

Mittlere Schwingungsamplituden und thermodynamische Funktionen von OsOF_5

Von

Enrique J. Baran

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

(Eingegangen am 28. Oktober 1976)

Mean Amplitudes of Vibration and Thermodynamic Functions of OsOF_5

Mean amplitudes of vibration and thermodynamic functions of OsOF_5 have been calculated in a wide temperature range, using known spectroscopic data. The results are briefly discussed.

Osmium-oxid-pentafluorid, OsOF_5 , ist eine der wenigen bekannten Verbindungen mit siebenwertigem Osmium. Die Substanz kann man durch Reaktion von metallischen Osmium mit einem O_2/F_2 -Gemisch oder durch Fluorierung des OsO_2 darstellen¹. Sie liegt, unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen, sowohl im festen Zustand wie auch in der Gasphase oder als Flüssigkeit in molekularer Form, d. h. als diskrete OsOF_5 -Einheit, vor^{1, 2}.

Wie schon erste IR- und NMR-Messungen gezeigt haben, ist OsOF_5 mit ReOF_5 und JOF_5 isostrukturell und gehört somit der Punktgruppe C_{4v} an. Auch das gesamte Schwingungsspektrum ist gut bekannt und wurde an Hand der erwähnten Punktgruppe völlig zugeordnet³. Aus diesen Ergebnissen wurde kürzlich eine Berechnung der Kraftkonstanten unternommen⁴.

Um weitere Einsicht in die Schwingungseigenschaften dieser interessanten Species zu erhalten, haben wir jetzt auch eine Berechnung ihrer mittleren Schwingungsamplituden und der thermodynamischen Funktionen durchgeführt.

Mittlere Schwingungsamplituden von OsOF_5

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir die sogenannte „Methode der charakteristischen Schwingungen“^{5, 6} herangezogen und bei der Zuordnung von Schwingungsfrequenzen zu

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden von OsOF₅ im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K (Werte in Å)*

T , K	$u_{\text{Os-O}}$	$u_{\text{Os-Feq}}$	$u_{\text{Os-Fax}}$	$u_{\text{Feq Feq}}$	$u_{\text{Feq O}}$	$u_{\text{Feq Fax}}$
0	0,0344	0,0376	0,0389	0,075	0,065	0,069
100	0,0344	0,0376	0,0389	0,077	0,065	0,071
200	0,0345	0,0379	0,0393	0,089	0,069	0,078
298,16	0,0348	0,0390	0,0407	0,102	0,076	0,087
300	0,0348	0,0390	0,0407	0,102	0,076	0,087
400	0,0355	0,0409	0,0429	0,115	0,083	0,097
500	0,0367	0,0432	0,0455	0,127	0,091	0,107
600	0,0380	0,0456	0,0483	0,138	0,098	0,116
700	0,0396	0,0481	0,0511	0,148	0,105	0,124
800	0,0412	0,0506	0,0538	0,158	0,111	0,132
900	0,0429	0,0531	0,0565	0,167	0,117	0,140
1000	0,0445	0,0555	0,0591	0,176	0,123	0,147

Tabelle 2. *Thermodynamische Funktionen von OsOF₅ für den idealen Gaszustand bei 1 Atm (in cal · Mol⁻¹ · K⁻¹)*

T , K	C_p	$(H^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$	S°
100	14,43	9,93	52,08	62,00
200	23,01	14,50	60,39	74,88
298,16	28,18	18,22	66,90	85,12
300	28,26	18,28	67,01	85,29
400	31,39	21,20	72,69	93,89
500	33,29	23,45	77,67	101,12
600	34,48	25,19	82,11	107,30
700	35,26	26,58	86,10	112,68
800	35,80	27,70	89,72	117,42
900	36,19	28,62	93,04	121,66
1000	36,47	29,39	96,10	125,49
1100	36,69	30,05	98,93	128,98
1200	36,85	30,61	101,57	132,18
1300	36,98	31,09	104,04	135,13
1400	37,09	31,52	106,36	137,88
1500	37,17	31,89	108,55	140,44
1600	37,24	32,22	110,62	142,84
1700	37,30	32,52	112,58	145,10
1800	37,35	32,79	114,45	147,23
1900	37,39	33,03	116,23	149,25
2000	37,42	33,25	117,93	151,17

den verschiedenen Molekülbruchstücken die gleichen Kriterien wie bei früher berechneten Molekülen und Ionen der gleichen Symmetrie^{7, 8} angewandt.

Die erforderlichen spektroskopischen Daten, samt Zuordnung, wurden der Arbeit von *Holloway et al.*³ entnommen und folgende Strukturparameter benutzt: $d(\text{Os—O}) = 1,74 \text{ \AA}$, $d(\text{Os—F}_{\text{eq}}) = 1,78 \text{ \AA}$, $d(\text{Os—F}_{\text{ax}}) = 1,72 \text{ \AA}$, $\sphericalangle \text{OOsF}_{\text{eq}} = \sphericalangle \text{F}_{\text{eq}}\text{OsF}_{\text{eq}} = \sphericalangle \text{F}_{\text{eq}}\text{OsF}_{\text{ax}} = 90^\circ$ (vgl. ^{2, 4}), wobei sich F_{eq} auf die vier Fluoratome, welche äquatoriale Positionen besetzen, bezieht und F_{ax} auf das Fluoratom in *trans*-Stellung zum Sauerstoff.

Die Os—O-Amplitudenwerte zwischen 0 und 1000 K, welche sehr charakteristisch sind, zeigen hier praktisch den gleichen Wert wie z. B. bei OsO_4 und bei OsO_3N^- (Tab. 1; vgl. ⁶). Die Werte der Os—F-Amplituden liegen auch in einem ganz ähnlichen Bereich wie beim OsF_6 ⁹, während die Werte der beiden nicht gebundenen F...F-Paare praktisch denjenigen der kurzen F...F-Abstände des Hexafluorids entsprechen⁹.

Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß die mittleren Schwingungsamplituden für die Os— F_{ax} -Bindung ein wenig höher als die entsprechenden Werte für die Os— F_{eq} -Bindung ausfallen. Dies bedeutet nämlich, daß letztere Bindung etwas stärker sein sollte, was aber sowohl mit den berechneten Kraftkonstanten⁴ wie auch mit einfachen Überlegungen über die Bindungsart¹ in Widerspruch steht. Man muß also diese geringen Unterschiede als nicht signifikant betrachten und annehmen, daß beide Os—F-Amplitudenwerte praktisch gleich sind und wahrscheinlich den angegebenen Os— F_{eq} -Werten näher liegen. Auch beim ReOF_5 zeigt sich für die beiden Re—F-Bindungen ein ähnliches Verhalten¹⁰, und es ist daher durchaus möglich, daß dies mit der angewandten Rechenmethode zusammenhängt.

Thermodynamische Funktionen von OsOF_5

Thermodynamische Funktionen für den idealen Gaszustand, bei 1 Atm. Druck und bei verschiedenen Temperaturen wurden nach dem Modell des harmonischen Oszillators und starren Rotators¹¹ berechnet. Für die Hauptträgheitsmomente ließen sich folgende Werte berechnen: $I_x = I_y = 373,37 \cdot 10^{-40}$ und $I_z = 399,56 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$. Die Symmetriezahl ist 4.

Die Ergebnisse, Molwärme (C_p), reduzierte Enthalpie $(H^\circ - H_0^\circ)/T$, reduzierte freie Enthalpie $(G^\circ - H_0^\circ)/T$ und Entropie (S°), sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die Berechnungen wurden an 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 República Argentina“ durchgeführt.

Literatur

- ¹ *N. Bartlett* und *N. K. Jha*, *J. chem. Soc.* **1968 A**, 536.
- ² *N. Bartlett* und *J. Trotter*, *J. chem. Soc.* **1968 A**, 543.
- ³ *J. H. Holloway*, *H. Selig* und *H. H. Claassen*, *J. Chem. Phys.* **54**, 4305 (1971).
- ⁴ *V. C. Deshpande* und *R. S. Joshi*, *Current Sci.* **44**, 302 (1975).
- ⁵ *A. Müller*, *C. J. Peacock*, *H. Schulze* und *U. Heidborn*, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- ⁶ *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.
- ⁷ *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **107**, 473 (1976).
- ⁸ *E. J. Baran* und *I. L. Botto*, *Z. Chem.* **16**, 329 (1976).
- ⁹ *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **105**, 362 (1974).
- ¹⁰ *E. J. Baran*, in Vorbereitung.
- ¹¹ *K. S. Pitzer*, *Quantum Chemistry*. New York: Prentice-Hall. 1953.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. J. Baran
Facultad de Ciencias Exactas
Calle 47 esq. 115
1900 La Plata
Argentinien