

Untersuchungen an Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen III¹

Die Berechnung thermodynamischer Funktionen verschiedener Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogenide

HANS-GEORG HORN und ACHIM MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. 21 a, 431—433 [1966]; eingegangen am 9. Oktober 1965)

Für OPF_2Cl , OPCl_2F , OPF_2Br , OPBr_2F , OPCl_2Br , OPBr_2Cl , SPF_2Cl , SPCl_2F , SPF_2Br , SPBr_2F , SPCl_2Br und SPBr_2Cl werden die Molwärme, die Entropie, die Enthalpie und die reduzierte freie Enthalpie im Temperaturbereich $200^\circ\text{K} < T < 1000^\circ\text{K}$ für 12 verschiedene Temperaturen unter Zugrundelegung des Modelles eines starren Rotators und harmonischen Oszillators berechnet.

NAGARAJAN² und VENKATESWARLU et al.³ berichteten kürzlich über die Berechnungen thermodynamischer Funktionen von Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogeniden des Typs OPX_3 bzw. SPX_3 mit C_{3v} -Symmetrie. Für Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogenide des Typs OPX_2Z und SPX_2Z der Symmetrie C_s sind bisher keine Rechnungen durchgeführt worden. Das veranlaßte uns, im Rahmen unserer Untersuchungen an Phosphoryl- und Thiophosphorylverbindungen, die Molwärme C_p^0 , Entropie S^0 , die reduzierte Enthalpie $(H^0 - H_0^0)/T$ und die reduzierte freie Enthalpie $(G^0 - H_0^0)/T$ für den idealen Gaszustand zu berechnen.

Den Rechnungen wurde das Modell des starren Rotators und harmonischen Oszillators zugrunde gelegt. Die Frequenzen der Normalschwingungen

sind Arbeiten von DELWAULLE und FRANCOIS⁴ entnommen. Die bei DELWAULLE und FRANCOIS als zufällig zweifach entartet angegebenen Schwingungsfrequenzen wurden bei der Berechnung der Oszillationsanteile mit einem Gewichtungsfaktor 2 versehen.

Zur Berechnung des Produktes der Hauptträgheitsmomente $I_A \cdot I_B \cdot I_C$ mit Hilfe der Formel von HIRSCHFELDER⁵ wurden für SPF_2Br , SPBr_2F , OPF_2Cl , OPCl_2F die in der Literatur^{6,7} angegebenen Abstände benutzt, für die übrigen Verbindungen die in Tab. 1 angegebenen geschätzten Werte. Dieses erscheint berechtigt, da einerseits die PX-Bindungsabstände ($\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) bei bisher untersuchten Verbindungen nur geringfügig schwanken und zum anderen eine Unsicherheit in den Trägheitsmomenten nur mit geringfügigem Fehler in die

	d_{PO}	d_{PS}	d_{PF}	d_{PCl}	d_{PBr}	MG
OPF_2Cl ^{6,7}	1,55	—	1,51	2,01	—	120,42
OPCl_2F ^{6,7}	1,54	—	1,50	1,99	—	136,88
OPF_2Br	1,55	—	1,50	—	2,10	164,88
OPBr_2F	1,55	—	1,50	—	2,10	225,79
OPCl_2Br	1,55	—	—	2,00	2,10	197,79
OPBr_2Cl	1,55	—	—	2,00	2,10	242,24
SPF_2Cl	—	1,87	1,45	2,01	—	136,49
SPCl_2F	—	1,87	1,50	2,01	—	152,94
SPF_2Br ^{6,7}	—	1,87	1,45	—	2,14	180,94
SPBr_2F ^{6,7}	—	1,87	1,50	—	2,18	241,85
SPCl_2Br	—	1,87	—	2,01	2,16	213,85
SPBr_2Cl	—	1,87	—	2,01	2,16	258,31

Tab. 1. Die der Berechnung des Produktes der Hauptträgheitsmomente zugrunde gelegten Bindungsabstände in Å und Molekulargewichte.

¹ II. Mitt.: A. MÜLLER, H.-G. HORN u. O. GLEMSE, Z. Naturforschg. 20 b, 1150 [1965].

² G. NAGARAJAN, J. Sci. Ind. Res. 21 B, 356 [1962].

³ K. VENKATESWARLU u. R. THANALAKSHMI, Acta Phys. Polon. 22, 425 [1962].

⁴ M. L. DELWAULLE u. F. FRANCOIS, J. Chim. Phys. 46, 87 [1949].

⁵ J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. 8, 431 [1940].

⁶ L. E. SUTTON, Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, The Chemical Society, London 1958.

⁷ J. R. VAN WAZER, Phosphorus and its Compounds, Interscience Publ., New York 1958, Vol. 1, S. 222.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

T (°K)	C_p^0	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$	$\frac{G^0 - H_0^0}{-T}$	S^0	C_p^0	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$	$\frac{G^0 - H_0^0}{-T}$	S^0	C_p^0	$\frac{H^0 - H_0^0}{T}$	$\frac{G^0 - H_0^0}{-T}$	S^0
OPF ₂ Cl					OPCl ₂ F					OPF ₂ Br		
200	14,514	10,286	56,940	67,225	15,847	11,032	58,714	69,746	15,231	10,770	59,232	70,001
250	16,314	11,313	59,342	70,655	17,624	12,181	61,190	73,371	16,929	11,833	61,743	73,576
298,16	17,747	12,245	61,424	73,669	18,967	13,176	63,457	76,633	18,254	12,778	63,927	76,705
300	17,790	12,270	61,515	73,785	19,004	13,213	63,523	76,756	18,299	12,803	63,990	76,793
350	18,984	13,146	63,449	76,595	20,089	14,115	65,645	79,760	19,612	13,670	66,033	79,703
400	19,970	13,937	65,252	79,190	20,945	14,719	67,589	82,506	20,351	14,454	67,908	82,362
500	21,460	15,305	68,522	83,827	22,226	16,260	71,052	87,312	21,728	15,785	71,307	87,092
600	22,489	16,419	71,407	87,827	23,084	17,327	74,112	91,439	22,679	16,838	74,433	91,073
700	23,219	17,356	74,051	91,408	23,686	18,203	76,868	95,072	23,364	17,731	76,904	94,635
800	23,744	18,126	76,420	94,546	24,121	18,922	79,365	98,287	23,852	18,467	79,341	97,808
900	24,121	18,750	78,528	97,278	24,434	19,588	81,518	101,106	24,216	19,075	81,501	100,577
1000	24,420	19,323	80,609	99,932	24,677	20,010	83,618	103,628	24,495	19,613	83,568	103,181
OPBr ₂ F					OPCl ₂ Br					OPBr ₂ Cl		
200	17,262	12,147	62,856	75,004	17,871	12,416	62,247	74,661	18,560	13,019	64,479	77,498
250	18,796	13,325	65,690	79,015	19,472	13,676	65,159	78,834	20,044	14,281	67,540	81,821
298,16	19,916	14,297	68,114	82,411	20,598	14,706	67,657	82,364	21,066	15,302	70,133	85,435
300	19,970	14,365	68,206	82,571	20,637	14,749	67,761	82,511	21,096	15,342	70,247	85,589
350	20,874	15,207	70,491	85,698	21,510	15,659	70,106	85,764	21,883	16,221	72,671	88,892
400	21,599	15,959	72,572	88,532	22,179	16,416	72,222	88,638	22,487	16,961	74,874	91,834
500	22,691	17,201	76,248	93,449	23,150	17,685	76,064	93,749	23,380	18,180	78,838	97,019
600	23,438	18,191	79,509	97,699	23,796	18,650	79,357	98,007	23,958	19,085	82,198	101,283
700	23,953	18,967	82,329	101,297	24,244	19,419	82,296	101,715	24,371	19,817	85,198	105,015
800	24,334	19,625	84,939	104,563	24,563	20,038	84,903	104,941	24,667	20,415	87,935	108,349
900	24,609	20,164	87,700	107,466	24,801	20,560	87,310	107,868	24,878	20,884	90,285	111,169
1000	24,820	20,622	89,454	110,076	24,979	20,997	89,511	110,508	25,397	21,847	93,227	115,074
SPF ₂ Cl					SPCl ₂ F					SPF ₂ Br		
200	15,839	11,060	58,553	69,613	17,193	11,742	60,457	72,199	16,528	11,585	60,822	72,407
250	17,666	12,201	61,142	73,344	18,988	13,135	63,116	76,251	18,243	12,748	63,533	76,281
298,16	19,071	13,197	63,379	76,576	20,303	14,193	65,525	79,718	19,569	13,747	65,866	79,614
300	19,135	13,239	63,458	76,697	20,355	14,224	65,594	79,818	19,629	13,796	65,968	79,764
350	20,292	14,164	65,568	79,732	21,387	15,186	67,687	83,072	20,702	14,697	68,137	82,834
400	21,216	14,994	67,523	82,517	22,181	16,016	69,979	85,996	21,552	15,497	70,144	85,641
500	22,530	16,366	71,019	87,385	23,272	17,359	73,667	91,025	22,776	16,849	73,783	90,632
600	23,387	17,490	74,132	91,622	23,952	18,404	76,953	95,357	23,570	17,908	76,945	94,854
700	23,953	18,361	76,861	95,221	24,410	19,238	79,838	99,076	24,104	18,762	79,782	98,543
800	24,359	19,101	79,408	98,509	24,712	19,891	82,428	102,319	24,470	19,458	82,364	101,822
900	24,639	19,691	81,668	101,359	24,934	20,442	84,806	105,248	24,734	20,037	84,726	104,762
1000	24,852	20,191	83,746	103,938	25,099	20,900	86,964	107,864	24,939	20,513	86,814	107,327
SPBr ₂ F					SPCl ₂ Br					SPBr ₂ Cl		
200	18,556	13,057	64,563	77,620	18,979	13,398	64,123	77,521	19,924	14,084	66,144	80,229
250	20,105	14,328	67,629	81,956	20,796	14,733	67,268	82,001	21,369	15,406	69,164	84,570
298,16	21,205	15,348	70,241	85,589	21,896	15,811	69,968	85,779	22,355	16,451	72,236	88,687
300	21,257	15,386	70,326	85,712	21,933	15,845	70,047	85,892	22,386	16,495	72,354	88,849
350	22,117	16,288	72,767	89,055	22,738	16,756	72,527	89,282	23,115	17,388	74,948	92,336
400	22,779	17,058	74,997	92,056	23,359	17,552	74,841	92,393	23,644	18,133	77,324	95,457
500	23,687	18,310	78,963	97,273	24,130	18,803	78,930	97,733	24,342	19,316	81,510	100,827
600	24,262	19,247	82,365	101,613	24,607	19,736	82,443	102,179	24,756	20,181	85,077	105,258
700	24,641	19,996	85,378	105,374	24,912	20,459	85,544	106,003	24,990	20,871	88,293	109,164
800	24,897	20,592	88,114	108,705	25,115	21,024	88,313	109,337	25,208	21,404	91,135	112,539
900	25,082	21,073	90,489	111,562	25,258	21,478	90,767	112,244	25,331	21,829	93,682	115,510
1000	25,219	21,492	92,771	114,263	25,362	21,850	92,979	114,829	25,425	22,188	96,024	118,215

Tab. 2. Thermodynamische Funktionen (in cal·grad⁻¹·mol⁻¹) für den idealen Gaszustand bei 1 Atmosphäre.

Die dritte Stelle nach dem Komma ist als nicht signifikant zu bezeichnen.

thermodynamischen Funktionen eingeht. [C_p^0 und $(H^0 - H_0^0)/T$ sind hier unabhängig von den Trägheitsmomenten.]

Für alle Verbindungen wurden Tetraederwinkel angenommen. Die Berechnung von C_p^0 , $(H^0 - H_0^0)/T$, S^0 und $(G^0 - H_0^0)/T$ erfolgte mit den bei PITZER⁸

angegebenen Formeln für 1 Atm. Die Symmetriezahl ist 1. Die zahlenmäßigen Ergebnisse für die verschiedenen Verbindungen gehen aus den Tab. 2 hervor.

Herrn Prof. Dr. O. GLEMSEER danken wir sehr für die Unterstützung und Förderung dieser Arbeit.

⁸ K. S. PITZER, Quantum Chemistry, Prentice Hall Inc., New York 1954.

Faktorgruppenanalyse der optischen Schwingungen von KReO_4 im Raman-Effekt und im Infrarotspektrum^{1, 2}

ACHIM MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **21 a**, 433—436 [1966]; eingegangen am 9. Oktober 1965)

Es werden die Faktorgruppen-Grundschnwingungen von KReO_4 im RAMAN-Effekt und im Infrarotspektrum diskutiert. Frühere Zuordnungen der inneren Schwingungen werden berichtigt und ergänzt. Weiterhin wird eine Erklärung für unterschiedliche Frequenzen, die im Rahmen einer Site-Gruppen-Behandlung gleichen Schwingungen entsprechen, im IR- und RAMAN-Spektrum gegeben. Im Infrarotspektrum von KReO_4 ($4000 \text{ cm}^{-1} > \nu > 33 \text{ cm}^{-1}$) werden alle 8 IR-aktiven Phononen ungerader Parität beobachtet.

Das RAMAN-Spektrum des tetraedrischen ReO_4^- -Ions in Lösung ist bekannt^{3, 4} und die Grundschnwingungen sind nach den irreduziblen Darstellungen der Punktgruppe T_d richtig zugeordnet. Das Spektrum weist nur 3 Linien auf, da ν_2 (E) fast mit ν_4 (F_2) zusammenfällt und wegen zu geringer Intensität nicht zu ermitteln ist. Das Festkörperspektrum (IR- und RAMAN-) von KReO_4 (Raumgruppe⁵: C_{4h}^6 Site-Symmetrie des ReO_4^- -Ions: S_4) im Bereich der inneren Schwingungen ist dagegen schwierig zuzuordnen. Eine vollständige Zuordnung der gemessenen RAMAN-Frequenzen konnte bisher nicht durchgeführt werden⁶.

Die inneren Schwingungen des ReO_4^- -Ions im KReO_4

Zuerst hat FONTEYNE⁷ RAMAN-Messungen im Bereich der inneren Schwingungen von KReO_4 durchgeführt und die Linien nach der Punktgruppe T_d zugeordnet (Tab. 1).

DUVAL und LECOMTE⁸ haben das IR-Spektrum von KReO_4 im Bereich der $\delta(\text{OReO})$ -Schwingungen untersucht. Die Autoren geben nur eine Bande bei 364 cm^{-1} an, die sie $\nu_4(F_2)$ zuordnen. BUSEY und KELLER⁶ haben das RAMAN-Spektrum von KReO_4 gemessen und geben eine teilweise Zuordnung der

¹ XIII. Mitteilung der Reihe: Schwingungsspektroskopische Untersuchungen anorganischer Festkörper. — XII. Mitt.: A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck. — XI. Mitt.: A. FADINI, A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. Naturforschg. **20 a**, 1241 [1965].

² V. Mitteilung der Reihe: Untersuchungen an Rhenium-Sauerstoffverbindungen. — I. Mitt.: O. GLEMSEER, A. MÜLLER u. U. STÖCKER, Z. Anorg. Allg. Chem. **333**, 25 [1964]. — II. Mitt.: O. GLEMSEER, A. MÜLLER u. H. SCHWARZKOPF, Z. Anorg. Allg. Chem. **334**, 21 [1964]. — III. Mitt.: A. MÜLLER, B. KREBS u. O. GLEMSEER, Naturwiss. **52**, 55 [1965]. — IV. Mitt.: A. MÜLLER, Z. Naturforschg. **20 a**, 745 [1965].

³ H. H. CLAASSEN u. A. J. ZIELEN, J. Chem. Phys. **22**, 707 [1954].

⁴ L. A. WOODWARD u. H. L. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. **52**, 615 [1956].

⁵ J. BEINTEMA, Z. Krist. (A) **97**, 300 [1937].

⁶ R. H. BUSEY u. O. L. KELLER, J. Chem. Phys. **41**, 215 [1964].

⁷ R. FONTEYNE, Natuurw. Tijdschr. Ghent **20**, 20, 112, 275 [1938]; **21**, 6, 141 [1939]. — In diesen Arbeiten sind ebenfalls RAMAN-Messungen an NaReO_4 und wäßriger Perheniumsäure durchgeführt worden. Literaturstellen und Frequenzen bei K. W. F. KOHLRAUSCH, Raman-Spektren, Leipzig 1943.

⁸ C. DUVAL u. J. LECOMTE, C. R. Acad. Sci. Paris **239**, 249 [1954]. — J. LECOMTE, Spectroscopie dans l'infrarouge im Handbuch der Physik, Bd. **26**, p. 825, Verlag Springer, Berlin 1958.