

Kraftkonstanten, mittlere Schwingungsamplituden, Coriolis-Kopplungskonstanten und thermodynamische Funktionen der Moleküle WOCl_4 und WOBr_4

W. Brockner *

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal,
3392 Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland

H. Hovdan und S. J. Cyvin

Institutt for teoretisk kjemi, Norges tekniske høgskole,
Universitetet i Trondheim, Trondheim, Norway

(Z. Naturforsch. **29 a**, 620–623 [1974]; eingegangen am 5. Januar 1974)

*Force Constants, Mean Amplitudes, Coriolis Coupling Constants,
 WOCl_4 , WOBr_4*

A normal co-ordinate analysis of the molecules WOCl_4 and WOBr_4 has been carried out following Wilson's FG matrix method. Valence force constants based on known (WOCl_4) and estimated (WOBr_4) molecular parameters have been evaluated. The results support the assignment of the known Raman spectra of WOCl_4 . Also the mean amplitudes of vibration and the perpendicular amplitude correction coefficients K have been computed for the temperatures $T=0$ and $T=298\text{ }^\circ\text{K}$. Furthermore the Coriolis coupling constants of the $\zeta^z(E_a \times E_b)$ -type have been determined. Some thermodynamic functions have also been calculated for an ideal gas state at one atmosphere pressure and different temperatures using the rigid rotor harmonic oscillator approximation.

Einleitung

In der Reihe WO_3 ¹ – WO_2Cl_2 ² – WOCl_4 ^{3–5} – WCl_6 ¹ ändern sich die Strukturen schrittweise vom Raumgitter (WO_3) zum monomeren Oktaeder (WCl_6). Desgleichen ändern sich auch die Wolfram-Sauerstoffabstände und damit verbunden die Größe der Valenz-Schwingungsfrequenzen^{2,6} der Wolfram-Sauerstoff-Bindungen. Im Falle des Wolframoxid-chlorides WOCl_4 ist bemerkenswert, daß sich das Raman-Spektrum des kristallinen Produktes^{6–8} in signifikanter Weise von dem der geschmolzenen^{7,8} bzw. gasförmigen^{6–8} und in SOCl_2 gelösten Verbindung^{7,8} unterscheidet.

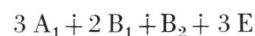
Im kristallinen WOCl_4 [Raumgruppe I4 (C_{4v}^5)]^{3–5} sind die Wolframatome über Sauerstoffbrücken zu linearen Ketten verbunden. Jedes Wolframatom ist von 2 Sauerstoff- und 4 Chloratomen in Form eines tetragonal verzerrten Oktaeders umgeben (C_{4v} -Symmetrie). Die W – O-Valenzfrequenzen des WOCl_4 liegen bei 880 und 897 cm^{-1} ^{7,8} und sind ähnlich denen im WO_2Cl_2 ² und WO_3 ².

Nach Raman-^{6–8} und IR-spektroskopischen^{3,6} Messungen liegt im geschmolzenen und gasförmigen

WOCl_4 die W-O-Valenzfrequenz wesentlich höher als in der festen Verbindung, nämlich bei 1028 cm^{-1} . Metall-Sauerstoff-Valenzfrequenzen im Bereich von 900 – 1100 cm^{-1} röhren von Metall-Sauerstoff-Doppelbindungen⁹ her, so daß angenommen werden darf, daß sowohl im geschmolzenen als auch im gasförmigen Zustand monomere WOCl_4 -Moleküle vorliegen. Zusätzlich gerechtfertigt wird eine solche Annahme durch eine Bestimmung der Gasdichte des WOCl_4 von Roscoe¹⁰ und durch eine Elektronenbeugungsuntersuchung an gasförmigem WOCl_4 von Spiridonov et alias¹¹.

Normalkoordinatenanalyse

Symmetriebetrachtungen und die Ähnlichkeit des Verlaufs der Raman-Spektren des geschmolzenen und gasförmigen WOCl_4 mit denen der Verbindung XeOF_4 ¹² und des Anions ClO_4^- ¹³ ergeben, daß das WOCl_4 -Molekül C_{4v} -Symmetrie hat. Für ein solches tetragonalpyramidales WOCl_4 -Molekül werden 9 Normalschwingungen erwartet:



Sonderdruckanforderungen an: Dr. W. Brockner, Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, Bundesrepublik Deutschland.

* Present address: Institutt for uorganisk kjemi, Norges tekniske høgskole, Universitetet i Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH, Norway.

This work has been digitized 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.



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.

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.

| Molekül | r_{X-Y} (Å) | r_{X-Z} (Å) | $\angle Y X Z$ (°) | Atomgewichte | | |
|-----------------|---------------|---------------|--------------------|--------------|--------|--------|
| | | | | X | Y | Z |
| WOCl_4 | 2,370 | 1,730 | 104 | 183,86 | 35,457 | 16,000 |
| WOBr_4 | 2,600 | 1,730 | 104 | 183,86 | 79,916 | 16,000 |

von denen alle 9 Raman-aktiv und 3 $A_1 + 3 E$ -Schwingungen IR-aktiv sind.

Um das WOCl_4 -Molekül als Beispiel der relativ seltenen XZY_4 -Verbindungen genauer zu studieren und letzte Zweifel der Zuordnung^{7,8} zu beseitigen, wurde eine Normalkoordinaten-Analyse nach der Wilson-FG-Matrizen-Methode¹⁴ zur Bestimmung der Kraftkonstanten durchgeführt. Desgleichen wurden die mittleren Schwingungsamplituden^{15–17}, die Coriolis-Kopplungs-Konstanten^{16,18} und einige thermodynamische Größen¹⁹ berechnet.

Vom WOBr_4 -Molekül, von dem bisher keine Daten bekannt geworden sind, wurde eine analoge Rechnung durchgeführt, wobei angenommen wird, daß das WOBr_4 ebenso wie WOCl_4 C_{4v} -Symmetrie hat und der W–O-Abstand sich im Vergleich zum WOCl_4 nicht ändert. Die angegebenen vorausberechneten Schwingungsfrequenzen (Tab. 3) wurden mit Hilfe der Annahme, daß die Kraftkonstanten des WOCl_4 übertragbar sind, erhalten.

Die benutzten Molekularparameter sind in Tab. 1 aufgeführt. Während für das WOCl_4 die Strukturparameter von Spiridonov et al.¹¹ verwendet werden konnten, mußten diejenigen des WOBr_4 abgeschätzt werden. Ausgehend vom festen WOBr_4 ⁵ ($r_{\text{W}-\text{Br}} = 2,45$ Å) und WBr_6 ²⁰ ($r_{\text{W}-\text{Br}} = 2,52$ Å) und in Analogie zum WOCl_4 , in dem im Vergleich zum WCl_6 ²⁰ eine Erhöhung des W–Cl-Abstandes festzustellen ist, wurde der W–Br-Abstand im WOBr_4 -Molekül auf 2,60 Å festgelegt. Sowohl der W–O-Abstand als auch der O–W–Br-Winkel wurden vom WOCl_4 ¹¹ übernommen.

Die verwendeten Symmetriekoordinaten sind an anderer Stelle bereits publiziert²¹ und ähnlich denen des XeOF_4 ¹². Auch wurden die hier gebrauchten Symmetriekoordinaten²¹ für die Berechnungen der mittleren Schwingungsamplituden von XeOF_4 und anderen XZY_4 -Molekülen²² benutzt.

Zur Berechnung der Kraftkonstanten wurde anfangs ein auf den Symmetriekoordinaten basierendes angenähertes Kraftfeld in Form einer diagonalen F -Matrix aufgestellt. Die benötigten Eingangswerte der Kraftkonstanten wurden an Hand von Daten verwandter Moleküle abgeschätzt. Insbesondere

Tab. 1. Zusammenfassung der verwendeten Molekularparameter der Moleküle WOCl_4 und WOBr_4 .

wurde die W=O-Valenzkraftkonstante von unveröffentlichten Arbeiten über Wolframoxide, die im Zusammenhang mit neuen Elektronenbeugungsuntersuchungen²³ durchgeführt wurden, übernommen. Die W–Cl-Valenzkraftkonstante stammt aus Berechnungen für WCl_6 ²⁰. Mit Hilfe eines Iterations-Rechenverfahrens gelang es so die Kraftkonstanten den beobachteten Frequenzwerten vollständig anzupassen. In Tab. 2 sind unsere letztlich errechneten Kraftkonstanten des WOCl_4 als Terme der F -Matrix angegeben.

| Rasse | F_{11} | F_{22} | F_{33} |
|-------|----------|----------|----------|
| A_1 | 9,14 | 3,28 | 0,35 |
| B_1 | 2,21 | 0,34 | |
| B_2 | 0,27 | | |
| E | 1,65 | 0,20 | 0,19 |

Tab. 2. Zusammenfassung der Diagonal- F -Matrixelemente als Terme der Kraftkonstanten (m dyn/Å) von WOCl_4 und WOBr_4 . Die Nicht-Diagonal-Elemente sind vernachlässigbar.

Die Valenzkraftkonstante für die W=O-Schwingung und diejenigen für die W–Cl-Valenzschwingungen, die sich aus den erhaltenen Ergebnissen ergeben, sind (in m dyn/Å):

$$f_d = 9,14 \text{ (W=O-Schwingung)},$$

$$f_r = 2,19 \text{ (W–Cl-Schwingung)},$$

$$f_{rr} = 0,27 \text{ (W–Cl-Wechselwirk.; adjacent bond)},$$

$$f_{rr'} = 0,55 \text{ (W–Cl-Wechselwirkg.; opposite bond)}.$$

Alle diese Kraftkonstanten sind vergleichbar mit denen anderer Wolfram-Chlor-Verbindungen und bestätigen somit auch die getroffene Zuordnung der Raman-Frequenzen^{7,8} des WOCl_4 .

Mit der Annahme von vernachlässigbaren Nicht-Diagonal- F -Matrix-Elementen konnte Übereinstimmung der errechneten Daten mit den beobachteten Frequenzwerten erreicht werden. Die berechneten Frequenzen des WOCl_4 sind in Tab. 3 den beobachteten gegenübergestellt. Desgleichen sind die vorausberechneten Frequenzwerte für das WOBr_4 mit in Tab. 3 aufgeführt.

Für die versuchsweise Berechnung der Schwingungsfrequenzen des WOBr_4 ist es nach unserer Meinung gerechtfertigt, die vollständige F -Matrix vom WOCl_4 zu übertragen, denn Kraftkonstantenberech-

Tab. 3. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des WOCl_4 und vorausberechnete Näherungsfrequenzwerte des WOBr_4 , sowie deren Zuordnung und Beschreibung der Normalschwingungen.

| Zuordnung | Schwingungsfrequenzen des WOCl_4 berechnet | Schwingungsfrequenzen des WOCl_4 beobachtet ^{7, 8} | Berechnete Frequenzen des WOBr_4 | Beschreibung der Normalmoden |
|-----------|--|---|---|------------------------------|
| A_1 | ν_1 | 1028 | 1028 | (W=O) str |
| | ν_2 | 405 | 278 | (W-Y) str |
| | ν_3 | 161 | 124 | (W-Y) _b |
| B_1 | ν_4 | 325 | 216 | (W-Y) str |
| | ν_5 | 109 | 70 | (W-Y) _b |
| B_2 | ν_6 | 223 | 149 | (W-Y) _b |
| E | ν_7 | 336 | 293 | (W-Y) str |
| | ν_8 | 265 | 238 | (W-Y) _b |
| | ν_9 | 149 | 104 | (W-Y) _b |

$Y = \text{Cl}, \text{Br}$; str = stretching, b = bending

nungen für WCl_6 und WBr_6 zeigen, daß die Valenzkraftkonstante der W-Br-Schwingung annähernd so groß ist wie die der W-Cl-Schwingung ($f_{\text{W-Br}} = 2,6478$, $f_{\text{W-Cl}} = 2,7141 \text{ m dyn}/\text{\AA}$)²⁰. Diese Diagonal-F-Matrix (Tab. 2) ergibt die vorausberechneten WOBr_4 -Frequenzwerte.

Auch die Berechnung der Potentialenergieverteilung bestätigt die angegebene Beschreibung der Normalschwingungen. Bei den A_1 -, B_1 - und B_2 -Rassen sind die Details nicht sonderlich interessant, da nahezu unvermischt Schwingungen vorliegen und deshalb werden sie hier nicht aufgeführt. Dagegen zeigt die Potentialenergieverteilung der E-Schwingungen des WOCl_4 und WOBr_4 (Tab. 4), daß ν_7 und ν_8 zwar noch charakteristisch, aber doch stark gekoppelt sind. Dadurch werden die relativ hohen ν_7 - und ν_8 -Frequenzen, die besonders beim WOBr_4 auftreten, verständlich. In Tab. 4 ist die berechnete Potentialenergieverteilung für WOCl_4 und WOBr_4 angegeben.

Tab. 4. Potentialenergieverteilung (PED) der E-Species für WOCl_4 und WOBr_4 .

| Molekül | Zuordnung | Frequenzen (cm^{-1}) | PED-Terme |
|-----------------|-----------|---------------------------------|-----------------------|
| WOCl_4 | ν_7 | 336 | 0,90 $S_1 + 0,10 S_2$ |
| | ν_8 | 265 | 0,09 $S_1 + 0,90 S_2$ |
| | ν_9 | 149 | 0,98 S_3 |
| WOBr_4 | ν_7 | 293 | 0,32 $S_1 + 0,68 S_2$ |
| | ν_8 | 238 | 0,63 $S_1 + 0,32 S_2$ |
| | ν_9 | 104 | 0,95 S_3 |

Mittlere Schwingungsamplituden^{15, 16}

Die mittleren Schwingungsamplituden wurden auf der Grundlage der bekannten spektroskopischen Frequenzen des WOCl_4 ^{7, 8} berechnet. Obwohl die mittleren Schwingungsamplituden aus den Intensitätsdaten von Elektronenbeugungsuntersuchungen erhalten werden können, haben Spiridonov et al.¹¹ keine solchen Werte mitgeteilt. Es wäre sehr aufschlußreich, die mittleren Schwingungsamplitudenwerte, die sich aus der Elektronenbeugungsstudie ergeben, mit unseren Resultaten zu vergleichen. Zudem könnten die vorliegenden Werte zu einer verfeinerten Interpretation der experimentellen Elektronenbeugungsdaten¹⁷ benutzt werden. Die K-Werte, die definiert sind als

$$K = (\langle \Delta x^2 \rangle + \langle \Delta y^2 \rangle) / (2 R),$$

wobei $\langle \Delta x^2 \rangle$ und $\langle \Delta y^2 \rangle$ die senkrechtstehenden quadratischen mittleren Schwingungsamplituden für die jeweiligen Atompaare sind und R der entsprechende Gleichgewichtsabstand ist, sind für denselben Zweck zu verwenden. Neben den mittleren Schwingungsamplituden (u) sind die K-Werte beim absoluten Nullpunkt und 298 °K mit in Tab. 5 aufgeführt.

| | Abstand | R (Å) | u (0) | u (298) | K (0) | K (298) |
|-----------------|---------------------------------|---------|---------|-----------|---------|-----------|
| WOCl_4 | O . . . Cl | 3,254 | 0,0670 | 0,0910 | 0,0014 | 0,0031 |
| | O . . . W | 1,730 | 0,0334 | 0,0336 | 0,0022 | 0,0038 |
| | $\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_3$ | 3,252 | 0,0667 | 0,1027 | 0,0012 | 0,0039 |
| | $\text{Cl}_2 \dots \text{Cl}_4$ | 4,599 | 0,0549 | 0,0734 | 0,0003 | 0,0006 |
| | Cl . . . W | 2,370 | 0,0407 | 0,0497 | 0,0010 | 0,0031 |
| WOBr_4 | O . . . Br | 3,454 | 0,0625 | 0,0892 | 0,0013 | 0,0032 |
| | O . . . W | 1,730 | 0,0334 | 0,0336 | 0,0023 | 0,0040 |
| | $\text{Br}_2 \dots \text{Br}_3$ | 3,568 | 0,0547 | 0,1008 | 0,0008 | 0,0037 |
| | $\text{Br}_2 \dots \text{Br}_4$ | 5,046 | 0,0451 | 0,0717 | 0,0002 | 0,0005 |
| | Br . . . W | 2,600 | 0,0347 | 0,0476 | 0,0007 | 0,0028 |

Tab. 5. Berechnete mittlere Schwingungsamplituden (u) und K-Werte (Å) bei 0 und 298 °K für WOCl_4 und WOBr_4 .

Coriolis-Kopplungskonstanten^{16, 18}

In dem für das WOCl_4 benutzten Molekularmodell sind die wichtigsten Coriolis-Kopplungskonstanten solche des ζ^z -Typs für $E(a) \times E(b)$, die die Kopplung entarteter Schwingungen charakterisieren. Die Resultate für WOCl_4 und WOBr_4 sind in Tab. 6 aufgeführt. Die ζ^z -Werte des WOBr_4 sind unsicher, da experimentell bestimmte Frequenzwerte nicht bekannt sind. Der Vollständigkeit halber werden sie hier mit angegeben.

| | WOCl_4 | WOBr_4 |
|-----------|-----------------|-----------------|
| ζ_7 | 0,46 | 0,89 |
| ζ_8 | 0,80 | 0,64 |
| ζ_9 | -0,45 | -0,64 |

Tab. 6.
Coriolis-Kopplungs-
konstanten des
 WOCl_4 und WOBr_4 .

Thermodynamische Funktionen

Mit Hilfe der bekannten Frequenzwerte des WOCl_4 und den angegebenen Molekularkonstanten (Tab. 1) wurden einige thermodynamische Größen wie die Molwärme, die reduzierte Enthalpie, die reduzierte freie Enthalpie und die Entropie im Temperaturbereich von 0–1000 °K für den idealen

Gaszustand mit 1 atm. Druck berechnet. Den Rechnungen zugrunde gelegt wurde das üblicherweise benutzte Modell eines starren Rotators und harmonischen Oszillators¹⁹. Unsere Ergebnisse für das WOCl_4 zeigt Tabelle 7.

Tab. 7. Zusammenfassung einiger berechneter thermodynamischer Größen des WOCl_4 für den idealen Gaszustand bei 1 atm. Druck und Temperaturen bis 1000 °K. 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 . Alle thermodynamischen Größen in cal Grad⁻¹ Mol⁻¹.

| T (°K) | C_p^0 | $\frac{H^0 - H_0^0}{T}$ | $\frac{G^0 - H_0^0}{T}$ | S^0 |
|----------|---------|-------------------------|-------------------------|--------|
| 100 | 17,21 | 11,29 | 55,75 | 67,04 |
| 200 | 24,67 | 16,43 | 65,26 | 81,69 |
| 300 | 27,54 | 19,72 | 72,60 | 92,32 |
| 400 | 28,97 | 21,87 | 78,59 | 100,46 |
| 500 | 29,80 | 23,38 | 83,64 | 107,02 |
| 600 | 30,32 | 24,50 | 88,00 | 112,50 |
| 700 | 30,67 | 25,36 | 91,85 | 117,20 |
| 800 | 30,91 | 26,04 | 95,28 | 121,32 |
| 900 | 31,08 | 26,59 | 98,38 | 124,97 |
| 1000 | 31,21 | 27,04 | 101,21 | 128,25 |

W. Brockner dankt Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

- ¹ R. W. G. Wyckoff, Crystal Structures, 2nd Ed., Interscience Vol. 2, p. 82, 203.
- ² R. Mattes u. F. Schröder, Z. Naturforsch. **24 b**, 1095 [1969].
- ³ H. Hess u. L. Dorn, Angew. Chem. **76**, 587 [1964].
- ⁴ H. Hartung, Z. Chem. **4**, 232 [1964].
- ⁵ H. Hess u. H. Hartung, Z. allg. anorg. Chem. **344**, 157 [1966].
- ⁶ I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, D. J. Reynolds u. G. A. Ozin, J. Chem. Soc. (A) **1970**, 1210.
- ⁷ W. Bues, W. Brockner u. F. Demiray, Raman Newsletter **57**, 13 [1973].
- ⁸ W. Bues, W. Brockner u. F. Demiray, Spectrochim. Acta, **30 A**, 579 [1974].
- ⁹ C. G. Barraclough, J. Lewis u. R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. **1959**, 3552.
- ¹⁰ H. E. Roscoe, Annalen **162**, 360 [1872].
- ¹¹ V. P. Spiridonov, E. Z. Zasorin, I. M. Zharskii u. G. I. Novikov, Zh. Strukt. Khim. **13**, 511 [1972].
- ¹² G. M. Begun, W. H. Fletcher u. D. F. Smith, J. Chem. Phys. **42**, 2236 [1965].
- ¹³ K. O. Christe u. E. C. Curtis, Inorg. Chem. **11**, 2209 [1972].
- ¹⁴ E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.
- ¹⁵ S. J. Cyvin, Spectrochim. Acta **10**, 828 [1959].
- ¹⁶ S. J. Cyvin, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Elsevier, Amsterdam 1968.
- ¹⁷ K. Kuchitsu u. S. J. Cyvin in S. J. Cyvin, Molecular Structures and Vibrations, Elsevier, Amsterdam 1972, p. 183.
- ¹⁸ J. H. Meal u. S. R. Polo, J. Chem. Phys. **24**, 1119, 1126 [1956].
- ¹⁹ K. S. Pitzer, Quantum Chemistry, Prentice Hall Inc., New York 1954.
- ²⁰ G. Nagarajan, Indian J. Pure Appl. Phys. **2**, 86 [1963].
- ²¹ J. Brunvoll u. S. J. Cyvin, J. Mol. Structure **6**, 289 [1970].
- ²² S. J. Cyvin, J. Brunvoll u. A. G. Robiette, J. Mol. Structure **3**, 259 [1969].
- ²³ I. Hargittai, M. Hargittai, V. P. Spiridonov u. E. Erokhin, J. Mol. Structure **8**, 31 [1971].