

# Kraftkonstanten, mittlere Schwingungsamplituden, Coriolis-Kopplungskonstanten und thermodynamische Funktionen der Moleküle $\text{WOCl}_4$ und $\text{WOBr}_4$

W. Brockner \*

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

H. Hovdan und S. J. Cyvin

Institut 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,  
Thermodynamic Functions,  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{WOBr}_4$*

A normal co-ordinate analysis of the molecules  $\text{WOCl}_4$  and  $\text{WOBr}_4$  has been carried out following Wilson's FG matrix method. Valence force constants based on known ( $\text{WOCl}_4$ ) and estimated ( $\text{WOBr}_4$ ) molecular parameters have been evaluated. The results support the assignment of the known Raman spectra of  $\text{WOCl}_4$ . Also the mean amplitudes of vibration and the perpendicular amplitude correction coefficients  $K$  have been computed for the temperatures  $T=0$  and  $T=298^\circ\text{K}$ . 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  $\text{WO}_3^1 - \text{WO}_2\text{Cl}_2^2 - \text{WOCl}_4^{3-5} - \text{WCl}_6^1$  ändern sich die Strukturen schrittweise vom Raumgitter ( $\text{WO}_3$ ) zum monomeren Oktaeder ( $\text{WCl}_6$ ). Desgleichen ändern sich auch die Wolfram-Sauerstoffabstände und damit verbunden die Größe der Valenz-Schwingungsfrequenzen<sup>2,6</sup> der Wolfram-Sauerstoff-Bindungen. Im Falle des Wolframoxidchlorides  $\text{WOCl}_4$  ist bemerkenswert, daß sich das Raman-Spektrum des kristallinen Produktes<sup>6-8</sup> in signifikanter Weise von dem der geschmolzenen<sup>7,8</sup> bzw. gasförmigen<sup>6-8</sup> und in  $\text{SOCl}_2$  gelösten Verbindung<sup>7,8</sup> unterscheidet.

Im kristallinen  $\text{WOCl}_4$  [Raumgruppe  $I4(C_4^5)$ ]<sup>3-5</sup> sind die Wolframatome über Sauerstoffbrücken zu linearen Ketten verbunden. Jedes Wolfratom ist von 2 Sauerstoff- und 4 Chloratomen in Form eines tetragonal verzerrten Oktaeders umgeben ( $C_{4v}$ -Symmetrie). Die W–O-Valenzfrequenzen des  $\text{WOCl}_4$  liegen bei 880 und 897  $\text{cm}^{-1}$ <sup>7,8</sup> und sind ähnlich denen im  $\text{WO}_2\text{Cl}_2^2$  und  $\text{WO}_3^2$ .

Nach Raman-<sup>6-8</sup> und IR-spektroskopischen<sup>3,6</sup> Messungen liegt im geschmolzenen und gasförmigen

$\text{WOCl}_4$  die W-O-Valenzfrequenz wesentlich höher als in der festen Verbindung, nämlich bei 1028  $\text{cm}^{-1}$ . Metall-Sauerstoff-Valenzfrequenzen im Bereich von 900–1100  $\text{cm}^{-1}$  rühren von Metall-Sauerstoff-Doppelbindungen<sup>9</sup> her, so daß angenommen werden darf, daß sowohl im geschmolzenen als auch im gasförmigen Zustand monomere  $\text{WOCl}_4$ -Moleküle vorliegen. Zusätzlich gerechtfertigt wird eine solche Annahme durch eine Bestimmung der Gasdichte des  $\text{WOCl}_4$  von Roscoe<sup>10</sup> und durch eine Elektronenbeugungsuntersuchung an gasförmigem  $\text{WOCl}_4$  von Spiridonov et al.<sup>11</sup>.

## Normalkoordinatenanalyse

Symmetriebetrachtungen und die Ähnlichkeit des Verlaufs der Raman-Spektren des geschmolzenen und gasförmigen  $\text{WOCl}_4$  mit denen der Verbindung  $\text{XeOF}_4$ <sup>12</sup> und des Anions  $\text{ClOF}_4^-$ <sup>13</sup> ergeben, daß das  $\text{WOCl}_4$ -Molekül  $C_{4v}$ -Symmetrie hat. Für ein solches tetragonalpyramidales  $\text{WOCl}_4$ -Molekül werden 9 Normalschwingungen erwartet:

$$3 A_1 + 2 B_1 + B_2 + 3 E$$

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

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



Molekül	$r_{X-Y} (\text{\AA})$	$r_{X-Z} (\text{\AA})$	$\angle YXZ (^\circ)$	Atomgewichte		
				X	Y	Z
$\text{WOCl}_4$	2,370	1,730	104	183,86	35,457	16,000
$\text{WOBr}_4$	2,600	1,730	104	183,86	79,916	16,000

Tab. 1. Zusammenfassung der verwendeten Molekularparameter der Moleküle  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$ .

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

Um das  $\text{WOCl}_4$ -Molekül als Beispiel der relativ seltenen  $\text{XZY}_4$ -Verbindungen genauer zu studieren und letzte Zweifel der Zuordnung<sup>7,8</sup> zu beseitigen, wurde eine Normalkoordinaten-Analyse nach der Wilson-FG-Matrizen-Methode<sup>14</sup> zur Bestimmung der Kraftkonstanten durchgeführt. Desgleichen wurden die mittleren Schwingungsamplituden<sup>15-17</sup>, die Coriolis-Kopplungs-Konstanten<sup>16,18</sup> und einige thermodynamische Größen<sup>19</sup> berechnet.

Vom  $\text{WOBr}_4$ -Molekül, von dem bisher keine Daten bekannt geworden sind, wurde eine analoge Rechnung durchgeführt, wobei angenommen wird, daß das  $\text{WOBr}_4$  ebenso wie  $\text{WOCl}_4$   $C_{4v}$ -Symmetrie hat und der W–O-Abstand sich im Vergleich zum  $\text{WOCl}_4$  nicht ändert. Die angegebenen vorausberechneten Schwingungsfrequenzen (Tab. 3) wurden mit Hilfe der Annahme, daß die Kraftkonstanten des  $\text{WOCl}_4$  übertragbar sind, erhalten.

Die benutzten Molekularparameter sind in Tab. 1 aufgeführt. Während für das  $\text{WOCl}_4$  die Strukturparameter von Spiridonov *et al.*<sup>11</sup> verwendet werden konnten, mußten diejenigen des  $\text{WOBr}_4$  abgeschätzt werden. Ausgehend vom festen  $\text{WOBr}_4$ <sup>5</sup> ( $r_{W-Br} = 2,45 \text{ \AA}$ ) und  $\text{WBr}_6$ <sup>20</sup> ( $r_{W-Br} = 2,52 \text{ \AA}$ ) und in Analogie zum  $\text{WOCl}_4$ , in dem im Vergleich zum  $\text{WCl}_6$ <sup>20</sup> eine Erhöhung des W–Cl-Abstandes festzustellen ist, wurde der W–Br-Abstand im  $\text{WOBr}_4$ -Molekül auf 2,60  $\text{\AA}$  festgelegt. Sowohl der W–O-Abstand als auch der O–W–Br-Winkel wurden vom  $\text{WOCl}_4$ <sup>11</sup> übernommen.

Die verwendeten Symmetriekoordinaten sind an anderer Stelle bereits publiziert<sup>21</sup> und ähnlich denen des  $\text{XeOF}_4$ <sup>12</sup>. Auch wurden die hier gebrauchten Symmetriekoordinaten<sup>21</sup> für die Berechnungen der mittleren Schwingungsamplituden von  $\text{XeOF}_4$  und anderen  $\text{XZY}_4$ -Molekülen<sup>22</sup> 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

wurde die W=O-Valenzkraftkonstante von unveröffentlichten Arbeiten über Wolframoxide, die im Zusammenhang mit neuen Elektronenbeugungsuntersuchungen<sup>23</sup> durchgeführt wurden, übernommen. Die W–Cl-Valenzkraftkonstante stammt aus Berechnungen für  $\text{WCl}_6$ <sup>20</sup>. Mit Hilfe eines Iterations-Rechenverfahrens gelang es so die Kraftkonstanten den beobachteten Frequenzwerten vollständig anzupassen. In Tab. 2 sind unsere letztlich errechneten Kraftkonstanten des  $\text{WOCl}_4$  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/ $\text{\AA}$ ) von  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$ . 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/ $\text{\AA}$ ):

$$\begin{aligned} f_d &= 9,14 \text{ (W=O-Schwingung)}, \\ f_r &= 2,19 \text{ (W–Cl-Schwingung)}, \\ f_{rr} &= 0,27 \text{ (W–Cl-Wechselwirk.; adjacent bond)}, \\ f_{rr'} &= 0,55 \text{ (W–Cl-Wechselwirkg.; opposite bond)}. \end{aligned}$$

Alle diese Kraftkonstanten sind vergleichbar mit denen anderer Wolfram-Chlor-Verbindungen und bestätigen somit auch die getroffene Zuordnung der Raman-Frequenzen<sup>7,8</sup> des  $\text{WOCl}_4$ .

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  $\text{WOCl}_4$  sind in Tab. 3 den beobachteten gegenübergestellt. Desgleichen sind die vorausgerechneten Frequenzwerte für das  $\text{WOBr}_4$  mit in Tab. 3 aufgeführt.

Für die versuchsweise Berechnung der Schwingungsfrequenzen des  $\text{WOBr}_4$  ist es nach unserer Meinung gerechtfertigt, die vollständige  $F$ -Matrix vom  $\text{WOCl}_4$  zu übertragen, denn Kraftkonstantenberech-

Tab. 3. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) des  $\text{WOCl}_4$  und vorausberechnete Näherungsfrequenzwerte des  $\text{WOBr}_4$ , sowie deren Zuordnung und Beschreibung der Normalschwingungen.

Zuordnung	Schwingungsfrequenzen des $\text{WOCl}_4$ berechnet	beobachtet <sup>7, 8</sup>	Berechnete Frequenzen des $\text{WOBr}_4$	Beschreibung der Normalmoden
$A_1$ $\nu_1$	1028	1028	1028	(W=O) <sub>str</sub>
$\nu_2$	405	405	278	(W-Y) <sub>str</sub>
$\nu_3$	161	161	124	(W-Y) <sub>b</sub>
$B_1$ $\nu_4$	325	325	216	(W-Y) <sub>str</sub>
$\nu_5$	109	109	70	(W-Y) <sub>b</sub>
$B_2$ $\nu_6$	223	223	149	(W-Y) <sub>b</sub>
$E$ $\nu_7$	336	336	293	(W-Y) <sub>str</sub>
$\nu_8$	265	265	238	(W-Y) <sub>b</sub>
$\nu_9$	149	149	104	(W-Y) <sub>b</sub>

Y = Cl, Br; str = stretching, b = bending

nungen für  $\text{WCl}_6$  und  $\text{WBr}_6$  zeigen, daß die Valenzkraftkonstante der W-Br-Schwingung annähernd so groß ist wie die der W-Cl-Schwingung ( $f_{r_{\text{W-Br}}} = 2,6478$ ,  $f_{r_{\text{W-Cl}}} = 2,7141 \text{ m dyn/\AA}$ )<sup>20</sup>. Diese Diagonal-*F*-Matrix (Tab. 2) ergibt die vorausberechneten  $\text{WOBr}_4$ -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 unvermischte Schwingungen vorliegen und deshalb werden sie hier nicht aufgeführt. Dagegen zeigt die Potentialenergieverteilung der *E*-Schwingungen des  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$  (Tab. 4), daß  $\nu_7$  und  $\nu_8$  zwar noch charakteristisch, aber doch stark gekoppelt sind. Dadurch werden die relativ hohen  $\nu_7$ - und  $\nu_8$ -Frequenzen, die besonders beim  $\text{WOBr}_4$  auffallen, verständlich. In Tab. 4 ist die berechnete Potentialenergieverteilung für  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$  angegeben.

Tab. 4. Potentialenergieverteilung (PED) der E-Species für  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$ .

Molekül	Zuordnung	Frequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ )	PED-Terme
$\text{WOCl}_4$	$\nu_7$	336	0,90 $S_1$ + 0,10 $S_2$
	$\nu_8$	265	0,09 $S_1$ + 0,90 $S_2$
	$\nu_9$	149	0,98 $S_3$
$\text{WOBr}_4$	$\nu_7$	293	0,32 $S_1$ + 0,68 $S_2$
	$\nu_8$	238	0,63 $S_1$ + 0,32 $S_2$
	$\nu_9$	104	0,95 $S_3$

### Mittlere Schwingungsamplituden<sup>15, 16</sup>

Die mittleren Schwingungsamplituden wurden auf der Grundlage der bekannten spektroskopischen Frequenzen des  $\text{WOCl}_4$ <sup>7, 8</sup> berechnet. Obwohl die mittleren Schwingungsamplituden aus den Intensitätsdaten von Elektronenbeugungsuntersuchungen erhalten werden können, haben Spiridonov *et al.*<sup>11</sup> 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 Elektronenbeugungsdaten<sup>17</sup> benutzt werden. Die *K*-Werte, die definiert sind als

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

wobei  $\langle \Delta x^2 \rangle$  und  $\langle \Delta y^2 \rangle$  die senkrechtstehenden quadratischen mittleren Schwingungsamplituden für die jeweiligen Atumpaare 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	<i>R</i> (Å)	<i>u</i> (O)	<i>u</i> (298)	<i>K</i> (O)	<i>K</i> (298)
$\text{WOCl}_4$	O ... Cl	3,254	0,0670	0,0910	0,0014	0,0031
	O ... W	1,730	0,0334	0,0336	0,0022	0,0038
	Cl <sub>2</sub> ... Cl <sub>3</sub>	3,252	0,0667	0,1027	0,0012	0,0039
	Cl <sub>2</sub> ... Cl <sub>4</sub>	4,599	0,0549	0,0734	0,0003	0,0006
	Cl ... W	2,370	0,0407	0,0497	0,0010	0,0031
$\text{WOBr}_4$	O ... Br	3,454	0,0625	0,0892	0,0013	0,0032
	O ... W	1,730	0,0334	0,0336	0,0023	0,0040
	Br <sub>2</sub> ... Br <sub>3</sub>	3,568	0,0547	0,1008	0,0008	0,0037
	Br <sub>2</sub> ... Br <sub>4</sub>	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  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$ .

**Coriolis-Kopplungskonstanten<sup>16, 18</sup>**

In dem für das  $\text{WOCl}_4$  benutzten Molekularmodell sind die wichtigsten Coriolis-Kopplungskonstanten solche des  $\zeta^z$ -Typs für  $E(a) \times E(b)$ , die die Kopplung entarteter Schwingungen charakterisieren. Die Resultate für  $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$  sind in Tab. 6 aufgeführt. Die  $\zeta^z$ -Werte des  $\text{WOBr}_4$  sind unsicher, da experimentell bestimmte Frequenzwerte nicht bekannt sind. Der Vollständigkeit halber werden sie hier mit angegeben.

	$\text{WOCl}_4$	$\text{WOBr}_4$
$\zeta_7^z$	0,46	0,89
$\zeta_8^z$	0,80	0,64
$\zeta_9^z$	−0,45	−0,64

Tab. 6.  
Coriolis-Kopplungs-  
konstanten des  
 $\text{WOCl}_4$  und  $\text{WOBr}_4$ .

**Thermodynamische Funktionen**

Mit Hilfe der bekannten Frequenzwerte des  $\text{WOCl}_4$  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 Oszillators<sup>19</sup>. Unsere Ergebnisse für das  $\text{WOCl}_4$  zeigt Tabelle 7.

Tab. 7. Zusammenfassung einiger berechneter thermodynamischer Größen des  $\text{WOCl}_4$  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<sup>−1</sup> Mol<sup>−1</sup>.

$T$ (°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.

- <sup>1</sup> R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2<sup>nd</sup> Ed., Interscience Vol. 2, p. 82, 203.
- <sup>2</sup> R. Mattes u. F. Schröder, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 1095 [1969].
- <sup>3</sup> H. Hess u. L. Dorn, *Angew. Chem.* **76**, 587 [1964].
- <sup>4</sup> H. Hartung, *Z. Chem.* **4**, 232 [1964].
- <sup>5</sup> H. Hess u. H. Hartung, *Z. allg. anorg. Chem.* **344**, 157 [1966].
- <sup>6</sup> I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, D. J. Reynolds u. G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1210.
- <sup>7</sup> W. Bues, W. Brockner u. F. Demiray, *Raman Newsletter* **57**, 13 [1973].
- <sup>8</sup> W. Bues, W. Brockner u. F. Demiray, *Spectrochim. Acta*, **30 A**, 579 [1974].
- <sup>9</sup> C. G. Barraclough, J. Lewis u. R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3552.
- <sup>10</sup> H. E. Roscoe, *Annalen* **162**, 360 [1872].
- <sup>11</sup> V. P. Spiridonov, E. Z. Zazorin, I. M. Zharskii u. G. I. Novikov, *Zh. Strukt. Khim.* **13**, 511 [1972].
- <sup>12</sup> G. M. Begun, W. H. Fletcher u. D. F. Smith, *J. Chem. Phys.* **42**, 2236 [1965].

- <sup>13</sup> K. O. Christe u. E. C. Curtis, *Inorg. Chem.* **11**, 2209 [1972].
- <sup>14</sup> E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.
- <sup>15</sup> S. J. Cyvin, *Spectrochim. Acta* **10**, 828 [1959].
- <sup>16</sup> S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Elsevier, Amsterdam 1968.
- <sup>17</sup> K. Kuchitsu u. S. J. Cyvin in S. J. Cyvin, *Molecular Structures and Vibrations*, Elsevier, Amsterdam 1972, p. 183.
- <sup>18</sup> J. H. Meal u. S. R. Polo, *J. Chem. Phys.* **24**, 1119, 1126 [1956].
- <sup>19</sup> K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall Inc., New York 1954.
- <sup>20</sup> G. Nagarajan, *Indian J. Pure Appl. Phys.* **2**, 86 [1963].
- <sup>21</sup> J. Brunvoll u. S. J. Cyvin, *J. Mol. Structure* **6**, 289 [1970].
- <sup>22</sup> S. J. Cyvin, J. Brunvoll u. A. G. Robiette, *J. Mol. Structure* **3**, 259 [1969].
- <sup>23</sup> I. Hargittai, M. Hargittai, V. P. Spiridonov u. E. Erokhin, *J. Mol. Structure* **8**, 31 [1971].