

Schwingungsberechnungen von dimeren und polymeren $\text{SbCl}_5\text{NbCl}_5$ -Molekülen

Von

Wolfgang Brockner

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal,
Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland

und

Sven J. Cyvin

Institutt for Fysikalsk Kjemi, Universitetet i Trondheim,
Norges Tekniske Høgskole, Trondheim, Norwegen

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 8. Juni 1976)

Vibrational Calculations of Dimeric and Polymeric $\text{SbCl}_5\text{NbCl}_5$ Molecules

Normal coordinate analyses for a dimeric SbNbCl_{10} molecule, the finite chains SbNbCl_{11} , $\text{Sb}_2\text{Nb}_2\text{Cl}_{21}$ and $\text{Sb}_3\text{Nb}_3\text{Cl}_{31}$ and the infinite chain $(\text{SbNbCl}_{10})_\infty$ are performed. The final force constants of the SbNbCl_{10} dimer are given along with the vibrational frequencies and their corresponding potential energy distributions. Symmetry coordinates for molecular vibrations are specified for finite chains SbNbCl_{11} , $\text{Sb}_2\text{Nb}_2\text{Cl}_{21}$ and $\text{Sb}_3\text{Nb}_3\text{Cl}_{31}$ and the infinite chain $(\text{SbNbCl}_{10})_\infty$ and the constructed force fields were used to calculate the vibrational frequencies.

Einleitung

Bei der Reaktion von Antimonpentachlorid mit Niobpentachlorid, also zweier vergleichbar starker Chloridionenakzeptoren, tritt Verbindungsbildung auf¹. Die Ramanspektren zeigen, daß keine ionischen, sondern kovalente Species entstehen, in denen Struktureinheiten vorliegen, worin sowohl die Sb- als auch die Nb-Atome oktaedrisch von Chloratomen umgeben sind. Zur Diskussion stehen somit gemischte SbNbCl_{10} -Dimere, die über zwei Chlorbrücken kantenverknüpft sind, und polymere Kettenstrukturen, in denen die oktaedrisch von Cl umgebenen und alternierend vorliegenden Metallatome über Ecken verbunden sind.

SbNbCl₁₀-Dimere

Sowohl im Niobpentachlorid² als auch im Antimonpentachlorid bei tiefen Temperaturen^{3, 4} liegen chlorverbrückte dimere Einheiten mit der Symmetrie C_{2h} (oder D_{2h}) vor. Der Ersatz eines Nb-Atoms in der Nb₂Cl₁₀-Struktureinheit durch ein Sb-Atom (oder eines Sb im Sb₂Cl₁₀ durch Nb) führt zu einem gemischten SbNbCl₁₀-Dimeren und hat eine Symmetrierniedrigung nach C_{2v} zur Folge. Die Art und Anzahl der zu

Tabelle 1. Benutzte Molekularparameter des SbNbCl₁₀-Dimeren

		Sb	Nb	Atomgewichte
M—Cl _{axial}	(Å)	2,32	2,30 ₂	Cl: 35,457
M—Cl _{äquat.}	(Å)	2,27	2,25	Nb: 92,91
M—Cl _{Brücke}	(Å)	2,55 ₅	2,55 ₅	Sb: 121,76
∠MCl _{Brücke} M	(°)	101,3	101,3	

Tabelle 2. Korrelationen zwischen den Species in D_{2h} und C_{2v}

Species D _{2h}	Species C _{2v}
6 A _g } 5 B _{1u} }	11 A ₁
2 B _{1g} } 2 A _u }	4 A ₂
3 B _{2g} } 4 B _{3u} }	7 B ₁
4 B _{3g} } 4 B _{3u} }	8 B ₂

erwartenden Normalschwingungen des dimeren SbNbCl₁₀ lassen sich mit Hilfe eines Korrelationsdiagrammes⁵ aus den Schwingungsanalysen des Nb₂Cl₁₀⁶ und des Sb₂Cl₁₀⁷ erhalten zu:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 11 A_1 + 4 A_2 + 7 B_1 + 8 B_2,$$

wobei alle Species sowohl infrarot- als auch ramanaktiv sind.

Zur Wiedergabe des Schwingungsverhaltens des SbNbCl₁₀-Moleküles wurde die *Wilson-GF*-Matrizen-Methode⁵ benutzt. Die für die Rechnung erforderlichen Strukturparameter des Nb₂Cl₁₀ entstammen der Kristallstrukturbestimmung von *Zalkin* und *Sands*², bei denen des Sb₂Cl₁₀ handelt es sich um abgeschätzte Werte nach⁷ (Tab. 1). Weiterhin wird in Rechnung gestellt, daß die axialen M—Cl-Bindungen senk-

Tabelle 3. *Ber. und beob. Frequenzen (cm^{-1}) des SbNbCl_{10} -Moleküls und dessen Potentialenergieverteilung (PED)*

Rasse	Schwingungsfrequenzen (cm^{-1})			PED ^c
	berechnet ^a	berechnet ^b	beobachtet ¹	
A ₁	406	429	429	0,57 S ₁ + 0,18 S ₇
	382	382		0,26 S ₁ + 0,56 S ₇ + 0,15 S ₉
	350	350		1,00 S ₂
	350	340	340	1,00 S ₈
	321	310	310	0,29 S ₃ + 0,20 S ₄ + 0,26 S ₅
	254	272	272	0,86 S ₉ + 0,15 S ₁₀
	184	175	175	0,43 S ₆
	171	171		0,65 S ₁₀ + 0,27 S ₁₁
	142	141	140	0,23 S ₁₀ + 0,66 S ₁₁
	114	112	112	0,21 S ₃ + 0,74 S ₅
	63	50		0,61 S ₃ + 0,98 S ₄ + 0,91 S ₆
A ₂	198	193	193	0,74 S ₂
	138	144		1,03 S ₃
	104	103,5		0,93 S ₁ + 0,31 S ₂
	21	54		0,96 S ₄
B ₁	411	405	405	0,21 S ₁ + 0,75 S ₄
	382	388		0,75 S ₁ + 0,19 S ₄
	202	202		0,71 S ₆ + 0,27 S ₇
	155	155		0,93 S ₅
	134	134		0,93 S ₂
	91	92		0,94 S ₃
	40	41		0,26 S ₆ + 0,68 S ₇
B ₂	384	384		0,22 S ₁ + 0,61 S ₅
	362	365	365	0,66 S ₁ + 0,22 S ₅
	230	230		0,85 S ₂
	225	225		0,15 S ₅ + 0,62 S ₆ + 0,22 S ₇
	170	170		0,34 S ₃ + 0,33 S ₄
	120	125	125	0,92 S ₈
	71	78	78	0,21 S ₆ + 0,71 S ₇
	70	71		0,76 S ₃ + 0,81 S ₄

^a Frequenzwerte, die aus dem Eingangskraftfeld erhalten wurden.

^b Letztlich erhaltene Frequenzwerte.

^c PED-Werte des letztlich erhaltenen Kraftfeldes, Terme unter 0,15 wurden nicht mit aufgeführt.

recht auf der äquatorialen Ebene stehen und die Winkel $\text{Cl}_{\text{äquat.}}-\text{M}-\text{Cl}_{\text{äquat.}}$ 90° betragen.

Die erforderlichen Symmetriekoordinaten sind die des M_2X_{10} -Modells (D_{2h}), die bereits an anderer Stelle eingehend beschrieben wurden⁶. Bei der Aufstellung eines angenäherten Kraftfeldes in Form einer

Tabelle 4. *Letztlich erhaltene Symmetriekraftkonstanten (mdyn/Å) für das SbNbCl₁₀-Dimere*

A ₁	2,38										
	0,00	2,56									
	-0,13	0,00	0,81								
	-0,03	0,00	-0,10	0,19							
	0,00	0,00	-0,05	0,02	0,34						
	0,01	0,00	0,11	0,09	-0,02	0,26					
	0,09	0,00	-0,03	0,00	0,00	-0,01	2,08				
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,41			
	-0,04	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	-0,07	0,00	1,27		
	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	-0,01	0,00	-0,21	0,42	
	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,03	0,01	0,36
	A ₂	0,10									
0,03		0,14									
0,00		0,00	0,15								
0,00		0,00	-0,02	0,10							
B ₁	1,84										
	-0,01	0,10									
	-0,01	0,00	0,09								
	-0,05	0,00	0,00	1,93							
	0,00	0,00	0,00	0,02	0,13						
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,12					
B ₂	1,96										
	0,05	0,79									
	0,01	0,01	0,12								
	0,02	-0,03	0,06	0,22							
	-0,01	0,00	0,00	0,00	2,00						
	0,00	0,00	0,00	0,00	0,06	0,88					
	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,01	0,13				
0,00	0,00	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,25				

Diagonal-*F*-Matrix wurde die Bildung neuer Rassen gemäß Tab. 2 berücksichtigt und die jeweiligen Matrizen der D_{2h}-Species zu größeren der C_{2v}-Species erweitert. Als Eingangswerte zur Aufstellung eines Kraftfeldes wurden die geometrischen Mittelwerte der letztlich erhaltenen Kraftfelder des Nb₂Cl₁₀⁶ und des Sb₂Cl₁₀⁷ eingesetzt. Die hieraus erhaltenen Frequenzwerte sind in Tab. 3 (ber. ^a) den experimentell erhaltenen Werten gegenübergestellt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen der Tab. 3 (ber. ^a) zeigen noch keine Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Ramanfrequenzen¹. Hieraus wird gefolgert, daß sich die Chlorbrückenatome etwas näher beim Sb befinden. Eine Anpassung der berechneten Frequenzwerte an die beobachteten

Ramanfrequenzen führt zu dem in Tab. 4 dargestellten Kraftfeld und den in Tab. 3 (ber. ^b) aufgeführten Frequenzen. Desgleichen sind noch in Tab. 3 die Potentialenergieverteilungswerte (*PED*) mit aufgeführt.

Kettenstrukturen

Für eine unendliche Kettenstruktur mit alternierenden Sb- und Nb-Atomen, die über Chloratome eckenverknüpft sind, ist eine „eclipsed“- oder eine „staggered“-Anordnung möglich. Die „staggered“-Anordnung, die sicherlich die energetisch günstigere ist, hat eine Symmetrie von C_{4v} . Die eine unendliche Kette aufbauenden Strukturelemente und deren Zwei- und Dreifaches, also SbNbCl_{11} , $\text{Sb}_2\text{Nb}_2\text{Cl}_{21}$ und $\text{Sb}_3\text{Nb}_3\text{Cl}_{31}$, wurden einer Schwingungsberechnung nach der *Wilson-GF*-Matrizen-Methode⁵ unterzogen.

Die hier betrachteten endlichen Kettenmoleküle haben alle C_{4v} -Symmetrie. Die Schwingungen der unendlichen Kette werden mit derselben Symmetrie interpretiert. Die jeweilige Schwingungsanalyse für die genannten Strukturabschnitte ergibt:

$$\begin{aligned} \text{SbNbCl}_{11}: & \quad \Gamma_{\text{vib}} = 8 A_1 + A_2 + 3 B_1 + 3 B_2 + 9 E, \\ \text{Sb}_2\text{Nb}_2\text{Cl}_{21}: & \quad \Gamma_{\text{vib}} = 16 A_1 + 3 A_2 + 6 B_1 + 6 B_2 + 19 E, \\ \text{Sb}_3\text{Nb}_3\text{Cl}_{31}: & \quad \Gamma_{\text{vib}} = 24 A_1 + 5 A_2 + 9 B_1 + 9 B_2 + 29 E, \\ (\text{SbNbCl}_{10})_{\infty}: & \quad \Gamma_{\text{vib}} = 7 A_1 + A_2 + 3 B_1 + 3 B_2 + 7 E, \end{aligned}$$

wobei wieder alle Species sowohl ultrarot- als auch ramanaktiv sind.

Die verwendeten Molekularmodelle sind in Abb. 1 a + b dargestellt, wobei in Abb. 1 a die allgemeine Anordnung der Atome in einem Strukturelement wiedergegeben ist, und in Abb. 1 b die Bezeichnung und Numerierung der Atome, der Gleichgewichtsabstände und Winkel zur Festlegung der Valenzkoordinaten aufgeführt sind. Die Symmetriekoordinaten der einzelnen Strukturelemente (SbNbCl_{11} , $\text{Sb}_2\text{Nb}_2\text{Cl}_{21}$ und $\text{Sb}_3\text{Nb}_3\text{Cl}_{31}$) wurden dann in Analogie zum $M_2\text{Cl}_{10}$ -Modell⁶ und unter Benutzung der Definitionen der Abb. 1 erhalten.

Es sind dies im einzelnen für die r -, β - und γ -Typ-Koordinaten:

$$\begin{aligned} A_1: & \quad r(1) + r(2) + r(3) + r(4) \\ B_1: & \quad r(1) - r(2) + r(3) - r(4) \\ E_a: & \quad r(1) - r(3) \\ E_b: & \quad r(2) - r(4) \end{aligned}$$

Für die s -, α - und δ -Typ-Koordinaten gilt:

$$\begin{aligned} A_1: & \quad s(1) + s(2) + s(3) + s(4) \\ B_2: & \quad s(1) - s(2) + s(3) - s(4) \\ E_a: & \quad s(1) - s(2) - s(3) + s(4) \\ E_b: & \quad s(1) + s(2) - s(3) - s(4) \end{aligned}$$

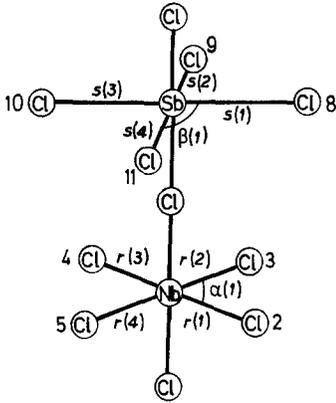


Abb. 1 a

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	E
Sb ₃ Nb ₃ Cl ₃₁	$t_{\frac{1}{2}}$	τ_o	r_o	α_o	$\gamma_{\frac{1}{2}}$
	r_o		γ_o	δ_o	r_o
	γ_o		β_o	s_o	α_o
	d_o				γ_o
	δ_o				φ_o
	s_o				δ_o
	$d_{\frac{1}{2}}$				s_o
	$t_{\frac{1}{2}}$	$\tau_{\frac{1}{2}}$	r_1	α_1	β_o
	r_1	τ_1	γ_1	δ_1	$\delta_{\frac{1}{2}}$
	γ_1		β_1	s_1	$\varphi_{\frac{1}{2}}$
Sb ₂ Nb ₂ Cl ₂₁	t_1				$\gamma_{\frac{1}{2}}$
	d_1				r_1
	δ_1				α_1
	s_1				γ_1
	$d_{\frac{1}{2}}$				φ_1
	$t_{\frac{1}{2}}$	$\tau_{\frac{1}{2}}$	r_2	α_2	δ_1
	r_2	τ_2	γ_2	δ_2	s_1
	γ_2		β_2	s_2	β_1
	d_2				$\delta_{\frac{1}{2}}$
	δ_2				$\varphi_{\frac{1}{2}}$
Sb ₃ Nb ₃ Cl ₃₁	t_2				$\gamma_{\frac{1}{2}}$
	γ_2				r_2
	t_2				α_2
	d_2				γ_2
	δ_2				φ_2
	s_2				δ_2
	$d_{\frac{1}{2}}$				s_2
	$t_{\frac{1}{2}}$	$\tau_{\frac{1}{2}}$	r_o	α_o	β_2
	r_o		γ_o	$\delta_{\frac{1}{2}}$	$\delta_{\frac{1}{2}}$
	γ_o		β_o	s_o	$\varphi_{\frac{1}{2}}$

Abb. 1 e

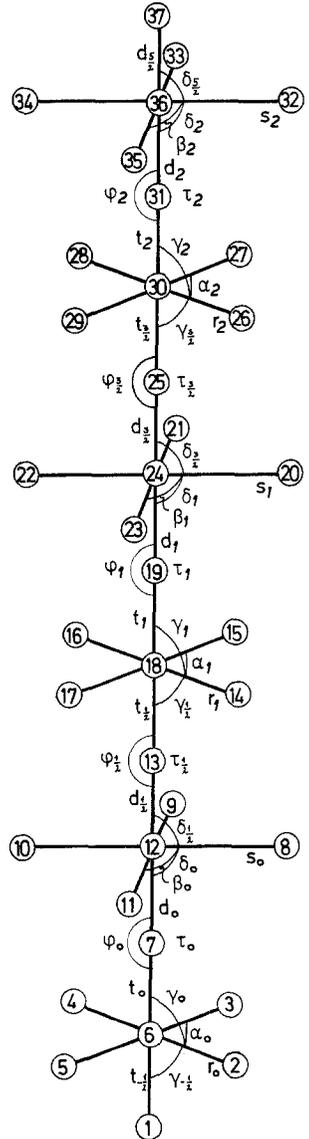


Abb. 1 b

Abb. 1. Molekularmodelle für die kettenförmigen Strukturbausteine SbNbCl₁₁, Sb₂Nb₂Cl₂₁ und Sb₃Nb₃Cl₃₁ in „staggered“-Anordnung mit der Symmetrie C_{4v}

Tabelle 5. *Letztlich berechnete Frequenzen (cm^{-1}) einzelner kettenförmiger Strukturausschnitte und die Potentialenergieverteilungswerte (PED) für SbNbCl_{11}*

Rasse	SbNbCl_{11}	$\text{Sb}_2\text{Nb}_2\text{Cl}_{21}$	$\text{Sb}_3\text{Nb}_3\text{Cl}_{31}$	$(\text{SbNbCl}_{10})_\infty$	PED ^a
A_1		344	346	348	
			340		
	333	331	331		0,46 S_4 + 0,36 S_5
		330	330		
	330		330	330	1,00 S_2
		330	330		
		322	322		
	322		322	322	1,00 S_7
		322	322		
		309	315		
			301		
	267			294	0,41 S_1 + 0,26 S_8
		259	258		
		248	249		
	237			227	0,25 S_1 + 0,53 S_8
	202	215			
		196			
	172	174			
161		161	155	0,20 S_1 + 0,39 S_3 + 0,19 S_6	
	152	152			
147		149		0,30 S_3 + 0,57 S_6	
	80	83	84		
		77			
65		66		0,38 S_4 + 0,38 S_5	
	38	49			
		26			
			0		
A_2		57	60	62	
			54		
	44	44	44		1,00 S_1
		24	31		
			16		
			0		
B_1			330		
		330	330		
	330	330		330	1,00 S_1
			330		
		158	158	158	
	155	155	155		1,00 S_3
	113	113	113	113	1,00 S_2
	113	113			

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Rasse	SbNbCl ₁₁	Sb ₂ Nb ₂ Cl ₂₁	Sb ₃ Nb ₃ Cl ₃₁	(SbNbCl ₁₀) _∞	PED ^a
B ₂	322	322	322	322	1,00 S ₃
		322	322		
	155	158	158	158	1,00 S ₁
		155	155		
		112	112		
	112	112	112	112	1,00 S ₂
E	448	449	449	449	0,95 S ₂
		448	448		
		412	412		
	411	411	411	185	0,96 S ₇
		183	181		
	178	177	177	167	0,44 S ₄ + 0,43 S ₆
		170	169		
	147	147	147	134	0,54 S ₁ + 0,35 S ₃
	144	145	145		
	129	136	138	132	0,22 S ₈ + 0,64 S ₉
		134	135		
		134	134		
		127	133		
		122	126		
	117	105	105	113	0,22 S ₁ + 0,21 S ₃ + 0,23 S ₈ + 0,22 S ₉
		92	92		
	73	77	78	52	0,37 S ₄ + 0,38 S ₆
66		66			
56		56			
12	16	17	19	0,96 S ₅	
	9	13			
	4	8			
	4	4			
		2	0		

^a Werte unter 0,15 wurden nicht aufgeführt.

Die Torsionskoordinaten sind normalisierte Summen von jeweils acht individuellen Torsionen, so daß

$$\tau_0 = \tau(2, 6, 12, 10) + \tau(2, 6, 12, 9) + \tau(3, 6, 12, 11) + \tau(3, 6, 12, 10) + \tau(4, 6, 12, 8) + \tau(4, 6, 12, 11) + \tau(5, 6, 12, 9) + \tau(5, 6, 12, 8).$$

Für jede Brücke wurden zwei lineare Deformationen (φ) definiert, die so orientiert sind, daß sie in die E_a - bzw. E_b -Species fallen.

Die benutzten Strukturparameter sind dieselben wie für das dimere SbNbCl_{10} -Molekül (Tab. 1), also $\text{Sb}-\text{Cl}_{\text{endst.}} = 2,32 \text{ \AA}$, $\text{Nb}-\text{Cl}_{\text{endst.}} = 2,30_2 \text{ \AA}$ und $\text{Sb}-\text{Cl}_{\text{verbr.}} = \text{Nb}-\text{Cl}_{\text{verbr.}} = 2,55_5 \text{ \AA}$.

Angenäherte Kraftfelder der genannten Strukturausschnitte wurden derart aufgestellt, daß Zahlenwerte der Valenzkraftkonstanten aus früheren Rechnungen für $\text{Sb}_2\text{Cl}_{10}$ ⁷ und $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ ⁶ abgeschätzt wurden. Numerische Werte des Diagonal-Kraftfeldes (mdyn/\AA), das auf den Valenzkoordinaten einschließlich der Redundantbedingungen basiert, waren

$$f_r = 2,28; f_s = 2,16; f_d = f_t = 0,9; f_\alpha = f_\beta = f_\gamma = f_\delta = 0,12; \\ f_\varphi = 0,005 \text{ und } f_\tau = 0,01.$$

In Tab. 5 sind die letztlich berechneten Frequenzen der einzelnen Strukturausschnitte und die *PED*-Werte für SbNbCl_{11} aufgeführt. Die Frequenzwerte der unendlichen Kette wurden mit Hilfe der *GF*-Matrizen-Methode, wie sie beispielsweise von *Piseri* und *Zerbi*⁸ auf polymere Ketten angewandt wurde, berechnet.

Ein Vergleich der Symmetriekraftkonstanten des gemischten Dimeren mit denen der Strukturausschnitte der unendlichen Kette zeigt, daß keine signifikanten Unterschiede bestehen. Damit läßt sich zusammenfassend feststellen, daß die durchgeführten Schwingungsberechnungen keine Entscheidung zwischen dimeren und polymeren Strukturen für den hier diskutierten Fall erlauben. Erschwerend ist außerdem noch bei diesem speziellen Beispiel, daß keine Polarisationsdaten erhältlich waren, da keine Einkristalle erhalten werden konnten und auch IR-Messungen keine Klärung bringen können.

Literatur

- ¹ *W. Bues, F. Demiray und W. Brockner*, Spectrochim. Acta, im Druck.
- ² *A. Zalkin und D. E. Sands*, Acta Cryst. [London] **11**, 615 (1958).
- ³ *W. Bues, F. Demiray und W. Brockner*, Spectrochim. Acta **30 A**, 1709 (1974).
- ⁴ *R. Heimburger und M. J. F. Leroy*, Spectrochim. Acta **31 A**, 653 (1975).
- ⁵ *E. B. Wilson, J. C. Decius und P. C. Cross*, Molecular Vibrations. New York: McGraw-Hill, 1955.

- ⁶ *S. J. Cyvin, H. Hovdan und W. Brockner, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1905 (1975).*
- ⁷ *W. Brockner, S. J. Cyvin und H. Hovdan, Inorg. Nucl. Chem. Letters 11, 171 (1975).*
- ⁸ *L. Piseri und G. Zerbi, J. Chem. Phys. 48, 3561 (1968).*

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. W. Brockner
Anorganisch-Chemisches Institut
Technische Universität Clausthal
Paul-Ernst-Straße 4
D-3392 Clausthal-Zellerfeld
Bundesrepublik Deutschland*