingung ist in Perchloryl- und Perbromylfluorid größer als die der $Y-\widehat{X}-Z$ -Knickschwingung. Die Kraftkonstante der Wechselwirkung der $X-Y$ -Bindungen ist etwas größer als die der Wechselwirkung zwischen den $X-Y$ - und $X-Z$ -Bindungen. Die hier ermittelten Werte der Kraftkonstanten dürften bei der Ermittlung der Grundschwingungen verwandter Molekülsysteme von großem Nutzen sein.

Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate

Auf Grund gruppentheoretischer Überlegungen erhält man mittels der oben konstruierten Symmetriekoordinaten die analytischen Ausdrücke für die mittleren Amplitudenquadrate (σ) der gebundenen und

der nichtgebundenen Atompaaire in Termen der symmetrisierten Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate (Σ). Sie lauten:

$$\begin{aligned}\sigma_d &= \Sigma_{11} \\ \sigma_r &= (\Sigma_{22} + 2 \Sigma_{44})/3 \\ \sigma_p &= [(4/3) \Sigma_{22} + (2/3) \Sigma_{44}] \sin^2 (\theta'/2) + [(1/36) \Sigma_{33} + \\ &+ (2/3) \Sigma_{55}] \cos^2 (\theta'/2) + [(2/\sqrt{27}) \Sigma_{23} - (4/3) \Sigma_{45}] \sin (\theta'/2) \cos (\theta'/2) \\ \sigma_q &= [\Sigma_{11} + (1/3) \Sigma_{22} + (2/3) \Sigma_{44} + (2/\sqrt{3}) \Sigma_{12}] \sin^2 (\phi'/2) + \\ &+ [(1/36) \Sigma_{33} + (2/3) \Sigma_{66}] \cos^2 (\phi'/2) - \\ &- [(1/3) \Sigma_{13} + (1/\sqrt{27}) - (4/3) \Sigma_{46}] \sin (\phi'/2) \cos (\phi'/2)\end{aligned}$$

σ_d ist das mittlere Amplitudenquadrat des gebundenen Atompaares $X-Z$, σ_r das des gebundenen Atompaares $X-Y$, σ_p das des nichtgebundenen Atompaares $Y \dots Y$ und σ_q das des nichtgebundenen Atompaares $Y \dots Z$. θ' und ϕ' sind die Bindungswinkel $Y-\widehat{X}-Y$ und $Y-\widehat{X}-Z$ in der Gleichgewichtskonfiguration.

Zur Konstruktion der Säkulargleichungen verwendeten wir die von *Cyvin*²⁹ entwickelte Grundgleichung $|\Sigma G^{-1} - E \Delta| = 0$. Δ ist mit der Grundschiwingung ν durch folgende Gleichung verknüpft:

$$\Delta_i = (h/8 \pi^2 \nu_i) \coth (h \nu_i/2 kT).$$

h ist das *Plancksche* Wirkungsquantum, k die Boltzmannkonstante und T die absol. Temperatur in Kelvin.

Die Säkulargleichungen geben die Grundfrequenzen in Termen der mittleren Amplitudenquadrate. Sie wurden für 298 K und 500 K mittels der in Tab. 1 angeführten Grundfrequenzen und der inversen Matrizen der kinetischen Energie konstruiert und dann gelöst. Das mittlere Amplitudenquadrat (σ) kann man in Termen der internen Koordinaten erhalten, die symmetrisierte Matrix der mittleren Amplitudenquadrate (Σ) hingegen in Termen der Symmetriekoordinaten. Aus den berechneten Werten der mittleren Amplitudenquadrate erhielten wir die Wurzeln der gebundenen und die nichtgebundenen Atompaaire (in Å) für 298 K und 500 K. Wie zu erwarten, sind die Werte für die nichtgebundenen Atompaaire wesentlich größer als die für die gebundenen Atompaaire. Alle Werte für Perbromylfluorid sind größer als die entsprechenden Werte für Perchlorylfluorid, die Situation ist also gerade umgekehrt wie bei den Kraftkonstanten. Im allgemeinen sind die Werte für 500 K in beiden Molekülen größer als bei 298 K. Bemerkenswert ist, daß die Werte für die nichtgebundenen Atompaaire $O \dots O$ und $O \dots F$ in Perbromylfluorid

Tabelle 2. Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate in Perchloryl- und Perbromylfluorid (in Å)

Molekül	Abstand	Wurzel des mittleren Amplituden- quadrates (in Å)	
		$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$
ClO_3F	Cl—F	0,0542	0,0628
	Cl—O	0,0687	0,0736
	O...O	0,0834	0,0943
	O...F	0,0717	0,0886
BrO_3F	Br—F	0,0638	0,0746
	Br—O	0,0752	0,0875
	O...O	0,0976	0,1013
	O...F	0,0833	0,0942

etwas größer sind als in Perchlorylfluorid. Der Grund ist einfach in der größeren Masse und den größeren Kernabständen in Perbromylfluorid zu suchen. Die vorliegenden Ergebnisse dürften bei der Deutung von Elektronenbeugungsversuchen an diesen Molekülen und bei der Ermittlung von Grundschnitungen in verwandten Molekülen mit vergleichbaren Kernabständen von großem Nutzen sein.

Statistische Thermodynamik

Die Grundfrequenzen von Molekülen und Ionen in ihrem Grundzustand oder in einem angeregten Zustand lassen sich aus den IR- und Raman-Spektren genau bestimmen, andere Schwingungskonstanten verlässlich abschätzen. In gleicher Weise kann man die Struktur von Molekülen und Kristallen aus den Mikrowellenspektren und den Ergebnissen der Elektronen-, Neutronen- und Röntgenbeugung bestimmen und sehr verlässliche Werte für die Molekülkonstanten erhalten. In Verbindung mit auf anderen Wegen erhaltenen Strukturdaten kann man aus den IR- und Raman-Spektren mehratomiger Moleküle thermodynamische Größen statistisch berechnen. Wir haben unter Annahme des Modells eines starren Rotators und harmonischen Oszillators folgende vier Größen für den Standardgaszustand der Fugazität eins (eine Atmosphäre) und den Temperaturbereich 200 bis 2000 K berechnet: Die Enthalpiefunktion $(H_0 - H_0^0)/T$, die freie Energiefunktion $-(F_0 - H_0^0)/T$, die Entropie S^0 und die Molwärme C_p^0 . Die Schwingungs-, Rotations- und Translationsbeiträge lassen sich aus den Grundschnitungen und den Molekülstrukturdaten wie folgt berechnen:

Für jede Grundschnitung wird die innere Energie $u_i = hc \nu_i/T$ berechnet.

h ist das Plancksche Wirkungsquantum, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, ν_i die i -te Normalschwingung in cm^{-1} und T die absol. Temperatur.

Für jede Normalschwingung wurden die Beiträge der harmonischen Schwingung zu den vier thermodynamischen Größen C/R , $(H - H_0)/RT$, $-(F - H_0)/RT$ und S/R in Tabellenform bei den entsprechenden Werten der inneren Energie den Standardtabellen der thermodynamischen Funktionen von Pitzer³⁰ entnommen. Addition jeder Spalte und Multiplikation der Summe mit der allgemeinen Gaskonstante R gab die gesuchten vier Größen C , $(H - H_0)/T$, $-(F_0 - H_0)/T$ und S . Die Molwärme bei konstantem Druck C_p^0 für eine Atmosphäre unter Annahme eines harmonischen Oszillators erhielten wir durch Addition von $4R$ zu dem Wert in der Spalte C . In gleicher Weise gab die Addition von $4R$ zu dem Wert in der Spalte $(H - H_0)/T$ die Enthalpiefunktion $(H_0 - H_0^0)/T$. Die Werte in den Spalten S und $-(F - H_0)/T$ sind die Schwingungsbeiträge zu der Entropie und der freien Energiefunktion. Wir haben aus den Molekülstrukturdaten die Rotations- und Schwingungsbeiträge zu der Entropie, der Molwärme und der freien Energiefunktion für ein Mol im idealen Gaszustand bei einer Atmosphäre Druck berechnet.

$$S_{tr}^0 + S_r^0 = 2,2868 (8 \log T + 3 \log M + \log I_{xx}I_{yy}I_{zz} - 2 \log \sigma) - 7,6965$$

$$-(F_{tr}^0 + F_r^0 - H_0^0)/T = S_{tr}^0 + S_r^0 - 4R$$

$$(C_p^0)_{tr} + (C_p^0)_r = (H_{tr}^0 + H_r^0 - H_0^0)/T = 4R.$$

S ist die Entropie, F die Freie Energie, C_p die Molwärme bei konstantem Druck, H die Enthalpie, tr der Translationsbeitrag, r der Rotationsbeitrag, T die absol. Temperatur, M die Gesamtmasse des Moleküls und σ die Symmetrienummer der Symmetriepunktgruppe, der das Molekül angehört. I_{xx} , I_{yy} und I_{zz} sind die Hauptträgheitsmomente in Richtung der x -, y - bzw. z -Achse in Atomaren Masseneinheiten mal Å^2 . Der Wert der Gaskonstante ist 1,9872 cal/grad mol.

Diese Rotations- und Translationsbeiträge haben wir zu den Schwingungsbeiträgen addiert und so die Gesamtbeiträge zur freien Energiefunktion und zur Entropie bei einer Atmosphäre Druck erhalten.

Für die Berechnung der Hauptträgheitsmomente des Perchloryl- und des Perbromylfluorids haben wir die schon weiter oben bei der Berechnung der Polarisierbarkeiten, der Kraftkonstanten und der Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate verwendeten Strukturdaten benutzt. Wir erhielten die Werte:

Perchlorylfluorid:

$$I_{xx} = I_{yy} = 85,4929 \text{ AME } \text{Å}^2 (142,0148 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2)$$

$$I_{zz} = 82,4272 \text{ AME } \text{Å}^2 (136,9223 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2),$$

Perbromylfluorid:

$$I_{xx} = I_{yy} = 130,5293 \text{ AME } \text{Å}^2 \text{ (} 216,8261 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \text{)}$$

$$I_{zz} = 135,1840 \text{ AME } \text{Å}^2 \text{ (} 224,5582 \cdot 10^{-40} \text{ g cm}^2 \text{)}.$$

Aus diesen Werten und den in der Tab. 1 angeführten Grundfrequenzen konnten wir leicht die thermodynamischen Größen berechnen. Wir nahmen hierbei die Symmetrienummer 3, einen elektronischen Singulettgrundzustand und die chemischen Atomgewichte an. Unberücksichtigt blieben die Einflüsse der Verzerrung durch die Zentrifugalkraft, der Kernspins, der Mischung mit anderen Isotopen und der Wechselwirkung zwischen Schwingung und Rotation, da diese Beiträge im Vergleich zu der Summe der Beiträge von Schwingung, Rotation und Translation vernachlässigbar klein sind. Die Resultate findet man in Tab. 3 und 4 (Temperaturbereich 200 bis 2000 K). Da beide Moleküle erst vor kurzer Zeit hergestellt worden sind, liegen noch keine genaue experimentelle Werte der thermodynamischen Größen vor, so daß ein Vergleich mit den hier auf spektroskopischem Wege erhaltenen Ergebnissen nicht möglich ist. Die hier gegebenen Werte sind jedoch verlässlich, da sie auf genau bestimmten Schwingungsfrequenzen und Struktur-

Tabelle 3. Enthalpiefunktion, Freie Energiefunktion, Entropie und Molwärme des Perchlorylfluorids im idealen Gaszustand bei einer Atmosphäre Druck (alle Angaben in cal/grad mol)

T (°K)	$(H_0 - H_0^0)/T$	$-(F_0 - H_0^0)/T$	S^0	C_p^0
200	9,0756	51,6061	60,6807	12,0822
273,16	10,2494	54,6058	64,8552	14,7531
298,16	10,6606	55,5210	66,1816	15,5432
300	10,6907	55,5867	66,2774	15,5989
400	12,2574	58,8804	71,1378	18,1746
500	13,6355	61,7672	75,4027	20,0176
600	14,8149	64,3603	79,1752	21,3330
700	15,8174	66,7212	82,5386	22,2807
800	16,6708	68,8905	85,5613	22,9746
900	17,4014	70,8972	88,2986	23,4926
1000	18,0311	72,7639	90,7950	23,8866
1100	18,5778	74,5086	93,0864	24,1918
1200	19,0561	76,1460	95,2021	24,4323
1300	19,4773	77,6882	97,1655	24,6246
1400	19,8507	79,1455	98,9962	24,7806
1500	20,1838	80,5266	100,7104	24,9087
1600	20,4825	81,8389	102,3214	25,0151
1700	20,7518	83,0888	103,8406	25,1043
1800	20,9958	84,2819	105,2777	25,1798
1900	21,2177	85,4231	106,6408	25,2442
2000	21,4205	86,5166	107,9371	25,2996

Tabelle 4. Enthalpiefunktion, Freie Energiefunktion, Entropie und Molwärme des Perbromylfluorids im idealen Gaszustand bei einer Atmosphäre Druck (alle Angaben in cal/grad mol)

T (°K)	$(H_0 - H_0^0)/T$	$-(F_0 - H_0^0)/T$	S^0	C_p^0
200	10,4702	54,6822	65,1524	14,9560
273,16	12,0381	58,1819	70,2200	17,5617
298,16	12,5321	59,2576	71,7897	18,2872
300	12,5676	59,3348	71,9024	18,3377
400	14,3084	63,1970	77,5054	20,5661
500	15,7156	66,5465	82,2621	22,0202
600	16,8518	69,5157	86,3675	22,9823
700	17,7773	72,1852	89,9625	23,6373
800	18,5401	74,6103	93,1504	24,0973
900	19,1770	76,8318	96,0088	24,4303
1000	19,7153	78,8808	98,5961	24,6778
1100	20,1754	80,7820	100,9574	24,8663
1200	20,5727	82,5548	103,1275	25,0127
1300	20,9188	84,2155	105,1343	25,1286
1400	21,2230	85,7770	107,0000	25,2218
1500	21,4922	87,2506	108,7427	25,2978
1600	21,7370	88,6454	110,3774	25,3605
1700	21,9471	89,9694	111,9165	25,4128
1800	22,1409	91,2294	113,3703	25,4569
1900	22,3164	92,4312	114,7476	25,4945
2000	22,4761	93,5800	116,0561	25,5267

werten der Moleküle basieren. Die Enthalpien und die Molwärmen steigen im Temperaturbereich von 200 bis 2000 K allmählich an, die Freie Energie und die Entropie nehmen bei tiefen Temperaturen rasch zu, bei höheren Temperaturen verflacht der Anstieg. Die hier erhaltenen Ergebnisse dürften bei zukünftigen Bestimmungen von Grundschwingungen verwandter Moleküle mit ähnlichen chemischen Bindungsverhältnissen sowie bei der Deutung experimentell erhaltener Werte für die Entropie und die Molwärmen bei einer Atmosphäre im idealen Gaszustand von großem Nutzen sein.

Literatur

- ¹ A. Engelbrecht und H. Atzwanger, *Mh. Chem.* **83**, 1087 (1952); C. A. Wamser, W. B. Fox, D. Gould und B. Sukornick, *Inorg. Chem.* **7**, 1933 (1968).
- ² D. R. Lide und D. E. Mann, *J. Chem. Physics* **25**, 595, 1128 (1956).
- ³ R. P. Madden und W. S. Benedict, *J. Chem. Phys.* **25**, 594 (1956).
- ⁴ F. Powell und E. R. Lippincott, *J. Chem. Phys.* **32**, 1883 (1960).
- ⁵ E. H. Appleman und M. H. Studier, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 4561 (1969).
- ⁶ H. H. Claassen und E. H. Appleman, *Inorg. Chem.* **9**, 622 (1970).

- ⁷ *L. E. Sutton*, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Special Publication No. 11, The Chemical Society, London (1958).
- ⁸ *K. Ruedenberg* und *R. G. Parr*, *J. Chem. Phys.* **19**, 1268 (1951).
- ⁹ *K. Ruedenberg* und *C. W. Scherr*, *J. Chem. Phys.* **21**, 1565 (1953).
- ¹⁰ *A. A. Frost*, *J. Chem. Phys.* **22**, 1613 (1954); **23**, 985 (1955); **25**, 1150 (1956).
- ¹¹ *A. A. Frost* und *F. A. Leland*, *J. Chem. Phys.* **25**, 1154 (1956).
- ¹² *E. R. Lippincott*, *J. Chem. Phys.* **23**, 603 (1955); **26**, 1678 (1957).
- ¹³ *E. R. Lippincott* und *M. O. Dayhoff*, *Spectrochim. Acta* **16**, 807 (1960).
- ¹⁴ *E. R. Lippincott* und *J. M. Stulman*, *J. Phys. Chem.* **68**, 2926 (1964).
- ¹⁵ *L. Pauling*, The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press. 1960.
- ¹⁶ *J. O. Hirschfelder*, *C. F. Curtiss* und *R. B. Bird*, Molecular Theory of Gases and Liquids. New York: Wiley. 1954.
- ¹⁷ *E. A. Hylleraas*, *Z. Physik* **65**, 209 (1930).
- ¹⁸ *H. R. Hasse*, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 542 (1930); **27**, 66 (1931).
- ¹⁹ *K. G. Denbigh*, *Trans. Faraday Soc.* **36**, 936 (1940).
- ²⁰ *B. C. Vickery* und *K. G. Denbigh*, *Trans. Faraday Soc.* **45**, 61 (1949).
- ²¹ *G. Herzberg*, Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New York: Van Nostrand. 1960.
- ²² *E. B. Wilson, Jr.*, *J. Chem. Phys.* **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).
- ²³ *H. H. Claassen*, *B. Weinstock* und *J. G. Malm*, *J. Chem. Phys.* **28**, 285 (1958).
- ²⁴ *C. V. Stephenson* und *E. A. Jones*, *J. Chem. Phys.* **20**, 1830 (1952).
- ²⁵ *G. Nagarajan* und *R. Rajan*, *Z. Physik. Chem.*, im Druck.
- ²⁶ *M. M. Rochkind* und *G. C. Pimentel*, *J. Chem. Phys.* **42**, 1361 (1965).
- ²⁷ *J. L. Hollenberg* und *D. A. Dows*, *Spectrochim. Acta* **16**, 1155 (1960).
- ²⁸ *G. E. Herberich*, *R. H. Jackson* und *D. J. Millen*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 366.
- ²⁹ *S. J. Cyvin*, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes. Amsterdam: Elsevier. 1968.
- ³⁰ *K. S. Pitzer*, Quantum Chemistry. New York: Prentice-Hall. 1953.