

## Mittlere Schwingungsamplituden und thermodynamische Funktionen von $\text{OsOF}_5$

Von

**Enrique J. Baran**

Cátedra de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Exactas,  
Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentinien

(Eingegangen am 28. Oktober 1976)

### *Mean Amplitudes of Vibration and Thermodynamic Functions of $\text{OsOF}_5$*

Mean amplitudes of vibration and thermodynamic functions of  $\text{OsOF}_5$  have been calculated in a wide temperature range, using known spectroscopic data. The results are briefly discussed.

Osmium-oxid-pentafluorid,  $\text{OsOF}_5$ , ist eine der wenigen bekannten Verbindungen mit siebenwertigem Osmium. Die Substanz kann man durch Reaktion von metallischen Osmium mit einem  $\text{O}_2/\text{F}_2$ -Gemisch oder durch Fluorierung des  $\text{OsO}_2$  darstellen<sup>1</sup>. Sie liegt, unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen, sowohl im festen Zustand wie auch in der Gasphase oder als Flüssigkeit in molekularer Form, d. h. als diskrete  $\text{OsOF}_5$ -Einheit, vor<sup>1, 2</sup>.

Wie schon erste IR- und NMR-Messungen gezeigt haben, ist  $\text{OsOF}_5$  mit  $\text{ReOF}_5$  und  $\text{JOF}_5$  isostrukturell und gehört somit der Punktgruppe  $\text{C}_{4v}$  an. Auch das gesamte Schwingungsspektrum ist gut bekannt und wurde an Hand der erwähnten Punktgruppe völlig zugeordnet<sup>3</sup>. Aus diesen Ergebnissen wurde kürzlich eine Berechnung der Kraftkonstanten unternommen<sup>4</sup>.

Um weitere Einsicht in die Schwingungseigenschaften dieser interessanten Species zu erhalten, haben wir jetzt auch eine Berechnung ihrer mittleren Schwingungsamplituden und der thermodynamischen Funktionen durchgeführt.

### Mittlere Schwingungsamplituden von $\text{OsOF}_5$

Zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden haben wir die sogenannte „Methode der charakteristischen Schwingungen“<sup>5, 6</sup> herangezogen und bei der Zuordnung von Schwingungsfrequenzen zu

Tabelle 1. *Mittlere Schwingungsamplituden von OsOF<sub>5</sub> im Temperaturbereich zwischen 0 und 1000 K (Werte in Å)*

$T$ , K	$u_{\text{Os-O}}$	$u_{\text{Os-Feq}}$	$u_{\text{Os-Fax}}$	$u_{\text{Feq Feq}}$	$u_{\text{Feq O}}$	$u_{\text{Feq Fax}}$
0	0,0344	0,0376	0,0389	0,075	0,065	0,069
100	0,0344	0,0376	0,0389	0,077	0,065	0,071
200	0,0345	0,0379	0,0393	0,089	0,069	0,078
298,16	0,0348	0,0390	0,0407	0,102	0,076	0,087
300	0,0348	0,0390	0,0407	0,102	0,076	0,087
400	0,0355	0,0409	0,0429	0,115	0,083	0,097
500	0,0367	0,0432	0,0455	0,127	0,091	0,107
600	0,0380	0,0456	0,0483	0,138	0,098	0,116
700	0,0396	0,0481	0,0511	0,148	0,105	0,124
800	0,0412	0,0506	0,0538	0,158	0,111	0,132
900	0,0429	0,0531	0,0565	0,167	0,117	0,140
1000	0,0445	0,0555	0,0591	0,176	0,123	0,147

Tabelle 2. *Thermodynamische Funktionen von OsOF<sub>5</sub> für den idealen Gaszustand bei 1 Atm (in cal · Mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>)*

$T$ , K	$C_p$	$(H^\circ - H_0^\circ)/T$	$-(G^\circ - H_0^\circ)/T$	$S^\circ$
100	14,43	9,93	52,08	62,00
200	23,01	14,50	60,39	74,88
298,16	28,18	18,22	66,90	85,12
300	28,26	18,28	67,01	85,29
400	31,39	21,20	72,69	93,89
500	33,29	23,45	77,67	101,12
600	34,48	25,19	82,11	107,30
700	35,26	26,58	86,10	112,68
800	35,80	27,70	89,72	117,42
900	36,19	28,62	93,04	121,66
1000	36,47	29,39	96,10	125,49
1100	36,69	30,05	98,93	128,98
1200	36,85	30,61	101,57	132,18
1300	36,98	31,09	104,04	135,13
1400	37,09	31,52	106,36	137,88
1500	37,17	31,89	108,55	140,44
1600	37,24	32,22	110,62	142,84
1700	37,30	32,52	112,58	145,10
1800	37,35	32,79	114,45	147,23
1900	37,39	33,03	116,23	149,25
2000	37,42	33,25	117,93	151,17

den verschiedenen Molekülbruchstücken die gleichen Kriterien wie bei früher berechneten Molekülen und Ionen der gleichen Symmetrie<sup>7, 8</sup> angewandt.

Die erforderlichen spektroskopischen Daten, samt Zuordnung, wurden der Arbeit von *Holloway et al.*<sup>3</sup> entnommen und folgende Strukturparameter benutzt:  $d(\text{Os—O}) = 1,74 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Os—F}_{\text{eq}}) = 1,78 \text{ \AA}$ ,  $d(\text{Os—F}_{\text{ax}}) = 1,72 \text{ \AA}$ ,  $\sphericalangle \text{OOsF}_{\text{eq}} = \sphericalangle \text{F}_{\text{eq}}\text{OsF}_{\text{eq}} = \sphericalangle \text{F}_{\text{eq}}\text{OsF}_{\text{ax}} = 90^\circ$  (vgl. <sup>2, 4</sup>), wobei sich  $\text{F}_{\text{eq}}$  auf die vier Fluoratome, welche äquatoriale Positionen besetzen, bezieht und  $\text{F}_{\text{ax}}$  auf das Fluoratom in *trans*-Stellung zum Sauerstoff.

Die Os—O-Amplitudenwerte zwischen 0 und 1000 K, welche sehr charakteristisch sind, zeigen hier praktisch den gleichen Wert wie z. B. bei  $\text{OsO}_4$  und bei  $\text{OsO}_3\text{N}^-$  (Tab. 1; vgl. <sup>6</sup>). Die Werte der Os—F-Amplituden liegen auch in einem ganz ähnlichen Bereich wie beim  $\text{OsF}_6$ <sup>9</sup>, während die Werte der beiden nicht gebundenen F...F-Paare praktisch denjenigen der kurzen F...F-Abstände des Hexafluorids entsprechen<sup>9</sup>.

Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß die mittleren Schwingungsamplituden für die Os—F<sub>ax</sub>-Bindung ein wenig höher als die entsprechenden Werte für die Os—F<sub>eq</sub>-Bindung ausfallen. Dies bedeutet nämlich, daß letztere Bindung etwas stärker sein sollte, was aber sowohl mit den berechneten Kraftkonstanten<sup>4</sup> wie auch mit einfachen Überlegungen über die Bindungsart<sup>1</sup> in Widerspruch steht. Man muß also diese geringen Unterschiede als nicht signifikant betrachten und annehmen, daß beide Os—F-Amplitudenwerte praktisch gleich sind und wahrscheinlich den angegebenen Os—F<sub>eq</sub>-Werten näher liegen. Auch beim  $\text{ReOF}_5$  zeigt sich für die beiden Re—F-Bindungen ein ähnliches Verhalten<sup>10</sup>, und es ist daher durchaus möglich, daß dies mit der angewandten Rechenmethode zusammenhängt.

### Thermodynamische Funktionen von $\text{OsOF}_5$

Thermodynamische Funktionen für den idealen Gaszustand, bei 1 Atm. Druck und bei verschiedenen Temperaturen wurden nach dem Modell des harmonischen Oszillators und starren Rotators<sup>11</sup> berechnet. Für die Hauptträgheitsmomente ließen sich folgende Werte berechnen:  $I_x = I_y = 373,37 \cdot 10^{-40}$  und  $I_z = 399,56 \cdot 10^{-40} \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ . Die Symmetriezahl ist 4.

Die Ergebnisse, Molwärme ( $C_p$ ), reduzierte Enthalpie  $(H^\circ - H_0^\circ)/T$ , reduzierte freie Enthalpie  $(G^\circ - H_0^\circ)/T$  und Entropie ( $S^\circ$ ), sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Die Berechnungen wurden an einem IBM-360-Computer (CESPI, Universidad Nacional de La Plata) durchgeführt.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung des „Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas de la República Argentina“ durchgeführt.

**Literatur**

- <sup>1</sup> *N. Bartlett* und *N. K. Jha*, *J. chem. Soc.* **1968 A**, 536.
- <sup>2</sup> *N. Bartlett* und *J. Trotter*, *J. chem. Soc.* **1968 A**, 543.
- <sup>3</sup> *J. H. Holloway*, *H. Selig* und *H. H. Claassen*, *J. Chem. Phys.* **54**, 4305 (1971).
- <sup>4</sup> *V. C. Deshpande* und *R. S. Joshi*, *Current Sci.* **44**, 302 (1975).
- <sup>5</sup> *A. Müller*, *C. J. Peacock*, *H. Schulze* und *U. Heidborn*, *J. Mol. Struct.* **3**, 252 (1969).
- <sup>6</sup> *A. Müller*, *E. J. Baran* und *K. H. Schmidt*, Characteristic Mean Amplitudes of Vibration, in: *Molecular Structures and Vibrations (S. J. Cyvin, Hrsg.)*. Amsterdam: Elsevier. 1972.
- <sup>7</sup> *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **107**, 473 (1976).
- <sup>8</sup> *E. J. Baran* und *I. L. Botto*, *Z. Chem.* **16**, 329 (1976).
- <sup>9</sup> *E. J. Baran*, *Mh. Chem.* **105**, 362 (1974).
- <sup>10</sup> *E. J. Baran*, in Vorbereitung.
- <sup>11</sup> *K. S. Pitzer*, *Quantum Chemistry*. New York: Prentice-Hall. 1953.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. E. J. Baran*  
*Facultad de Ciencias Exactas*  
*Calle 47 esq. 115*  
*1900 La Plata*  
*Argentinien*