

Schwingungsberechnungen der käfigstrukturierten Molekülionen P_7^{3-} , As_7^{3-} und Sb_7^{3-}

B. N. Cyvin und S. J. Cyvin

Institutt for teoretisk kjemi, Norges Tekniske Høgskole, Universitetet i Trondheim,
N-7034 Trondheim-NTH, Norge

M. Somer und W. Brockner

Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch. **41a**, 549–552 (1986); eingegangen am 24. Dezember 1985

Molecular Vibration Analysis of the Cage-Like Molecule Ions P_7^{3-} , As_7^{3-} and Sb_7^{3-}

Normal coordinate analyses for the cage-like molecule ions P_7^{3-} , As_7^{3-} and Sb_7^{3-} with C_{3v} symmetry were performed, based on a very simple initial force field with three numerical parameters transferred from P_4S_3 . FIR frequencies of Sb_7^{3-} have been recorded. The force field was refined by adjusting the symmetry force constants to fit the observed frequencies. The final force fields were used to calculate the potential energy distribution terms (PED), the mean amplitudes of vibration and the first-order Coriolis coupling constants for the title molecule ions.

Keywords: Vibration Spectra, Cage Compounds, P_7^{3-} , As_7^{3-} , Sb_7^{3-} .

Einleitung

Die Elemente P, As und Sb bilden mit den stark elektropositiven Alkali- und Erdalkali-Metallen $Me_3X_7^-$ bzw. $Me_3^{II}X_{14}^-$ -Verbindungen in denen käfigstrukturierte P_4S_3 -analoge X_7^{3-} -Molekülionen als Gitterbausteine vorliegen. Speziell die Polyphosphide des Typs Me_3P_7 wurden bezüglich ihrer Struktur, Bindungsverhältnisse, Schwingungsspektren und ihres chemischen Reaktionsverhaltens bearbeitet [1–11]. Weniger ausführlich wurden die Polyarsenide und Polyantimonide des gleichen Typs untersucht [12–15]. Der Erhalt der Sb_7^{3-} -Schwingungsfrequenzen wird zu einer einheitlichen und vergleichenden Zuordnung und zu weitergehenden Schwingungsberechnungen der Titelmolekülionen benutzt.

Strukturparameter

Die schwingungsspektroskopisch relevanten Baugruppen der Titelverbindungen sind käfigstrukturierte X_7^{3-} -Molekülionen. Ihre Bindungsabstände und -winkel, die in Tab. 1 aufgeführt sind, entstammen kristallographischen Arbeiten [1, 13, 15].

Reprint requests to Prof. Dr. W. Brockner, Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Clausthal, D-3392 Clausthal-Zellerfeld, FRG.

0340-4811 / 86 / 0300-0549 \$ 01.30/0. – Please order a reprint rather than making your own copy.

Symmetriekoordinaten

Für die X_7^{3-} -Molekülionen wurde ein P_4S_3 -analoges Molekularmodell mit C_{3v} -Symmetrie verwendet (Abbildung 1). Eine Schwingungsanalyse ergibt für ein solches Käfigmolekül die Verteilung der Normalschwingungen zu [16]:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 4A_1 + A_2 + 5E,$$

wobei die Fundamentalschwingungen in A_1 und E sowohl raman- als auch ultrarotaktiv sind und diejenige in A_2 IR-inaktiv und ramanverboten ist.

Die verwendeten Symmetriekoordinaten sind dieselben wie die der Schwingungsberechnungen des P_4S_3 [16], wobei hier die S-Atome durch die Brücke-

Tab. 1. Verwendete Strukturparameter für P_7^{3-} , As_7^{3-} und Sb_7^{3-} (a = apikal, b = basal, B = Brücke).

Mole- kül- Ion	$r(X_a - X_B)$ (Å)	$r(X_b - X_B)$ (Å)	$r(X_b - X_B) \neq X_B X_a X_B$ (Å)	$\angle X_B X_a X_B$ (°)	Lit.
P_7^{3-}	2,18	2,27	2,16	99*	[1]
As_7^{3-}	2,400	2,515	2,354	98,6	[13]
Sb_7^{3-}	2,769	2,895	2,727	99*	[15]

* Geschätzt.



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.

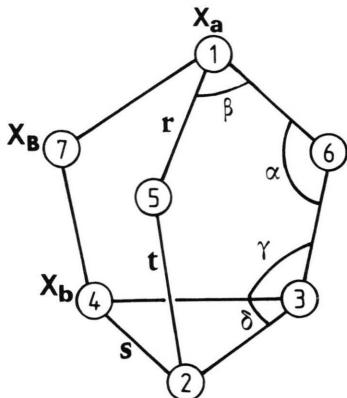


Abb. 1. Molekularmodell der Titelmolekülionen mit C_{3v} -Symmetrie. Nur jeweils eine repräsentative Valenzkoordinate ist aufgeführt.

kenelementatome X_B ersetzt wurden. Die repräsentativen Koordinatentypen sind (Abb. 1):

- r ($X_a - X_B$ -Valenzen),
- t ($X_B - X_B$ -Valenzen),
- s ($X_B - X_B$ -Valenzen),
- β ($X_B - X_a - X_B$ -Deformationen) und
- γ ($X_B - X_b - X_b$ -Deformationen).

X_a ist das apikale, X_B sind die verbrückenden und X_b die basalen Elementatome des X_7^{3-} -Käfigs.

Schwingungsfrequenzen und Normalkoordinatenanalyse

Die experimentellen Schwingungsfrequenzen des P_7^{3-} sind die des Ba_3P_{14} [5], wofür auch Polarisationsdaten als Zuordnungshilfe vorliegen. Diejenigen des As_7^{3-} entstammen dem Cs_3As_7 mit Polarisationsangaben einer Cs_3As_7 -Ethylendiamin-Lösung [13]. $(2,2,2\text{-crypt-}Na^+)_3Sb_7^{3-}$ wurde nach Critchlow und Corbett [15] dargestellt. Raman-Spektren der braunen Kristalle konnten wegen Laserlichtzersetzung nicht erhalten werden. FIR-Spektren der Sb_7^{3-} -Verbindung wurden mit einem Beckman-Interferometer von Polyethylen-(Na-crypt) $_3Sb_7$ -Preßlingen registriert. Die Sb_7^{3-} -Einzelbanden (cm^{-1}) mit Intensitätsangaben lauten: 228 m, 221 sh, 212 w, 203 w, 198 w, 191 w, 180 w, 170 m, 160 ms, 144 w, 136 w, 125 w, 115 vw und 96 w (s = strong, m = medium, w = weak, v = very, sh = shoulder).

$$\begin{aligned}f_r(X_B - X_B) &= f_r(X_a - X_B) = 1.3 \\f_s(X_B - X_B) &= 1.1 \\f_\alpha &= f_\beta = f_\gamma = f_\delta = 0.2\end{aligned}$$

Tab. 2. Eingangs-kraftkonstanten (m dyn/Å) der Titel-Molekülionen

Nicht verwendete Frequenzwerte werden Kombinationen zugeordnet.

Ausgangspunkt der Normalkoordinatenanalyse ist ein sehr einfaches Kraftfeld, das durch eine Diagonal-Kraftkonstanten-Matrix in Termen der Valenzkoordinaten einschließlich der Redundanzen ausgedrückt wird. Die numerischen Werte (m dyn/Å) für die Titelmolekülionen, die mit denen des P_4S_3 [16] identisch sind, werden in Tab. 2 angegeben.

Sodann wurde die jeweilige Diagonal-Kraftkonstanten-Matrix in die Symmetrie-Kraftkonstanten-Matrix umgewandelt und die Kraftfelder wurden durch Anpassung der Symmetrie-Kraftkonstanten an die experimentellen und zugeordneten Frequenzwerte [5, 13] der Species A_1 und E verfeinert. Dabei wurden sowohl die Normalkoordinaten-Transformationsmatrizen (L) [17] als auch die aus dem Eingangskraftfeld errechneten A_2 -Frequenzwerte beibehalten.

Die aus dem Eingangs- und dem letztendlich erhaltenen Kraftfeld berechneten Frequenzwerte sind mitsamt den experimentellen Wellenzahlen in Tab. 3 zusammengefaßt und zugeordnet. Desgleichen sind die jeweiligen Verteilungen der potentiellen Energie (PED-Terme) [18] der Normalschwingungen mit in Tab. 3 aufgeführt. Die angenäherte schematische Beschreibung der Fundamentalschwingungen kann analog zu P_4S_3 [16] vorgenommen werden.

Die wichtigsten Symmetriekraftkonstanten des Eingangs- und Endkraftfeldes sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Verteilung der Potentiellen Energie (PED)

Die in Tab. 3 mitaufgeführten PED-Terme [18] der Titelmolekülionen ergeben eine dem P_4S_3 analoge Beschreibung der Normalschwingungen [16], d.h. bei den nahezu unvermischten Fundamentalschwingungen v_1 , v_4 , v_9 und v_{10} ist eine klassische Beschreibung sinnvoll, während v_2 , v_3 und $v_6 - v_8$ doch stark gekoppelt und kaum charakteristisch sind.

Tab. 3. Berechnete und experimentelle Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der Titelmolekülionen und deren Zuordnung sowie ihre PED-Terme.

Molekül-Ion	Zuordnung	Schwingungsfrequenzen			PED-Terme*	
		a	b	c		
P_7^{3-}	A ₁	v ₁	487	459	$68s + 24t$	
		v ₂	418	428	$55r + 45\beta$	
		v ₃	332	329	$55t + 53r$	
		v ₄	278	302	59β	
	A ₂	v ₅	138	138	—	100γ
		v ₆	468	472	$42\gamma + 39r + 33t$	
	E	v ₇	425	393	$51s + 39t$	
		v ₈	372	378	$41s + 33r + 21\gamma$	
		v ₉	265	285	47γ	
		v ₁₀	177	164	$230/164$ oder 207	81β
As_7^{3-}	A ₁	v ₁	313	262	$71s + 29t$	
		v ₂	270	243	$62r + 44\beta + 22t$	
		v ₃	213	230	$46t + 39r$	
		v ₄	179	167	60β	
	A ₂	v ₅	89	89	100?	100γ
		v ₆	301	257	$41\gamma + 40r + 34t$	
	E	v ₇	273	239	$42s + 33t$	
		v ₈	239	175	$55s + 47r + 27\gamma$	$22t$
		v ₉	171	150	$49\gamma + 24\beta$	
		v ₁₀	113	107	77β	
Sb_7^{3-}	A ₁	v ₁	246	228	$71s + 28t$	
		v ₂	211	212	$61r + 43\beta + 22t$	
		v ₃	167	198	$46t + 40r$	
		v ₄	140	144	61β	
	A ₂	v ₅	70	70	84?	100γ
		v ₆	236	221	$43\gamma + 42r + 35t$	
	E	v ₇	214	203	$44s + 35t$	
		v ₈	188	165	$49s + 41r + 24\gamma$	
		v ₉	134	131	$49\gamma + 25\beta$	
		v ₁₀	89	96	76β	

a: Aus dem Eingangskraftfeld erhaltene Frequenzen.

b: Aus dem letztlich erhaltenen Kraftfeld berechnete Frequenzen.

c: Experimentelle Werte.

* PED-Terme unter 20 sind nicht aufgeführt.

Tab. 4. Die diagonalen Symmetriekraftkonstanten (m dyn/Å) der F -Matrizen-Blocks der Eingangs- und Endkraftfelder der Titelmolekülionen.

Species	Eingangskraftfeld für alle Molekülionen	Letztendliche Kraftfelder		
		P_7^{3-}	As_7^{3-}	Sb_7^{3-}
A_1	S_1	1,73	1,85	1,60
	S_2	1,34	1,36	1,60
	S_3	1,28	1,19	1,21
	S_4	0,52	0,58	0,53
A_2	S_1	0,20	0,20	0,20
E	S_1	1,44	1,40	1,01
	S_2	1,55	1,52	1,15
	S_3	0,33	0,35	0,25
	S_4	1,85	1,79	1,28
	S_5	0,26	0,23	0,30

Mittlere Schwingungsamplituden

Das jeweils letztendliche Kraftfeld der Titelmolekülionen wurde zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden [17] für alle interatomaren Abstände und verschiedenen Temperaturen verwendet. In Tab. 5 sind die numerischen Werte aufgeführt. Die korrespondierenden Daten innerhalb der Reihe der homologen Titelmolekülionen und im Vergleich zu P_4S_3 [16] und weiteren A_4B_3 -Käfigmolekülen [19] harmonieren sehr gut miteinander.

Coriolis-Kopplungskonstanten

Die X_7^{3-} -Titelmolekülionen (C_{3v} -Symmetrie) sind sog. symmetrische Kreiselmoleküle, für die es die verschiedenen Coriolis-Kopplungskonstanten ζ^x , ζ^y und ζ^z gibt [17, 20]. In Tab. 6 sind die wich-

Tab. 5. Berechnete mittlere Schwingungsamplituden (\AA) bei verschiedenen Temperaturen für die Titelmolekülionen.

Abstand	P_7^{3-}			As_7^{3-}			Sb_7^{3-}		
	$T = 0 \text{ K}$	298 K	$773,15 \text{ K}$	$T = 0 \text{ K}$	298 K	$773,15 \text{ K}$	$T = 0 \text{ K}$	298 K	$773,15 \text{ K}$
$X_a - X_B$	0,052	0,061	0,088	0,045	0,065	0,102	0,038	0,057	0,090
$X_b - X_B$	0,052	0,062	0,090	0,044	0,064	0,099	0,037	0,057	0,089
$X_b - X_b$	0,052	0,060	0,087	0,045	0,065	0,101	0,037	0,057	0,089
$X_a \dots X_b$	0,056	0,069	0,102	0,048	0,074	0,116	0,040	0,065	0,103
$X(3) \dots X(5)$	0,061	0,083	0,127	0,052	0,088	0,139	0,044	0,080	0,126
$X_B \dots X_B$	0,066	0,095	0,147	0,054	0,096	0,152	0,045	0,085	0,135

Tab. 6. Coriolis-Kopplungskonstanten des ζ_{1a1b}^z -Typs für die Titelmolekülionen.

	P_7^{3-}	As_7^{3-}	Sb_7^{3-}
ζ_6	0,276	0,275	0,279
ζ_7	-0,460	-0,483	-0,469
ζ_8	-0,118	-0,098	-0,112
ζ_9	0,092	0,097	0,094
ζ_{10}	-0,347	-0,346	-0,346

tigsten Coriolis-Kopplungskonstanten 1. Ordnung des ζ_{1a1b}^z -Typs für die $(E_a \times E_b)$ -Kopplung zusammengefaßt, die für die Titelmolekülionen aus dem

letztendlichen Kraftfeld errechnet wurden. Die Variation der numerischen Werte innerhalb der Reihe der Titelmolekülionen ist erstaunlich gering, wenn man den Masseneinfluß auf die Coriolis-Kopplungskonstanten [17] in Betracht zieht.

Anerkennungen

B. N. Cyvin dankt dem Norwegischen Allgemeinwissenschaftlichen Forschungsrat und W. Brockner dem Fonds der Chemischen Industrie für gewährte finanzielle Unterstützung.

- [1] W. Dahlmann u. H. G. v. Schnering, Naturwiss. **58**, 623 (1971); **59**, 420 (1972); W. Dahlmann, Dissertation, Univ. Münster 1974.
- [2] H. G. v. Schnering, "Catenation of Phosphorus Atoms" in A. L. Rheingold: Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main Group Elements, Elsevier, Amsterdam 1977.
- [3] W. Bues, M. Somer, W. Brockner u. D. Grünwald, Naturwiss. **64**, 583 (1977).
- [4] H. G. v. Schnering, D. Fenske, W. Höngle, M. Binnewies u. K. Peters, Angew. Chem. **91**, 755 (1979).
- [5] M. S. Somer, Dissertation TU Clausthal, 1979.
- [6] M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger u. W. Faber, Z. Naturforsch. **35b**, 517 (1980).
- [7] M. C. Böhm u. R. Gleiter, Z. Naturforsch. **36b**, 498 (1981).
- [8] M. Baudler, Angew. Chem. **94**, 520 (1982).
- [9] W. Henkel, K. Strößner, H. D. Hochheimer, W. Höngle u. H. G. v. Schnering, Proceedings of the 8th International Conference on Raman Spectroscopy, Bordeaux, France, September 1982, S. 459, John Wiley & Sons, New York.
- [10] W. Höngle, H. G. v. Schnering, A. Schmidpeter u. G. Burget, Angew. Chem. **96**, 796 (1984).
- [11] M. Baudler, R. Heumüller u. K. Langerbeins, Z. anorg. allg. Chem. **514**, 7 (1984).
- [12] W. Schmettow u. H. G. v. Schnering, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 857 (1977).
- [13] M. Somer, W. Höngle u. H. G. v. Schnering, wird eingereicht an Z. Naturforsch.
- [14] D. G. Adolphson, J. D. Corbett u. D. J. Merryman, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 7234 (1976).
- [15] S. C. Critchlow u. J. D. Corbett, Inorg. Chem. **23**, 770 (1984).
- [16] S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin, M. Somer u. W. Brockner, Z. Naturforsch. **35a**, 1062 (1980).
- [17] S. J. Cyvin, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes, Universitetsforlaget, Oslo, und Elsevier, Amsterdam 1968.
- [18] K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 2nd ed. Wiley & Sons, New York 1970.
- [19] W. Brockner, M. Somer, B. N. Cyvin u. S. J. Cyvin, Z. Naturforsch. **36a**, 846 (1980).
- [20] J. H. Meal u. S. R. Polo, J. Chem. Phys. **24**, 1119; 1126 (1956).