Berechnungen von Kraftkonstanten anorganischer Verbindungen VIII¹

Urey-Bradley-Kraftkonstanten von tetraedrischen Oxoanionen der Übergangsmetalle in der höchsten Wertigkeitsstufe

A. MÜLLER, R. AHLRICHS und B. KREBS *

Anorganisch-Chemisches Institut und Lehrstuhl für Theoretische Chemie
der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 21 b, 719—721 [1966]; eingegangen am 4. März 1966)

Mit Hilfe der FG-Matrix-Methode von Wilson werden die Kraftkonstanten K , H , F und F' des Urey-Bradley-Potentials von tetraedrischen Oxoanionen der Übergangsmetalle in der höchsten Wertigkeitsstufe berechnet. Es wird gezeigt, daß die Abstoßungskonstanten F für chemisch nicht unmittelbar verbundene Atome nicht durch Kräfte erklärt werden können, die sich aus einem Leonard-Jones-Potential ableiten.

In der Literatur ist verschiedentlich über Berechnungen von Urey-Bradley-Kraftkonstanten tetraedrischer Moleküle und Ionen vom Typ XY_4 berichtet worden (u. a. 2-4). Für die tetraedrischen Oxoanionen MeO_4^{n-} ($Me = V, Cr, Mn, Mo, Tc, W$ und Re) sind nur z. T. Urey-Bradley-Kraftkonstanten ermittelt worden. Vergleichbare Werte für alle Ionen liegen aber nicht vor, da meistens mit verschiedenen Ansätzen gerechnet worden ist 4-6, und weiterhin früheren Rechnungen zugrundegelegte Schwingungsfrequenzen z. T. nicht richtig sind 4, 5. In der vorliegenden Arbeit soll vor allem geklärt werden, ob die in verschiedenen Untersuchungen diskutierten van der Waals-Kräfte zwischen nicht verbundenen Atomen sinnvoll sind 7.

Berechnung von Urey-Bradley-Kraftkonstanten

Das allgemeine Urey-Bradley-Potential lautet folgendermaßen:

$$V = \sum_i K_i' r_i \Delta r_i + \frac{1}{2} \sum_i K_i (\Delta r_i)^2 + \sum_{i < j} H_{ij}' r_{ij}^2 \Delta \alpha_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} H_{ij} (r_{ij} \Delta \alpha_{ij})^2 + \sum_{i < j} F_{ij}' q_{ij} \Delta q_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} F_{ij} (\Delta q_{ij})^2. \quad (I)$$

Hierbei entsprechen r den Bindungslängen, α den Bindungswinkeln und q den Abständen zwischen nicht aneinander gebundenen Atomen. Weiterhin gilt: $r_{ij} = (r_i r_j)^{1/2}$. K , K' , H , H' , F und F' sind Kraftkonstanten.

Mit der Beziehung

$$q_{ij} = r_i^2 + r_j^2 - 2 r_i r_j \cos \alpha_{ij}$$

läßt sich q_{ij} durch r_i , r_j und α_{ij} ausdrücken 3. Die Potentialfunktion enthält dann die vier unabhängigen Kraftkonstanten K (Valenzkraftkonstante), H (Deformations-Konstante) und die Abstoßungskonstanten F und F' für nicht gebundene Atome unter der Annahme $H' = 0$, wobei gilt:

$$F = \frac{\partial^2 V}{\partial q^2} \quad \text{und} \quad q F' = \frac{\partial F}{\partial q}. \quad (II)$$

Die numerische Bestimmung der Kraftkonstanten K , H , F und F' läßt sich auf die Lösung des Säkularproblems

$$\det |\mathbf{F}\mathbf{G} - \mathbf{E}\lambda| = 0 \quad (III)$$

zurückführen. Falls die $\mathbf{G}$ - und die $\mathbf{F}$ -Matrix in Symmetriekoordinaten ausgedrückt werden (Gl. IV), läßt sich das Säkularproblem in zwei eindimensionale (A_1 und E) und ein zweidimensionales Problem (F_2) faktorisieren. Die $\mathbf{G}$ -Matrix ist verschiedentlich in der Literatur angegeben worden 8. Die Matrix der potentiellen Energie lautet:

$$\begin{aligned} A_1: F_{11} &= K + 4F, \\ E: F_{22} &= H - 1/3 F' + 1/3 F, \\ F_2: F_{33} &= K + 4/3 F' + 4/3 F, \\ F_{34} &= 2/3 (F' + F), \\ F_{44} &= H - 5/3 F' + 1/3 F. \end{aligned} \quad (IV)$$

Die dieser Rechnung zugrundegelegten Normalschwingungs-Frequenzen gehen aus Tab. 1 hervor; die berechneten Kraftkonstanten sind in Tab. 2 zusammengefaßt 9.

* Zur Zeit Brookhaven National Laboratory, Upton, N. Y., USA.

¹ VII. Mitt.: A. MÜLLER, G. NAGARAJAN u. A. FADINI, Z. anorg. allg. Chem. (im Druck).

² H. C. UREY u. C. A. BRADLEY, Physic. Rev. **38**, 1969 [1931].

³ T. SIMANOUTI, J. chem. Physics **17**, 245 [1949].

⁴ K. VENKATESWARLU u. R. THANALAKSHMI, J. sci. ind. Res. New Delhi, Sect. B **21**, 461 [1962].

⁵ T. A. HARIHARAN, Indian J. Physics **35**, 493 [1961].

⁶ W. A. YERANOS u. F. D. FOSS, Molecular Physics **9**, 87 [1965].

⁷ Vgl. u. a. l. c. 4.

⁸ Vgl. u. a. l. c. 3.

⁹ Die Rechnungen wurden an einer IBM 7040-Anlage durchgeführt; es wurde ein von W. A. YERANOS u. C. GIVENS geschriebenes (vgl. hierzu l. c. 6) und von uns modifiziertes Programm verwendet.

Ion	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$
VO_4^{3-}	870	345	825	480
CrO_4^{2-}	847	348	884	368
MnO_4^-	845	355	910	395
MoO_4^{2-}	894	381	833	318
TcO_4^-	912	347	912	325
WO_4^{2-}	931	373	833	320
ReO_4^-	971	350	918	331

Tab. 1. Zur Berechnung der Kraftkonstanten zugrundegelegte Normalschwingungs-Frequenzen (in cm^{-1})¹⁰.

	VO_4^{3-}	CrO_4^{2-}	MnO_4^-	MoO_4^{2-}	TcO_4^-	WO_4^{2-}	ReO_4^-
K	3,98	4,83	5,29	4,54	5,98	4,88	6,48
F	0,79	0,48	0,36	0,75	0,46	0,82	0,60
H	0,03	0,21	0,26	0,22	0,22	0,16	0,17
F'	-0,23	-0,02	-0,06	0,05	0,00	-0,00(3)	-0,04

Tab. 2. Urey-Bradley-Kraftkonstanten tetraedrischer Oxoanionen (in $mdyn/\text{\AA}$).

Zum Vergleich wurden mit der gleichen numerischen Methode Kraftkonstanten eines modifizierten Valenzkraftmodells bestimmt⁹. Hierbei wurde mit folgender **F**-Matrix gerechnet:

$$\begin{aligned}
 A_1: F_{11} &= f_d + 3 f_{dd}, \\
 E: F_{22} &= f_a - 2 f_{aa}, \\
 F_2: F_{33} &= f_d - f_{dd}, \\
 F_{44} &= f_a, \\
 F_{34} &= 0,
 \end{aligned} \quad (V)$$

Die hiermit berechneten Kraftkonstanten gehen aus Tab. 3 hervor. Die zugrundegelegte **F**-Matrix (V) entspricht den Frequenzgleichungen von SIEBERT¹², mit denen wir bereits Kraftkonstanten für MnO_4^- , TcO_4^- und ReO_4^- berechnet haben¹³. Die (allgemein übliche) Bedeutung der Kraftkonstanten möge der früheren Arbeit entnommen werden¹³.

	VO_4^{3-} 11	CrO_4^{2-} 11	MnO_4^- 13	MoO_4^{2-} 13	TcO_4^- 13	WO_4^{2-} 13	ReO_4^- 13
f_d	4,86	5,48	5,75	5,85	6,75	6,42	7,54
f_{dd}	0,75	0,43	0,32	0,56	0,36	0,58	0,45
f_x	0,75	0,42	0,49	0,35	0,37	0,40	0,43
f_{zx}	0,19	0,02	0,05	-0,05	0,00	-0,02	0,02

Tab. 3. Kraftkonstanten eines modifizierten Valenzkraftsystems von tetraedrischen Oxoanionen (in $mdyn/\text{\AA}$).

¹⁰ Literatur zu den angegebenen Frequenzen vgl. A. MÜLLER u. A. FADINI, Spectrochim. Acta [London], im Druck.

¹¹ Diese Werte stimmen mit früher berechneten überein: H. STAMMREICH, D. BASSI u. O. SALA, Spectrochim. Acta [London] **12**, 403 [1958].

¹² H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 21 [1953].

¹³ A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. Naturforschg. **20 b**, 1127 [1965].

Diskussion

Ein Vergleich der Kraftkonstanten zeigt folgendes: In den Horizontalreihen des Periodensystems nimmt der Wert für die Valenzkraftkonstanten sowohl für das U.B.F.F. als auch für das M.V.F.F. mit zunehmendem Atomgewicht des Zentralatoms zu. Da es sich in den Horizontalreihen um isoelektronische Ionen handelt, läßt sich dieser Effekt durch eine Erhöhung des Bindungsgrades mit steigender Kernladungszahl erklären. Die Zunahme der Valenzkraftkonstanten in den Vertikalreihen (Ausnahme $CrO_4^{2-} \rightarrow MoO_4^{2-}$ beim U.B.F.F.) läßt sich nicht in einfacher Weise deuten.

Interessant erscheint ein Vergleich der *F*-Werte (U.B.F.F.) für die Oxoanionen in den Horizontalreihen des Periodensystems zu sein, in denen der O—O-Abstand mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralatoms schwach abnimmt oder konstant bleibt. Die (den O—O-Abständen proportionalen) Me—O-Abstände der betrachteten Oxoanionen sind in Tab. 4

	VO_4^{3-} 14	CrO_4^{2-} 15	MnO_4^- 14	MoO_4^{2-} 15	TcO_4^- 16	WO_4^{2-} 14	ReO_4^- 17
MeO	1,86	1,60	1,59	1,77	1,75	1,79	1,77

Tab. 4. Metall-Sauerstoff-Abstände MeO in tetraedrischen Oxoanionen (in $\text{\AA}$).

zusammengefaßt, sollten für die gegenseitige Abstoßung der O-Atome allein van der Waals-Kräfte verantwortlich sein, (diese Ansicht ist von verschiedenen Autoren geäußert worden, vgl. l.c. 7), so müßten die *F*-Werte mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms schwach zunehmen oder konstant bleiben. Tab. 2 zeigt, daß das für die berechneten Werte nicht der Fall ist. Die mit steigender Ordnungszahl abnehmenden *F*-Werte lassen dagegen die folgende Deutung zu: Neben den van der Waals-Kräften bestehen Coulomb-Kräfte zwischen den O-Atomen. Mit zunehmender Ordnungszahl des Zentralatoms nehmen die Nettoladungen der O-Atome und damit die Coulomb-Kräfte zwischen den O-Atomen ab.

¹⁴ L. E. SUTTON (Editor), Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, The Chem. Soc., London 1958; vgl. auch L. JENSOVSKI, Z. Chem. **3**, 453 [1963].

¹⁵ Vgl. hierzu F. A. COTTON u. R. M. WING, Inorg. Chem. **4**, 867 [1965].

¹⁶ Vgl. K. SCHWOCHAU, Angew. Chem. **76**, 9 [1964].

¹⁷ J. C. MORROW, ActaCryst. **13**, 443 [1960].

Hieraus ergibt sich, daß das früheren Kraftkonstanten-Berechnungen tetraedrischer Oxoanionen zugrundegelegte vereinfachte L e n a r d - J o n e s - P o t e n t i a l für nicht aneinander gebundene benachbarte Atome in Ionen nicht gerechtfertigt ist. Das L e n a r d - J o n e s - P o t e n t i a l $V = a/R^{12}$ (Vernachlässigung des Anziehungsterms $-b/R^6$) führt unter Nichtberücksichtigung des C o u l o m b - P o t e n t i a l s zu $F = -1/13 F'$. Mit den Gleichungen von H E A T H und L I N N E T T ¹⁸ ergibt sich entsprechend $A/(B/R) = 13/2$.

Es erscheint daher nicht sinnvoll, die F -Werte für die Ionen ${}^4\text{PO}_4^{3\ominus}$ ($F = 0,7347$), $\text{SiO}_4^{4\ominus}$ ($0,5295$), OsO_4 ($0,5101$), $\text{CrO}_4^{2\ominus}$ ($0,5040$), $\text{SeO}_4^{2\ominus}$ ($0,3423$) und $\text{JO}_4^\ominus$ ($0,2259$) allein auf der Basis der v a n d e r W a a l s - K r ä f t e zu diskutieren, obwohl die O—O-Abstände mit abnehmendem F in der angegebenen Reihenfolge zunehmen. Eine Vervollständigung der Reihe mit den hier berechneten F -Werten ließe diesen Zusammenhang nicht mehr erkennen.

Schon U R E Y und B R A D L E Y ² haben bei der Berechnung der Frequenzen von $\text{ClO}_4^\ominus$ und $\text{SO}_4^{2\ominus}$ durch zusätzliche Hinzunahme eines C o u l o m b - A n t e i l s im Potential gute Übereinstimmung der gemessenen Frequenzen mit berechneten erhalten können. H E A T H

und L I N N E T T ¹⁸ stellten fest, daß der Wert der aus Frequenzdaten berechneten Kraftkonstanten A für Ionen um so mehr von der mit dem Potentialansatz $V = a/R^{12}$ für Edelgase berechneten Werten abwich, je größer die Ladung des Ions ist; dieser Befund stimmt mit unseren Rechnungen überein. (Die von H E A T H und L I N N E T T gegebene Erklärung hierfür scheint allerdings nicht ganz stichhaltig zu sein.)

Zusammenfassend läßt sich sagen: Die hier berechneten Werte der Abstoßungskonstanten F zeigen, daß man für die nicht gebundenen Atome bei den hier untersuchten Ionen auch nicht näherungsweise das L e n a r d - J o n e s - P o t e n t i a l annehmen darf, sondern einen Potentialansatz in Betracht ziehen muß, der neben Dispersionskräften C o u l o m b - W e c h s e l w i r k u n g e n berücksichtigt, und zwar in der Form

$$V(q_{ij}) = \frac{e_i e_j}{q_{ij}} + \frac{a_{ij}}{q_{ij}^k}.$$

Die Zunahme der F -Werte für Ionen, deren Zentralatome einer vertikalen Reihe des Periodensystems angehören, innerhalb dieser Reihe findet dagegen keine so einfache Erklärung.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. G L E M S E R und Herrn Prof. Dr. W. A. B I N G E L für großzügige Unterstützung.

¹⁸ D. F. H E A T H u. J. W. L I N N E T T, Trans. Faraday Soc. **44**, 884 [1948].