

Normalkoordinatenanalyse und mittlere Schwingungsamplituden für $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$, $\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$ und $\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$

Wolfgang Brockner

Anorganisch-Chemisches Institut, Technische Universität Clausthal, Clausthal-Zellerfeld

und

Bjørg N. Cyvin und Sven J. Cyvin

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

Z. Naturforsch. 33 a, 709 – 713 (1978); eingegangen am 25. März 1978

Normal Coordinate Analysis and Mean Amplitudes of Vibration for $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$, $\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$ and $\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$

A normal coordinate analysis was performed for some $\text{Cl}_5\text{MOPCl}_3$ molecules ($\text{M} = \text{Sb, Nb, Ta}$). The final force field in terms of a described set of symmetry coordinates is reported for $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$. The initial force field for $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ was applied to calculate the vibrational frequencies of the $\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$ and $\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$ adducts. An assignment of the vibrational frequencies of the title compounds and the corresponding potential energy distribution terms are given for $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$. For the $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ molecule the final force field was also used to calculate the mean amplitudes of vibration.

Einleitung

POCl_3 als Lewis-Base bildet mit einer ganzen Reihe von höherwertigen Metallchloriden, die als Lewis-Säuren fungieren können, kristalline Additionsverbindungen [1, 2]. Sowohl 1:1- als auch 1:2-Verbindungen wie beispielsweise $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ [3] und $\text{TiCl}_4 \cdot 2 \text{POCl}_3$ [4] werden gebildet, wobei $\text{M} - \text{O} - \text{P}$ -Brückenbindungen entstehen und das jeweilige Metallatom in den genannten Verbindungen die Koordinationszahl 6 und eine mehr oder weniger stark gestörte oktaedrische Umgebung erhält. Die Kristallgitter der Addukte $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, $\text{NbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ und $\text{TaCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$, die von Brändén und Lindqvist [3, 5] bestimmt wurden, sind aus isolierten $\text{Cl}_5\text{MOPCl}_3$ -Molekülen aufgebaut.

Die Raman-Spektren [2, 6, 7] und teilweise auch IR-Frequenzen [6] des $\text{SbCl}_5 \cdot \text{POCl}_3$ -Adduktes sind schon verschiedentlich gemessen worden, um die Abnahme der P-O-Valenzfrequenz mit der Lewis-Basenstärke des POCl_3 zu korrelieren. Vom NbCl_5 - und TaCl_5 -Addukt sind die Raman-Spektren der Feststoffe und Schmelzen bekannt [7] und auch Polarisationsdaten zur Stützung der Zuordnung zugänglich. Nach wie vor sind jedoch keine genauen Schwingungsberechnungen der Titelverbindungen durchgeführt worden und die genaue Zuordnung der Schwingungsfrequenzen ist somit offen. Ein anderer inter-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. S. J. Cyvin, Institut for Teoretisk Kjemi, Norges Tekniske Høgskole, Universitet i Trondheim, N-7034 Trondheim-NTH, Norway.

essanter Aspekt ergibt sich aus der großen Ähnlichkeit der M-Cl -Abstände und Kraftkonstanten der Pentachloride des Antimons, Niobs und Tantals [8, 9], so daß die drei Addukt moleküle als isotope Moleküle aufgefaßt und massenbedingte Frequenzänderungen zur weiteren Stützung der Zuordnung aufgezeigt werden können.

Für die Moleküle $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$, $\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$ und $\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$ wurde deshalb in Fortführung unserer Studien von Oxidhalogeniden und deren Additionsverbindungen [10, 11] eine Normalkoordinatenanalyse nach der Wilson-FG-Matrizenmethode [12] zur Bestimmung der Kraftkonstanten durchgeführt. Die Verteilung der potentiellen Energie (PED) der einzelnen Species und die mittleren Schwingungsamplituden [13] wurden ebenfalls berechnet.

Nach Fertigstellung dieser Arbeit erschien eine bedeutsame spektroskopische Arbeit über $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ und $\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$, in der Schwingungsfrequenzen und eine Normalkoordinatenanalyse mitgeteilt werden [14]. Die Berechnungen dieser Arbeit basieren auf einem Urey-Bradley-Kraftfeld. Weder mittlere Schwingungsamplituden noch Ergebnisse für $\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$ sind in dieser Mitteilung enthalten [14]. Die vorgeschlagene Zuordnung der Schwingungsfrequenzen der SbCl_5 - und $\text{NbCl}_5\text{-OPCl}_3$ -Addukte bestätigt unsere Ergebnisse. Aufgrund der eben erwähnten Aspekte und der neuen weiterreichenden Resultate meinen wir jedoch, daß unsere Arbeit publikationswürdig ist. Außerdem meinen wir, daß unser einfaches Kraftfeld mit 10 Konstanten sich bes-



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 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.

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.

ser auf verwandte Moleküle übertragen lässt als das Urey-Bradley-Kraftfeld [14] mit seinen 19 Konstanten, in dem zudem verschiedene Kraftkonstantenwerte für die SbCl_5 - und $\text{NbCl}_5\text{-OPCl}_3$ -Moleküle gebraucht werden.

Normalkoordinatenanalyse

In den Titelverbindungen liegen nach den Strukturbestimmungen von Brändén und Lindqvist [3, 5] isolierte $\text{Cl}_5\text{MOPCl}_3$ -Moleküle mit gewinkelten M-O-P-Brücke vor, wobei die Umgebung des Metallatoms angenähert oktaedrisch und die des Phosphoratoms nahezu tetraedrisch ist. Nach den genannten Strukturbestimmungen [3, 5] ist die Stellung der PCl_3 -Gruppierung in Relation zum Molekülrest nicht festgelegt. Nach der in Ref. 3 und 5 wiedergegebenen Abbildung der Addukt moleküle liegen die Atome M(1), Cl(2), Cl(3), Cl(6), O(7), P(8) und Cl(9) in einer Ebene. Diese Molekülgeometrie ist möglicherweise stabiler als eine „staggered“-Anordnung, da eine schwache Wechselwirkung zwischen P(8) und Cl(2) möglich ist. Unseren Berechnungen wurde ein Molekularmodell, wie in Ref. 3 und 5 gezeichnet, zugrunde gelegt (Abb. 1) und vereinfachend die Cl-M-Cl-Winkel = 90 bzw. 180° und die Cl-P-Cl-Winkel = $106,6^\circ$ gesetzt. In Abb. 1 ist das $\text{Cl}_5\text{MOPCl}_3$ -Molekularmodell (C_s -Symmetrie) mit seiner Atomnumerierung und der benutzten Bezeichnung der Valenzkoordinaten wiedergegeben.

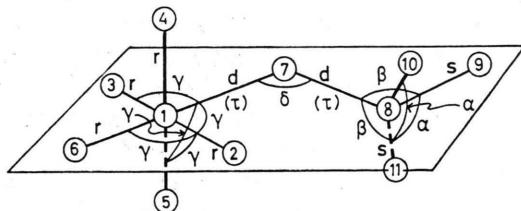


Abb. 1. Molekularmodell des $\text{Cl}_5\text{MOPCl}_3$ -Moleküls mit C_s -Symmetrie.

Eine Vibrationsanalyse ergibt für ein solches Molekül

$$\Gamma_{\text{vib}} = 17 A' + 10 A'',$$

wobei alle Rassen sowohl raman- als auch ultrarotaktiv sind. Bei einer „staggered“-Anordnung der PCl_3 -Gruppe erhält man

$$\Gamma_{\text{vib}} = 16 A' + 11 A'',$$

die ebenfalls alle sowohl raman- als auch ultrarotaktiv sind.

Die verwendeten Strukturparameter für das SbCl_5 -Addukt sind in Tab. 1 zusammengestellt. Für die Nb- und Ta-Verbindungen wurden dieselben Strukturparameter in den Berechnungen benutzt, da sich die Daten der $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ - und $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ -Strukturen [15] nur unwesentlich voneinander unterscheiden.

Tab. 1. Verwendete Molekularparameter der $\text{Cl}_5\text{MOPCl}_3$ -Moleküle.

Strukturparameter	Atomgewichte
$r_{\text{M}-\text{Cl}}$ (Å)	2,33
$r_{\text{M}-\text{O}}$ (Å)	2,17
$r_{\text{P}-\text{O}}$ (Å)	1,47
$r_{\text{P}-\text{Cl}}$ (Å)	1,95
$\angle \text{MOP}$ (°)	145
$\angle \text{CIPCl}$ (°)	106,6
$\angle \text{OPCl}$ (°)	112,2
O : 16,000	
P : 30,974	
Cl : 35,453	
Nb : 92,906	
Sb : 121,750	
Ta : 180,948	

Die nachfolgend aufgeführten Symmetriekoordinaten sind normalisierte symmetrische (A') und antisymmetrische (A'') Kombinationen der Valenzkoordinaten. Die Symmetriekoordinaten sind, wie in Ref. 10 beschrieben, vereinheitlicht und lauten im einzelnen:

$$\begin{aligned} \text{Species } A': & r_{1-2}, r_{1-3}, r_{1-4} + r_{1-5}, r_{1-6}, \\ & d_{1-7}, d_{7-8}, \\ & s_{8-9}, s_{8-10} + s_{8-11}, \\ & \alpha_{10-11}, \alpha_{9-10} + \alpha_{9-11}, \\ & \beta_{7-9}, \\ & \gamma_{2-7}, \gamma_{3-7}, \gamma_{4-7} + \gamma_{5-7}, \\ & \gamma_{2-6}, \gamma_{2-4} + \gamma_{2-5}, \\ & \delta_{1-8}; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Species } A'': & r_{1-4} - r_{1-5}, \\ & s_{8-10} - s_{8-11}, \\ & \alpha_{9-10} - \alpha_{9-11}, \\ & \beta_{7-10} - \beta_{7-11}, \\ & \gamma_{4-7} - \gamma_{5-7}, \gamma_{4-6} - \gamma_{5-6}, \\ & \gamma_{2-4} - \gamma_{2-5}, \gamma_{3-4} - \gamma_{3-5}, \\ & \tau_{1-9}, \tau_{3-8}; \end{aligned}$$

wobei es sich bei r , d , s um Valenzen, α , β , γ , δ um Deformationen und bei τ um Torsionen handelt.

Als nächstes wurde ein angenähertes Kraftfeld in Form einer Diagonal-F-Matrix in Termen der Valenzkoordinaten einschließlich der Redundantbedingungen zur Berechnung der Kraftkonstanten nach der Wilson-FG-Matrizenmethode [12] aufgestellt. Als Eingangswerte der Kraftkonstanten (m dyn/Å) wurden die folgenden Werte, die teils den Berechnungen des $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$ -Moleküls [10] oder denen

des POCl_3 [16] entnommen oder aber abgeschätzt wurden:

$$\begin{aligned} f_r(\text{Sb} - \text{Cl}) &= 1,9 & \left. \begin{aligned} f_{d_{17}}(\text{Sb} - \text{O}) &= 2,9 \\ f_{d_{18}}(\text{P} - \text{O}) &= 7,1 \\ f_s(\text{P} - \text{Cl}) &= 3,0 \\ f_a &= 0,3; f_\beta = 0,2 \\ f_\gamma &= 0,16 \\ f_\delta &= 0,08 \\ f_{\tau_1} &= 0,01; f_{\tau_2} = 0,02 \end{aligned} \right\} \text{Ref. [10],} \\ & \quad \text{abgeschätzt,} \\ & \quad \text{Ref. [16],} \\ & \quad \text{abgeschätzt,} \\ & \quad \left. \begin{aligned} f_{\tau_1} &= 0,01; f_{\tau_2} = 0,02 \end{aligned} \right\} \text{Ref. [10].} \end{aligned}$$

Das so erhaltene Eingangsdiagonal-Valenzkraftfeld wurde in **F**-Matrizenblocks in Termen der Symmetriekoordinaten umgewandelt. Die daraus berechneten Frequenzwerte sind in Tab. 2 aufgeführt und wurden zur probeweisen Zuordnung verwendet, wobei in Relation zu den Schwingungsfrequenzen des POCl_3 [17] die P-O-Frequenzen abnehmen und die P-Cl-Frequenzen praktisch gleichbleiben oder zunehmen sollten. Desgleichen wurde den Polarisationsverhältnissen der einzelnen Frequenzen, soweit bekannt, Rechnung getragen.

Mit einer verfeinerten Kraftfeldberechnung für $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ ließ sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell be-

stimmten Schwingungsfrequenzen erreichen. Diese letztlich errechneten Frequenzen sind ebenfalls zusammen mit den experimentellen Werten in Tab. 2 zusammengefaßt. Als experimentelle Werte für $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ wurden die von Burgard et al. [6] publizierten Frequenzwerte verwendet. Mit in Tab. 2 aufgenommen wurden auch die jeweiligen Werte der Potentialenergieverteilung (PED) und eine angehöerte Beschreibung der Normalschwingungen für $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$.

Nach Beendigung der Schwingungsberechnungen für das $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ -Molekül wurden mit demselben Eingangskraftfeld und denselben Strukturparametern Schwingungsberechnungen für die Addukte $\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$ und $\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$ durchgeführt. Die so erhaltenen Frequenzen sind in Tab. 3 aufgeführt und ergeben unter Berücksichtigung der gemachten Annahmen recht vernünftige Frequenzwerte. Auf eine verfeinerte Kraftfeldberechnung für $\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$ und $\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$ wurde verzichtet, da die Zuordnung dieser Frequenzen analog zum $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ vorgenommen werden kann. Tab. 4 zeigt die Änderungen der wichtigsten Symmetrie-Kraftkonstanten ausgehend vom Eingangskraftfeld zum letztlich erhaltenen Kraftfeld für $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$.

Zu- ord- nung	Schwingungs- frequenzen			Beschreibung der Normalmoden	PED-Terme *
	a	b	c		
A'					
ν_1	1164	1161	1161	(P - O) str	$83S_6$
ν_2	648	632	632	(P - Cl) str	$50S_7 + 30S_8$
ν_3	546	529	529	(Sb - O) str	$50S_5 + 26S_7$
ν_4	422	395	395	(P - Cl) str	$46S_8 + 16S_{13}$
ν_5	388	375	375	(Sb - Cl) str	$51S_1 + 51S_2$
ν_6	347	360	360	(Sb - Cl) str	$81S_4$
ν_7	302	341,5	341,5	(Sb - Cl) str	$43S_1 + 43S_2$
ν_8	302	340	340	(Sb - Cl) str	$100S_3$
ν_9	269	303,5	303,5	(Cl - P - Cl) b	$30S_{10}$
ν_{10}	217	213	213	(Cl - P - Cl) b	$89S_9 + 29S_{10}$
ν_{11}	179	182	182	gemischt	$27S_{14} + 22S_{10} + 21S_{12} + 19S_{11} + 17S_{15}$
ν_{12}	166	169	169	(Cl - Sb - Cl) b	$79S_{15}$
ν_{13}	144	145,5	145,5	(Cl - Sb - Cl) b	$68S_{16} + 15S_{13}$
ν_{14}	123	132	132	(O - P - Cl) b	$42S_{11} + 16S_{14}$
ν_{15}	122	120	120	(O - Sb - Cl) b	$52S_{14} + 27S_{15} + 26S_{12} + 26S_{13}$
ν_{16}	102	100	100	(O - Sb - Cl) b	$62S_{13} + 38S_{12} + 15S_{16} + 15S_{15}$
ν_{17}	39	39	39	(Sb - O - P) b	$74S_{17} + 16S_{12}$
A''					
ν_{18}	644	629	629	(P - Cl) str	$81S_2$
ν_{19}	394	367,5	367,5	(Sb - Cl) str	$84S_1$
ν_{20}	346	300	300	(OPCl + ClPCl) b	$39S_4 + 29S_5 + 22S_{10}$
ν_{21}	217	217,5	217,5	(Cl - P - Cl) b	$88S_3$
ν_{22}	175	176	176	(Cl - Sb - Cl) b	$52S_8 + 50S_7$
ν_{23}	166	166	166	(Cl - Sb - Cl) b	$81S_6$
ν_{24}	145	154	154	(Cl - Sb - Cl) b	$33S_7 + 29S_8$
ν_{25}	108	100	100	(OPCl + OSbCl) b	$39S_4 + 35S_5$
ν_{26}	44	44	44	tor	$39S_{10} + 29S_9 + 17S_5$
ν_{27}	14	14	14	tor	$58S_9 + 34S_{10}$

Tab. 2.
Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$, deren Werte der Verteilung der potentiellen Energie (PED) und die Beschreibung der Normalschwingungen.

(str = stretching, b = bending, tor = torsion)

a Aus dem Eingangskraftfeld erhaltene Frequenzen.

b Aus dem letztlich erhaltenen Kraftfeld berechnete Frequenzen.

c Experimentelle Frequenzen nach Ref. [6].

* PED-Terme unter 15 sind nicht aufgeführt.

Tab. 3. Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) des $\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$ und $\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$.

Zuordnung	$\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$		$\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$	
	a	b	a	b
A' ν_1	1164	1193	1163	1184
ν_2	648		647,5	
ν_3	555	531	538	540
ν_4	431	391	416	393
ν_5	409,5	400	361	407
ν_6	357	356	333	385
ν_7	302	347	302	359
ν_8	302	302	302	310
ν_9	269		268	
ν_{10}	217		217	
ν_{11}	186	186	168	191
ν_{12}	168		164	
ν_{13}	146	145	141	147
ν_{14}	123	133	123	135
ν_{15}	122		122	
ν_{16}	102		100,5	
ν_{17}	39		38,5	
A'' ν_{18}	644	628	644	635
ν_{19}	419	423	367	442
ν_{20}	346	295	344	334
ν_{21}	217	214	217	
ν_{22}	175		175	172
ν_{23}	168	167	164	167
ν_{24}	147	159	142	
ν_{25}	108,5	102	108	110
ν_{26}	44		44	
ν_{27}	14		14	

a Aus dem Eingangskraftfeld des $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ erhaltene Frequenzen.

b Experimentelle Frequenzen nach Ref. [7].

Beschreibung der Normalmoden analog zu $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ in Tabelle 2.

Diskussion

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zog als Ausgangspunkt die Schwingungsfrequenzen des POCl_3 , der MCl_5^- , MCl_6^- und M_2Cl_{10} -Spezies in Betracht. In Übereinstimmung mit den Strukturen bzw. den Strukturparametern bedeutet dieses vereinfacht, daß die P-O-Frequenzen abnehmen müssen (Verlängerung des P-O-Abstandes im Addukt in Relation zum POCl_3) und die P-Cl-Frequenzen zunehmen. Das Addukt ist ungeladen und das Metallatom darin 6-fach koordiniert, so daß die M-Cl-Frequenzen des Adduktes in der Nähe der der M_2Cl_{10} -Einheiten zu suchen sind. Bei den Schwingungsberechnungen wurden für das $\text{Cl}_5\text{NbOPCl}_3$ und $\text{Cl}_5\text{TaOPCl}_3$ die Molekularparameter und die Kraftkonstanten des $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ verwendet und nur die Massen der Metallatome geändert, wobei sich für die M-Cl-Frequenzen die erwartete Erniedrigung mit zunehmender Masse zeigte. Die experimentell gemessenen Fre-

Tab. 4. Zusammenfassung der wichtigsten Eingangs- und Endkraftkonstanten (m dyn/Å) der F-Matrizen-Blöcke für $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$.

Species	Diagonal-F-Matrix-Elemente		Nicht-Diagonal-F-Matrix-Elemente	
	a	b	a	b
A' S_1	1,90	2,11	S_1S_2	0,32
S_2	1,90	2,11		
S_3	1,90	2,41		
S_4	1,90	2,04		
S_5	2,90	2,89		
S_6	7,10	7,07		
S_7	3,00	2,98		
S_8	3,00	2,84		
S_9	0,362	0,371	S_9S_{10}	0,089 0,121
S_{10}	0,426	0,474	S_9S_{11}	0,079 0,089
S_{11}	0,30	0,32	$S_{10}S_{11}$	0,112 0,120
S_{12}	0,332	0,341	$S_{12}S_{13}$	0,172 0,178
S_{13}	0,332	0,338	$S_{12}S_{15}$	0,166 0,169
S_{14}	0,33	0,34	$S_{13}S_{15}$	0,166 0,174
S_{15}	0,32	0,33		
S_{16}	0,32	0,32		
S_{17}	0,08	0,08		
A'' S_1	1,90	1,65		
S_2	3,00	2,83		
S_3	0,30	0,30		
S_4	0,20	0,17		
S_5	0,16	0,14		
S_6	0,16	0,16		
S_7	0,16	0,17		
S_8	0,16	0,17		
S_9	0,01	0,01		
S_{10}	0,02	0,02		

a Eingangskraftfeld; b letztlich erhaltenes Kraftfeld.

quenzen des NbCl_5 - und TaCl_5 -Adduktes zeigen jedoch einen umgekehrten Gang, was bedeutet, daß die M-Cl-Kraftkonstanten für die Tantalverbindung höher sein müssen, um den Einfluß der Massenänderung überzukompensieren, ganz in Analogie zu $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ und $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ [9].

Die Sb-O-Valenzfrequenz des $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ wurde in einer verfeinerten Kraftfeldberechnung der Frequenz bei 529 cm^{-1} zugeordnet im Gegensatz zum Vorschlag von Burgard et al. [6]. Diese letztgenannte Schwingung zeigt eine im Vergleich zur Sb-O-Valenzfrequenz des $\text{Cl}_5\text{SbOSeCl}_2$ starke Absenkung der Kraftkonstanten. Die PED-Werte für diese Schwingung zeigen auch, daß es sich um eine gemischte Schwingung handelt (Tabelle 2).

Die Beschreibung der Normalschwingungen auf der Basis der PED-Werte ist nur näherungsweise, denn als Summe ergibt sich nicht immer genau 1, und die Werte unter 0,15 werden nicht mit aufgeführt.

Mittlere Schwingungsamplituden

Für das $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$ -Molekül wurde das letztlich erhaltene Kraftfeld auch zur Errechnung der mittleren Schwingungsamplituden [13] verwendet. Die wichtigsten Werte für 0 und 298 K sind in Tab. 5 aufgeführt. Mittlere Schwingungsamplitudenwerte aus Elektronenbeugungsmessungen, die zum Vergleich bzw. Stützung des erhaltenen Kraftfeldes dienen könnten, liegen nicht vor. Für das NbCl_5 - und TaCl_5 -Addukt wurden keine diesbezüglichen Berechnungen durchgeführt, da das Kraftfeld nicht verfeinert wurde und ebenfalls keine Elektronenbeugungsdaten bekannt sind.

Tab. 5. Berechnete mittlere Schwingungsamplituden (Å) bei 0 und 298 K für $\text{Cl}_5\text{SbOPCl}_3$.

	Abstand	T = 0	298 K
in SbCl_5	Sb—Cl	0,041	0,050
	Sb—O	0,042	0,047
	Cl ... Cl, kurz	0,069	0,111
	Cl ... Cl, lang	0,053	0,064
	{ (Sb) Cl ... O, kurz	0,072	0,110
	{ (Sb) Cl ... O, lang	0,055	0,066
	P—Cl	0,042	0,046
	P—O	0,038	0,039
	Cl ... Cl	0,059	0,081
	(P) Cl ... O, kurz	0,059	0,083
in PCl_3	(P) Cl ... O, lang	0,064	0,090
	Sb—P	0,044	0,081

- [1] E. W. Wartenberg u. J. Goubeau, *Z. anorg. allg. Chem.* **329**, 269 (1964).
- [2] C. C. Smitskamp, K. Olie u. H. Gerding, *Z. anorg. allg. Chem.* **359**, 318 (1968) und die hier zitierte Literatur.
- [3] C.-I. Brändén u. I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.* **17**, 353 (1963).
- [4] C.-I. Brändén, *Acta Chem. Scand.* **16**, 1806 (1962).
- [5] I. Lindqvist u. C.-I. Brändén, *Acta Cryst.* **12**, 642 (1959).
- [6] M. Burgard, J.-P. Brunette u. M. J. F. Leroy, *Inorg. Chem.* **15**, 1225 (1976).
- [7] G. Okon, Dissertation, TU Clausthal, 1976.
- [8] W. Brockner, S. J. Cyvin u. H. Hovdan, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **11**, 171 (1975) und die hier zitierte Literatur.
- [9] S. J. Cyvin, H. Hovdan u. W. Brockner, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1905 (1975).
- [10] S. J. Cyvin u. W. Brockner, *Monatshefte Chem.* **108**, 603 (1977).
- [11] W. Bues, W. Brockner u. F. Demiray, *Z. anorg. allg. Chem.* **434**, 249 (1977).
- [12] E. B. Wilson, J. C. Decius u. P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1955.
- [13] S. J. Cyvin, *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*, Universitetsforlaget, Oslo and Elsevier, Amsterdam 1968.
- [14] Y. Gushikem, O. L. Alves, Y. Hase u. Y. Kawano, *J. Coord. Chem.* **6**, 179 (1977).
- [15] A. Zalkin u. D. E. Sands, *Acta Cryst.* **11**, 615 (1958).
- [16] A. Müller, F. König, S. J. Cyvin u. A. Fadini, *Spectrochim. Acta* **29 A**, 219 (1973).
- [17] A. Burgos, E. Huler, E. Silbermann u. H. W. Morgan, *J. Mol. Structure* **9**, 283 (1971).