

# Schwingungsberechnungen der isotopen $\text{VOCl}_3$ -Moleküle, des $\text{VOBr}_3$ und der Verbindungen $\text{VOCl}_n\text{Br}_{3-n}$ , sowie einige Molekularkonstanten der Titelverbindungen

H. Hovdan und S. J. Cyvin

Institutt for teoretisk kjemi, Norges tekniske høgskole, Universitetet i Trondheim, N-7034 Trondheim, Norway

und

W. Brockner \*

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

(Z. Naturforsch. **29 a**, 706–711 [1974]; eingegangen am 21. Februar 1974)

*Isotopic  $\text{VOCl}_3$  Species,  $\text{VOCl}_3\text{Br}$ ,  $\text{VOClBr}_2$ ,  $\text{VOBr}_3$ , Force Constants, Isotopic Splitting, PED, Mean Amplitudes, Coriolis Coupling Constants, Thermodynamic Functions*

In order to determine the isotopic splittings of the vibrational frequencies of isotopically substituted vanadium oxytrichloride and to present the correlation between  $\text{VOCl}_3$  and  $\text{VOBr}_3$  a set of force fields was constructed for the isotopic species of  $\text{VOCl}_3$ ,  $\text{VOCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{VOClBr}_2$  and  $\text{VOBr}_3$ . The conventional descriptions of the fundamentals are supported by the calculated potential energy distribution in all cases. Furthermore the calculations of certain molecular constants such as the mean amplitudes, their corresponding  $K$ -values, the Coriolis coupling constants of the  $\zeta_{1a-1b}^z$ -type and some thermodynamic quantities have been performed.

## Einleitung

Das natürliche Vorkommen der beiden Chlorisotope  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  führt im Falle des Vanadiumoxydtrichlorids zu vier isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Spezies mit unterschiedlicher Häufigkeit ( $^{35}\text{Cl}:^{37}\text{Cl} = 3:1$ ; Sauerstoff bzw. Vanadium haben in der Hauptsache nur ein natürliches Isotop). In Gemischen aus  $\text{VOCl}_3$  mit  $\text{VOBr}_3$  ist ein Austausch der Halogenatome möglich, so daß zwei gemischte Cl-Br-Verbindungen entstehen.

Bei den isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Spezies ist es gerechtfertigt dasselbe Kraftfeld zu benutzen, so daß die errechneten Verschiebungen der Schwingungsbanden nur von den unterschiedlichen Cl-Massen herrühren. Zudem ist zu berücksichtigen, daß die Spezies mit gemischten Isotopen eine niedrigere Symmetrie ( $C_s$ ) haben, so daß die Schwingungen der E-Rasse aufspalten. Für die beiden Cl-Br-Kombinationen wird das zu verwendende Kraftfeld aus dem Kraftfeld des  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{VOBr}_3$  gebildet.

Ein Vergleich der berechneten Schwingungsbandenaufspaltung der isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Moleküle und der gemischten Cl-Br-Verbindungen mit den experimen-

tellen Frequenzwerten und dem apparativen Auflösungsvermögen ermöglicht eine bessere Interpretation solcher bandenreichen Spektren und verdeutlicht die spektralen Übergänge.

Zudem lassen die neueren spektralen Daten <sup>1, 2</sup> der Vanadiumoxydtrihalogenide eine Neubestimmung des Kraftfeldes für  $\text{VOCl}_3$  und  $\text{VOBr}_3$  und einiger daraus erhältlicher Molekularkonstanten wünschenswert erscheinen. Desgleichen wurde erstmals ein harmonisches Kraftfeld für  $\text{VOCl}_2\text{Br}$  bzw.  $\text{VOClBr}_2$  aufgestellt.

## Normalkoordinatenanalyse

### Allgemeiner Teil

Die Moleküle  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ ,  $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$  und  $\text{VOBr}_3$  besitzen  $C_{3v}$ -Symmetrie. Für solche Moleküle werden 6 Normalschwingungen erwartet, die sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind <sup>3</sup>. Die gruppentheoretische Analyse ergibt

$$\Gamma_{\text{vib}}(C_{3v}) = 3A_1 + 3E.$$

In allen bisher bekanntgewordenen Arbeiten über  $\text{VOCl}_3$  <sup>1, 2, 4, 5</sup> und  $\text{VOBr}_3$  <sup>1, 6</sup> wird auch die erwar-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. J. Cyvin, Institutt for teoretisk kjemi, Norges tekniske høgskole, Universitetet i Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH, Norway.

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



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.

tete Anzahl Linien mitgeteilt. Zwischenzeitlich aufgetretene Differenzen hinsichtlich der Zuordnung beim  $\text{VOCl}_3$  scheinen beigelegt<sup>1, 2, 5, 7</sup>.

Die Moleküle  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{VO}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$ ,  $\text{VOCl}_2\text{Br}$  und  $\text{VOClBr}_2$  haben  $C_s$ -Symmetrie. Diese Symmetrie-Erniedrigung von  $C_{3v}$  bewirkt eine Aufspaltung der  $E$ -Schwingungen in solche der Klassen  $A'$  und  $A''$  (Tabelle 1)<sup>3</sup>. Die resultierende Verteilung der Normalschwingungen ergibt sich damit zu

$$T_{\text{vib}(C_s)} = 6 A' + 3 A'',$$

wobei wiederum alle Schwingungen sowohl IR- als auch Raman-aktiv sind.

Zur Wiedergabe des Schwingungsverhaltens der Vanadiumoxidtrihalogenide wurde die Wilson-GF-Matrizen-Methode<sup>3</sup> benutzt. Die erforderlichen Symmetriekoordinaten sind die des  $\text{XZY}_3$ -Modells ( $C_{3v}$ ); sie sind an anderer Stelle<sup>8, 9</sup> eingehend beschrieben. Für die gemischten isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Spezies wurden dieselben Symmetriekoordinaten verwendet. Eine spezifische Aufspaltung der  $E_a$ - und  $E_b$ -Spezies in  $A'$  bzw.  $A''$  (Tab. 1) war durch eine konsequente

$C_{3v}$	$C_s$
$A_1$	$A'$
$A_2$	$A''$
$E$	$A' + A''$

Tab. 1. Korrelationsdiagramm für die Punktgruppen  $C_{3v}$  und  $C_s$ .

Numerierung der Chloratome gemäß dem  $\text{XZY}_3$ -Modell<sup>8, 9</sup> leicht zu erreichen. Für die beiden Verbindungen  $\text{VOCl}_2\text{Br}$  und  $\text{VOClBr}_2$  gebrauchten wir wiederum solche Symmetriekoordinaten wie sie für das  $\text{XZY}_2\text{W}$ -Modell ( $C_s$ ) mit dem X als Zentralatom<sup>10</sup> aufgestellt wurden. Da die angegebene Literaturstelle<sup>10</sup> nicht immer leicht zu beschaffen ist, sei erwähnt, daß dieselben Symmetriekoordinaten aus dem  $\text{XZY}_2\text{UV}$ -Modell<sup>11</sup> erhältlich sind, indem einfach die beiden letzten Koordinaten in  $A'$  und die letzte in  $A''$  weggelassen werden.

### Isotope Vanadiumoxidtrichloride

Für die isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Spezies wurde ein angenähertes Kraftfeld in Form einer Diagonal- $F$ -Matrix aufgestellt. Die hierzu benötigten Eingangswerte wurden einer Arbeit von Müller *et al.*<sup>9</sup> entnommen. In Tab. 2 sind die für die Rechnung erforderlichen Strukturparameter<sup>12</sup> aufgeführt.

Das letztlich erhaltene Kraftfeld für  $\text{VOCl}_3$  in Termen der Symmetrie-Koordinaten<sup>8, 9</sup> ist in Tab. 3

Tab. 2. Benutzte Molekularparameter der Vanadiumoxidtrihalogenide.

Strukturparameter			Atomgewichte
$r_{\text{V}} = 0$	(Å)	1,56	O : 16,000
$r_{\text{V}} - \text{Cl}$	(Å)	2,12	<sup>35</sup> Cl : 34,978
$r_{\text{V}} - \text{Br}$	(Å)	2,36	<sup>37</sup> Cl : 36,977
$\angle \text{OVCl}$	(°)	107,6	V : 50,942
$\angle \text{ClVCl}$	(°)	111,3	Br : 79,916
$\angle \text{OVBr}$	(°)	106,8 ( $\text{VOBr}_3$ )	
		107,6 ( $\text{VOCl}_2\text{Br}$ , $\text{VOClBr}_2$ )	
$\angle \text{BrVBr}$		112,0 ( $\text{VOBr}_3$ )	
		111,3 ( $\text{VOClBr}_2$ )	

dargestellt. Es wurde den beobachteten Frequenzen des  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ <sup>2</sup> exakt angepaßt und weiterhin für die Berechnung der Schwingungsfrequenzen aller fraglichen isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Raman-Frequenzen<sup>2</sup> der  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ -Lösung verwendet, da sie genauere Aussagen über die Isotopenaufspaltung erlauben als etwa die des Dampfes. Unsere berechneten Schwingungsfrequenzen und deren Zuordnung sind in Tab. 4 zusammengestellt.

$A_1$	3,036		
	0,008	7,638	
	0,014	-0,012	0,156
$E$	2,591		
	-0,013	0,0977	
	0,029	0,0012	0,207

Tab. 3. Symmetriekraftkonstanten ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) für  $\text{VOCl}_3$ .

In Tab. 5 sind die beobachteten symmetrischen V-Cl-Valenzfrequenzen der isotopen Vanadiumoxidtrichloride den berechneten Werten gegenübergestellt. Unsere Ergebnisse sind in exzellenter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten<sup>2</sup>. Eine weitere Isotopenaufspaltung wurde von Clark und Mitchell<sup>2</sup> nicht gefunden. Auch diese Tatsache ist in Übereinstimmung mit unseren Resultaten. Im einzelnen ergaben unsere Berechnungen (Tab. 4):

$\nu_1$ : Keine isotopenbedingte Verschiebung der symmetrischen  $\text{V} = \text{O}$ -Valenzfrequenz wurde festgestellt.

$\nu_2$ : Die Isotopenaufspaltungen der symmetrischen  $\text{V} - \text{Cl}$ -Valenzschwingungen sind in Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen spektralen Daten<sup>2</sup> und gesondert in Tab. 5 aufgeführt.

$\nu_3$ : Für diese Deformationsfrequenz wurde eine Aufspaltung von  $2 \text{ cm}^{-1}$  errechnet.

- $\nu_4$ : Etwa  $6 \text{ cm}^{-1}$  beträgt die Isotopenverschiebung für diese asymmetrische V – Cl-Valenzfrequenz. Da diese Grundschiwingung schon als schwache und breite Bande in Erscheinung tritt, ist die experimentelle Registrierung dieser Isotopenaufspaltung nahezu ausgeschlossen.
- $\nu_5$ : Die Berechnung der isotopenbedingten Verschiebung ergab für diese  $\text{VCl}_3$ -Deformationsfrequenz etwa  $2 \text{ cm}^{-1}$ .
- $\nu_6$ : Etwa  $3 \text{ cm}^{-1}$  Differenz wurde für diese  $\text{Cl}_3\text{VO}$ -Deformationsfrequenz zwischen  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$  und  $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$  gefunden.

Tab. 4. Berechnete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Spezies.

	$\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$	$\text{VO}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$	$\text{VO}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	$\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$
$\nu_1$	1037,5 ( $A_1$ )	1037,5 ( $A'$ )	1037,5 ( $A'$ )	1037,5 ( $A_1$ )
$\nu_4$	505,0 ( $E$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 505,0 (A'') \\ 501,0 (A') \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 503,1 (A') \\ 498,8 (A'') \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 498,8 (E) \end{array} \right\}$
$\nu_2$	410,7 ( $A_1$ )	407,4 ( $A'$ )	404,2 ( $A'$ )	401,1 ( $A_1$ )
$\nu_5$	247,0 ( $E$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 247,0 (A'') \\ 245,9 (A') \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 246,4 (A') \\ 245,3 (A'') \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 245,3 (E) \end{array} \right\}$
$\nu_3$	163,5 ( $A_1$ )	162,7 ( $A'$ )	161,9 ( $A'$ )	161,1 ( $A_1$ )
$\nu_6$	128,5 ( $E$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 128,0 (A') \\ 127,0 (A'') \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 127,0 (A'') \\ 126,9 (A') \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 125,4 (E) \end{array} \right\}$

Die Numerierung der Frequenzen erfolgte nach dem  $C_{3v}$ -Modell.

Tab. 5. Berechnete und beobachtete symmetrische V-Cl-Valenzschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ ) der isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Spezies.

$\nu_2$ ( $A_1$ oder $A'$ )	Berechnet	Beobachtet <sup>a</sup>
$\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$	410,7	410,7
$\text{VO}^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}$	407,4	407,4
$\text{VO}^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2$	404,2	404,5
$\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$	401,1	401,6 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Beobachtete Frequenz des Feststoffes, alle anderen Werte sind die der gelösten Spezies.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß außer im Falle von  $\nu_2$  alle isotopenbedingten Frequenzverschiebungen experimentell nur äußerst schwierig oder gar nicht aufzufinden sind.

Mit der von Beattie *et al.*<sup>1</sup> getroffenen Zuordnung, die von der von Clark und Mitchell<sup>2</sup> abweicht, wurden ergänzende Berechnungen durchgeführt (Vertauschung von  $\nu_3$  und  $\nu_6$ ). Es gelang uns auch für diese Zuordnung vernünftige Kraftkonstanten zu erhalten. Diese ermöglichten ebenfalls eine gute Wiedergabe der beobachteten Frequenzen der iso-

topen  $\text{VOCl}_3$ -Moleküle. Aus diesem Grunde können unsere Kraftkonstantenberechnungen keinen Beitrag zu dieser Zuordnungsfrage geben (vgl. auch Literaturstelle 7).

Aufgrund ihrer besseren Argumentation bevorzugten wir für unsere Berechnungen die Zuordnung von Clark und Mitarbeitern<sup>2</sup>.

### Vanadiumoxidtribromid

Die Berechnungen für das  $\text{VOBr}_3$  wurden in Analogie zu denen der  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ - bzw.  $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$ -Spezies durchgeführt, wobei dieselben Symmetrie-Koordinaten<sup>8,9</sup> benutzt wurden. Die verwendeten Strukturparameter<sup>12</sup> sind in Tab. 2 angegeben. Die Kraftkonstantenwerte zur Erstellung eines angenäherten Kraftfeldes wurden wiederum der Arbeit von Müller *et al.*<sup>9</sup> entnommen. Das endgültige Kraftfeld wurde den registrierten  $\text{VOBr}_3$ -Raman-Frequenzen der  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ -Lösung<sup>2</sup> angeglichen. Unsere letztlich erhaltenen Kraftkonstanten für das  $\text{VOBr}_3$  sind in Tab. 6 aufgeführt. Der Vollständigkeit halber wurden die  $\text{VOBr}_3$ -Frequenzen mit in Tab. 8 aufgenommen.

$A_1$	2,635		
	0,003	7,539	
	0,035	–0,013	0,132
$E$	2,275		
	–0,031	0,0802	
	0,053	0,0031	0,166

Tab. 6. Symmetriekraftkonstanten ( $\text{mdyn}/\text{\AA}$ ) für  $\text{VOBr}_3$ .

### $\text{VOCl}_2\text{Br}$ und $\text{VOClBr}_2$

Das Eingangskraftfeld basierte auf den  $C_{3v}$ -Symmetrie-Koordinaten<sup>8,9</sup>, trotz der Tatsache, daß die symmetrisch nichtäquivalenten Valenz-Koordinaten in diesen Molekülen gemischt sind. Der Grund hierfür war die vorteilhafte Ausnützung der  $\text{VOCl}_3$ - und  $\text{VOBr}_3$ -Ergebnisse. Für die gemischten Halogenide wurden unter Berücksichtigung der jeweiligen Anzahl der Cl und Br gewichtete Mittelwerte der Kraftkonstanten aus den  $\text{VOCl}_3$ - und  $\text{VOBr}_3$ -Werten gebildet. Das mit diesen Werten erstellte Kraftfeld wurde mit Hilfe der Standard-Symmetrie-Koordinaten<sup>10</sup> auf das aktuelle  $C_s$ -Modell übertragen. Die resultierenden Kraftkonstanten werden in Tab. 7 wiedergegeben.

In Tab. 8 sind die berechneten Schwingungsfrequenzen der gemischten Cl – Br-Verbindungen den experimentellen Daten<sup>2</sup> gegenübergestellt. Die

Tab. 7. Symmetriekraftkonstanten (mdyn/Å) für  $\text{VOCl}_2\text{Br}$  und  $\text{VOClBr}_2$ .

$\text{VOCl}_2\text{Br}$	$A'$	2,763					
		0,005	7,605				
		0,196	0,004	2,625			
		0,040	-0,010	-0,027	0,270		
		0,039	-0,000 <sub>4</sub>	-0,054	0,263	0,591	
		0,036	-0,014	-0,010	0,243	0,358	0,422
$A''$		2,486					
		0,037	0,183				
		0,019	-0,002	0,092			

$\text{VOClBr}_2$	$A'$	2,639					
		0,004	7,572				
		0,183	0,003	2,510			
		0,046	-0,010	-0,029	0,214		
		0,043	0,000 <sub>4</sub>	-0,062	0,196	0,502	
		0,043	-0,014	-0,008	0,193	0,301	0,377
$A''$		2,381					
		0,045	0,180				
		0,025	-0,003	0,086			

Übereinstimmung ist ausgezeichnet. Unsere Berechnungen bestätigen somit Punkt für Punkt die getroffene Zuordnung von Clark *et al.*<sup>2</sup>. Die errechneten Bandenaufspaltungen sind von der Größe, wie sie nur bei Untersuchungen mit sehr hoher Auflösung beobachtet werden können.

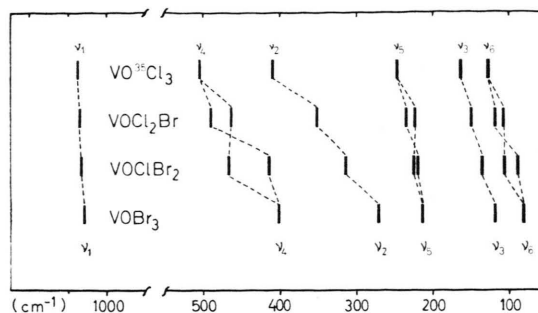
Tab. 8. Berechnete und beobachtete Schwingungsfrequenzen ( $\text{cm}^{-1}$ ) für  $\text{VOCl}_2\text{Br}$ ,  $\text{VOClBr}_2$  und  $\text{VOBr}_3$  und deren Zuordnung.

Zuordnung	$\text{VOCl}_2\text{Br}$		$\text{VOClBr}_2$		$\text{VOBr}_3$
	beob. <sup>2</sup>	ber.	ber.	beob. <sup>2</sup>	ber. und beob. <sup>2</sup>
$\nu_1$	1033 ( $A_1$ )	1035 ( $A'$ )	1032 ( $A'$ )	1033 ( $A_1$ )	1029 ( $A_1$ )
$\nu_4$	479 ( $E$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 490 (A'') \\ 463 (A') \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 466 (A') \\ 414 (A'') \end{array} \right\}$	459 ( $E$ )	401 ( $E$ )
$\nu_2$	341 ( $A_1$ )	352 ( $A'$ )	313 ( $A'$ )	307 ( $A_1$ )	272 ( $A_1$ )
$\nu_5$	227 ( $E$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 234 (A'') \\ 224 (A') \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 225 (A') \\ 221 (A'') \end{array} \right\}$	221 ( $E$ )	213 ( $E$ )
$\nu_3$	150 ( $A_1$ )	150 ( $A'$ )	136 ( $A'$ )	134 ( $A_1$ )	118,5 ( $A_1$ )
$\nu_6$	108 ( $E$ )	$\left\{ \begin{array}{l} 119 (A') \\ 108 (A'') \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 106 (A'') \\ 89 (A') \end{array} \right\}$	88 ( $E$ )	82 ( $E$ )

Die Numerierung der Frequenzen erfolgte nach dem  $C_{3v}$ -Modell.

Die errechneten Frequenzwerte von  $\text{VOCl}_2\text{Br}$  und  $\text{VOClBr}_2$  sind in Abb. 1 graphisch dargestellt (sog. spektraler Übergang). Die eingetragenen  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ - und  $\text{VOBr}_3$ -Frequenzen sind identisch mit den Werten von Clark und Mitchell<sup>2</sup>. Der Übergang zwischen den  $\nu_4$ -,  $\nu_5$ - und  $\nu_6$ -Frequenzpaaren des

$\text{VOCl}_2\text{Br}$  und  $\text{VOClBr}_2$  erfolgt definitionsgemäß zwischen  $A'$  und  $A'$  bzw.  $A''$  und  $A''$ .

Abb. 1. Spektraler Übergang  $\text{VOCl}_3$ — $\text{VOBr}_3$ .

### Potentialenergieverteilung<sup>13</sup>

Auch die Potentialenergieverteilung der einzelnen Schwingungen aller Titelverbindungen wurde berechnet. Die Zahlenwerte zeigen, daß es sich in allen Fällen um nahezu unvermischte Schwingungen handelt und bestätigen somit die konventionelle Beschreibung der Normalschwingungen.

### Mittlere Schwingungsamplituden

Die erstellten Kraftfelder wurden zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden<sup>14</sup> der isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Spezies gebraucht. Unsere Ergebnisse sind in Tab. 9 zusammengefaßt. Keine signifikanten sekundären Isotopen-Verschiebungen konnten festgestellt werden. Die primären Isotopenverschiebungen sind ebenfalls klein und zeigen sich nur in den Dezimalstellen, die nicht unbedingt physikalisch signifikant sind.

Abstand	$T=0$	298 K
V—O	0,0366	0,0369
V— <sup>35</sup> Cl	0,0412	0,0460
V— <sup>37</sup> Cl	0,0409	0,0458
O... <sup>35</sup> Cl	0,0678	0,0908
O... <sup>37</sup> Cl	0,0675	0,0907
<sup>35</sup> Cl... <sup>35</sup> Cl	0,0688	0,1139
<sup>35</sup> Cl... <sup>37</sup> Cl	0,0683	0,1138
<sup>37</sup> Cl... <sup>37</sup> Cl	0,0679	0,1137

Tab. 9. Mittlere Schwingungsamplituden (Å) der isotopen  $\text{VOCl}_3$ -Spezies.

Die mittleren Schwingungsamplituden des  $\text{VOCl}_2\text{Br}$  und  $\text{VOClBr}_2$  wurden mit Hilfe des neuerstellten Kraftfeldes (Tab. 7) berechnet. Unsere Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengestellt. Alle diese aufge-

führten mittleren Schwingungsamplituden werden in einem Bereich gefunden, der im Vergleich mit den Werten von  $\text{VOCl}_3$  (Tab. 9) und  $\text{VOBr}_3$ <sup>9</sup> erwartet wird. Einige interessante Regelmäßigkeiten wurden festgestellt. Danach nimmt z. B. der mittlere V–Cl-Schwingungsamplitudenwert als Folge der Br-Substitution geringfügig zu. Dagegen nimmt der entsprechende V–Br-Wert bei Cl-Substitution ab. Die Cl...Br-Schwingungsamplituden werden erwartungsgemäß zwischen den Werten für Cl...Cl und Br...Br des  $\text{VOCl}_3$  bzw.  $\text{VOBr}_3$  aufgefunden.

Tab. 10. Mittlere Schwingungsamplituden (Å) für  $\text{VOCl}_2\text{Br}$  und  $\text{VOClBr}_2$ .

Abstand	$\text{VOCl}_2\text{Br}$		$\text{VOClBr}_2$	
	$T=0$	298 K	$T=0$	298 K
V–O	0,0366	0,0369	0,0367	0,0370
V–Cl	0,0417	0,0467	0,0423	0,0476
V–Br	0,0374	0,0446	0,0379	0,0455
O...Cl	0,0690	0,0940	0,0692	0,0947
O...Br	0,0656	0,0928	0,0658	0,0935
Cl...Cl	0,0693	0,1161	—	—
Cl...Br	0,0644	0,1161	0,0650	0,1185
Br...Br	—	—	0,0584	0,1190

### Senkrechtstehende Amplitudenkorrekturkoeffizienten

Zusätzlich zu den mittleren Amplituden sind die senkrechtstehenden Amplitudenkorrekturkoeffizienten ( $K$ -Werte)<sup>14</sup> von großem Interesse in modernen Gas-Elektronenbeugungsuntersuchungen<sup>15</sup>. In Tab. 11 werden die berechneten  $K$ -Werte für die Moleküle  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ ,  $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$  und  $\text{VOBr}_3$  für  $T=0$  und  $T=298\text{ K}$  wiedergegeben.

Tab. 13. Thermodynamische Größen von  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ ,  $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$  und  $\text{VOBr}_3$  für den idealen Gaszustand bei 1 atm Druck und Temperaturen bis 1000 K.

$T$ (K)	$C_p^0$			$\frac{H^0-H_0^0}{T}$			$\frac{G^0-H_0^0}{T}$			$S^0$		
	$\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$	$\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$	$\text{VOBr}_3$	$\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$	$\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$	$\text{VOBr}_3$	$\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$	$\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$	$\text{VOBr}_3$	$\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$	$\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$	$\text{VOBr}_3$
100	14,10	14,20	16,03	10,28	10,35	11,61	52,38	52,67	58,02	62,66	63,01	69,63
200	19,03	19,12	20,56	13,57	13,65	15,13	60,58	60,92	67,25	74,14	74,57	82,38
300	21,52	21,58	22,48	15,85	15,93	17,30	66,54	66,91	73,82	82,38	82,84	91,12
400	22,90	22,95	23,53	17,45	17,53	18,74	71,33	71,73	79,01	88,78	89,26	97,75
500	23,75	23,78	24,18	18,63	18,70	19,76	75,36	75,77	83,31	93,99	94,47	103,07
600	24,29	24,31	24,60	19,53	19,59	20,54	78,84	79,26	86,98	98,37	98,86	107,52
700	24,65	24,66	24,88	20,24	20,29	21,14	81,90	82,34	90,19	102,14	102,63	111,33
800	24,90	24,91	25,08	20,81	20,86	21,62	84,64	85,09	93,05	105,45	105,94	114,67
900	25,08	25,09	25,23	21,27	21,32	22,01	87,12	87,57	95,62	108,40	108,89	117,63
1000	25,21	25,22	25,33	21,66	21,70	22,34	89,38	89,84	97,96	111,05	111,54	120,30

Molwärme  $C_p^0$ , reduzierte Enthalpie  $\frac{H^0-H_0^0}{T}$ , reduzierte freie Enthalpie  $\frac{G^0-H_0^0}{T}$  und Entropie  $S^0$ . Alle thermodynamischen Größen in  $\text{cal Grad}^{-1}\text{ Mol}^{-1}$ .

Tab. 11.  $K$ -Werte für  $\text{VOX}_3$ -Moleküle ( $X = {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}, \text{Br}$ ).

Abstand	$\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ bzw. $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$		$\text{VOBr}_3$	
	$T=0$	298 K	$T=0$	298 K
V–O	0,0029	0,0052	0,0034	0,0068
V–X	0,0015	0,0043	0,0012	0,0046
O...X	0,0016	0,0039	0,0017	0,0050
X...X	0,0006	0,0017	0,0003	0,0015

### Coriolis-Kopplungskonstanten<sup>14, 16</sup>

Drei der aufgeführten Moleküle, nämlich  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ ,  $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$  und  $\text{VOBr}_3$  sind symmetrische Kreisel. Solche Moleküle besitzen aussagekräftige Coriolis-Kopplungskonstanten des  $\zeta_{\text{ia ib}}^z$ -Typs für die  $(E_a \times E_b)$ -Kopplung. Unsere berechneten Werte dieser Koeffizienten sind in Tab. 12 aufgeführt. Sie sind im Einklang mit den von Müller *et al.*<sup>9</sup> mitgeteilten Daten, wenn die in der genannten Arbeit benutzte unkonventionelle Numerierung der Frequenzen berücksichtigt wird.

Tab. 12. Coriolis-Kopplungskonstanten des  $\zeta_{\text{ia ib}}^z$ -Typs für  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ ,  $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$  und  $\text{VOBr}_3$ .

	$\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$	$\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$	$\text{VOBr}_3$
$\zeta_4$	0,579	0,595	0,763
$\zeta_5$	0,736	0,739	0,819
$\zeta_6$	–0,565	–0,576	–0,708

### Thermodynamische Funktionen

Auf der Grundlage des normalerweise benutzten Modells eines starren Rotators und harmonischen



Oszillators<sup>17</sup> sowie mit Hilfe der bekannten Frequenzwerte<sup>2</sup> und den angegebenen Molekularparametern (Tab. 2) wurden einige thermodynamische Größen wie die Molwärme, die reduzierte Enthalpie, die reduzierte freie Enthalpie und die Entropie für den idealen Gaszustand mit 1 atm Druck und den Temperaturbereich von 0–1000 K berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse für die isotopen  $\text{VO}^{35}\text{Cl}_3$ - bzw.  $\text{VO}^{37}\text{Cl}_3$ -Spezies und des  $\text{VOBr}_3$  sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Für die Verbindungen  $\text{VOCl}_2\text{Br}$  und  $\text{VOClBr}_2$  wurden die entsprechenden thermodynamischen Größen ebenfalls errechnet, sie können von S.J.C. erhalten werden.

W. Brockner dankt Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Forskningsråd für die Gewährung eines Forschungsstipendiums. Desgleichen dankt H. Hovdan Norges Laererhøgskole, Universitetet i Trondheim für die gewährte finanzielle Unterstützung.

<sup>1</sup> I. R. Beattie, K. M. S. Livingston, D. J. Reynolds u. G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. A* 1210 [1970].

<sup>2</sup> R. J. H. Clark u. P. D. Mitchell, *J. Chem. Soc. Dalton* 2429 [1972].

<sup>3</sup> E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York 1955.

<sup>4</sup> H. J. Eichhoff u. F. Weigel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **275**, 267 [1954].

<sup>5</sup> F. A. Miller u. L. R. Cousins, *J. Chem. Phys.* **26**, 329 [1957].

<sup>6</sup> F. A. Miller u. W. K. Baer, *Spectrochim. Acta* **17**, 112 [1961].

<sup>7</sup> G. A. Ozin, *Progr. Inorg. Chem.* **14**, 173 [1971].

<sup>8</sup> S. J. Cyvin, B. N. Cyvin, I. Elvebredd, G. Hagen u. J. Brunvoll, *Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter*, Nr. 22 [1972].

<sup>9</sup> A. Müller, B. Krebs, A. Fadini, O. Glemser, S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, I. Elvebredd, G. Hagen u. B. Vizi, *Z. Naturforsch.* **23 a**, 1656 [1968].

<sup>10</sup> B. Vizi, S. J. Cyvin u. B. N. Cyvin, *Acta Chim. Hung.* **73**, 199 [1972].

<sup>11</sup> S. J. Cyvin, G. Hagen u. B. N. Cyvin, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 363 [1970].

<sup>12</sup> L. E. Sutton (Ed.), *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London 1959 and 1965.

<sup>13</sup> K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley and Sons, New York, 2<sup>nd</sup> ed., 1970.

<sup>14</sup> S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Universitetsforlaget, Oslo and Elsevier, Amsterdam 1968.

<sup>15</sup> K. Kuchitsu u. S. J. Cyvin in S. J. Cyvin, *Molecular Structures and Vibrations*, Elsevier, Amsterdam 1972, p. 183.

<sup>16</sup> J. H. Meal u. S. R. Polo, *J. Chem. Phys.* **24**, 1119; 1126 [1956].

<sup>17</sup> K. S. Pitzer, *Quantum Chemistry*, Prentice Hall Inc., New York 1954.