

Zur *Prüfung auf Linearität* der Anzeige wurden bei einigen Verbindungen zunehmende Mengen nach den oben angegebenen Vorschriften titriert (s. Tab. 2).

Tabelle 2. *Prüfung der Titrationsanzeige auf Linearität* (alle Zahlen in mg)

<i>2-Naphtylamin</i>			<i>1,8-Diaminonaphthalin</i>			<i>2-Naphtol</i>		
vor- gelegt	gef.	Abwei- chung	vor- gelegt	gef.	Abwei- chung	vor- gelegt	gef.	Abwei- chung
14,32	14,25	– 0,07	15,82	15,81	– 0,01	14,42	14,54	+ 0,12
21,48	21,50	+ 0,02	23,73	23,68	– 0,05	21,63	21,55	– 0,08
28,64	28,76	+ 0,12	31,64	31,62	– 0,02	28,84	28,82	– 0,02
35,80	35,77	– 0,03	39,55	39,65	+ 0,10	36,05	36,05	0
42,96	43,00	+ 0,04				43,25	43,10	– 0,15
57,28	57,55	+ 0,27				57,68	57,68	0

Diese 3 Reihen zeigen, dass die Titration proportional der Konzentration und ohne systematischen Fehler verläuft.

#### SUMMARY

The use of a polarised dropping mercury electrode as an electrometric indicator for coupling titrations is described. Ordinary diazo components can be employed even in admixture with organic solvents. The efficiency of this method is shown with some naphthols, naphthylamines, aminonaphthols, pyrazolones, and with acetoacetanilide. The standard deviation lies between 0.20 and 0.66 %.

CIBA AKTIENGESELLSCHAFT,  
Analytische Abteilung, Basel (Schweiz)

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. BISHOP, *Analyst* 83, 212 (1958); 85, 422 (1960); *Mikrochim. Acta* 1956, 619; 1960, 803; CH. REILLEY *et al.*, *Analyt. Chemistry* 23, 1223 (1951); W. WALISCH, *Chim. analyt.* 39, 63 (1957).  
 [2] K. CRUSE, *Angew. Chem.* 65, 232 (1953).  
 [3] R. GAUGUIN, *Analyt. chim. Acta* 78, 29 (1958).  
 [4] G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, 1957.

## 72. Versuche zur Berechnung kinetischer Isotopeneffekte I: Eine einfache Methode zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen von Molekeln und Übergangszuständen und ihre Anwendung auf die Ionen $H_3O^+$ und $D_3O^+$ als Beispiele<sup>1)</sup>

von A. V. Willi<sup>2)</sup>

(4. I. 64)

Die Bedeutung der kinetischen Isotopeneffekte als Hilfsmittel bei der experimentellen Untersuchung organischer Reaktionsmechanismen ist in ständigem Steigen begriffen [1]<sup>3)</sup>. Damit wächst auch das Interesse an der Möglichkeit, Isotopeneffekte

<sup>1)</sup> Diese Arbeit wurde im Jahre 1961 ausgeführt.

<sup>2)</sup> Gegenwärtige Adresse: Department of Chemistry, Brookhaven National Laboratory, Upton, L.I., N.Y., USA.

<sup>3)</sup> Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 654.

mit Hilfe von Zustandssummen [1] [2] (Verteilungsfunktionen) für bestimmte Mechanismen zu berechnen. Selbst wenn man dabei die einfache Näherung der Nullpunktsenergie-Differenz anwenden will, muss man von den an der Reaktion beteiligten Partikeln und von den Übergangszuständen alle Schwingungsfrequenzen kennen, die durch die Isotopensubstitution geändert werden. Experimentelle Werte der Frequenzen aller 3n-6-Eigenschwingungen sind für viele Molekeln oder Ionen nicht vollständig bekannt und für alle Übergangszustände völlig unbekannt. Man hat jedoch für die meisten wichtigen Bindungsarten aus experimentellen Schwingungsfrequenzen Kraftkonstanten ermitteln können. Ferner weiss man, dass beim Übergang zu anderen Molekeln (oder Übergangszuständen) die Werte für die Kraftkonstanten sich nur relativ wenig ändern. Somit besteht das hier gestellte Problem im wesentlichen aus der Berechnung der Schwingungsfrequenzen von Modellen für Molekeln, Ionen und Übergangszustände aus eingesetzten Werten für die Kraftkonstanten.

Die gleiche Aufgabe ist dem Molekelspektroskopiker seit langem geläufig. Die von ihm benutzten Methoden beruhen in weitgehendem Masse auf der Anwendung der Gesetzmässigkeiten der Gruppentheorie und der Matrizenrechnung. Obgleich gute Einführungen zur Verfügung stehen wie die Bücher [3] von WILSON, DECIUS & CROSS und von MATOSI, wird der vorwiegend an rein chemischen Problemen interessierte experimentelle Chemiker für eine gründliche Einarbeitung doch unangemessen viel Zeit aufwenden müssen. Die in dieser Arbeit gezeigte Methode führt aber trotz des Verzichtes auf die erwähnten theoretischen Hilfsmittel zum Ziele, indem man einen sehr übersichtlichen direkten Weg einschlägt, der heute gangbar ist, seit programmgesteuerte, schnell arbeitende elektronische Digital-Rechenanlagen zur Verfügung stehen. Von ausschlaggebender Bedeutung ist dabei die Benutzung eines sogenannten interativen Eigenwertprogrammes.

Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen eines Systems von n miteinander gekoppelten Massenpunkten geht von der folgenden Formulierung aus: Für jede der 3n kartesischen Koordinaten wird die Summe der Kraftkomponenten in bezug auf die betreffende Koordinate dem Produkt aus Masse und Beschleunigungskomponente gleichgesetzt:

$$m_i \ddot{x}_i = - \sum_{j=1}^{3n} k_{ij} x_j . \quad (1)$$

Hierbei wird angenommen, dass Rückstellkräfte auftreten, die den Verschiebungen  $x_i$  bzw.  $x_j$  aus den Ruhelagen proportional und entgegengerichtet sind. Infolge der besonderen geometrischen und dynamischen Verhältnisse des Modells können auch durch Verschiebungen parallel  $x_j$  zusätzliche Kraftkomponenten in der  $-x_i$ -Richtung erzeugt werden (s. unten). Das System soll eine gekoppelte Schwingung mit einer für alle Koordinaten  $x_i$  gültigen Kreisfrequenz  $\omega$  ausführen:

$$x_i = x_i^0 \cos \omega t . \quad (2)$$

Folglich:

$$\ddot{x}_i = -\omega^2 x_i^0 \cos \omega t = -\omega^2 x_i . \quad (3)$$

(Hierbei befindet sich der Nullpunkt der betreffenden Koordinate jeweils in der Ruhelage des zugehörigen Atoms.) Durch Zusammenfassen von (1) und (3) ergibt sich für jede Koordinate folgende Gleichung:

$$\sum_{j=1}^{i-1} k_{ij} x_j + (k_{ii} - m_i \omega^2) x_i + \sum_{j=i+1}^{3n} k_{ij} x_j = 0. \tag{4}$$

In diesem homogenen Gleichungssystem existieren nur dann nichttriviale Lösungen für die  $x_j$ , wenn die Säkulardeterminante verschwindet:

$$\begin{vmatrix} k_{11} - m_1 \omega^2, & k_{12}, & k_{13}, & \dots & k_{1,3n} \\ k_{21}, & k_{22} - m_2 \omega^2, & k_{23}, & \dots & k_{2,3n} \\ \dots & & & & \\ \dots & & & & \\ k_{3n,1}, & k_{3n,2}, & k_{3n,3}, & \dots & k_{3n,3n} - m_{3n} \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \tag{5}$$

oder in Matrixschreibweise:

$$|K - \omega^2 M| = 0.$$

Darin bedeutet  $M$  die Diagonalmatrix der  $m_j$ . Das Ganze ist eine Gleichung  $3n$ -ten Grades in  $\omega^2$ . Von den  $3n$  Lösungen verschwinden sechs im allgemeinen Fall, da sie den Translationen und Rotationen des Systems entsprechen.

Die bisher allgemein gebräuchlichen Verfahren zur Behandlung des Schwingungsproblems [3] wenden die folgenden beiden Hilfsmittel an: die  $FG$ -Matrixmethode von WILSON und die Symmetriekoordinaten-Transformation. In der Methode von WILSON werden statt der  $3n$  kartesischen Verschiebungskordinaten  $3n-6$  (bzw.  $3n-5$ ) interne Verschiebungskordinaten benutzt, bei denen es sich um Änderungen von Atomabständen oder Winkeln handelt. Die Elemente der auf diese Koordinaten bezüglichen  $F$ -Matrix stimmen dann mit den Valenzkraftkonstanten bzw. Winkeldeformationskraftkonstanten überein, diejenigen der  $G$ -Matrix, welche die besonderen geometrischen Verhältnisse der Molekel berücksichtigt, sind auf ziemlich komplizierte Weise zu bilden. Die Säkulargleichung vom Grad  $3n-6$  hat dann folgende Form:

$$|F G - \omega^2 E| = 0.$$

Gleichgültig ob zur Formulierung des Problems kartesische oder interne Verschiebungskordinaten benutzt werden, erfolgt in der nächsten Stufe die Faktorisierung der Säkularmatrix durch Einführung von Symmetriekoordinaten. Mit Hilfe einer geeigneten Transformation, die von der Symmetrie des Modells abhängt (und sich aus der Anwendung gruppentheoretischer Hilfsmittel ergibt), geht man von den vorliegenden Koordinaten zu den Symmetriekoordinaten über. Dadurch wird die Säkularmatrix so umgeformt, dass die von 0 verschiedenen Elemente Matrizen kleinerer Dimension bilden, die sich längs der Hauptdiagonale anordnen. Es müssen dann jeweils nur die Lösungen für  $\omega^2$  von diesen einzelnen Faktoren der Säkular-determinante bestimmt werden, was die ganze Aufgabe wesentlich vereinfacht.

Im hier vorgeschlagenen Verfahren wird sowohl auf die Anwendung der  $FG$ -Matrixmethode als auch auf die Faktorisierung durch die Symmetriekoordinaten-Transformation verzichtet. Zunächst wird wie üblich die potentielle Energie als homogene Funktion 2. Grades der Änderungen von Bindungslängen  $\Delta l_k$  und von Winkeln  $\Delta \varphi_k$  angesetzt, deren Koeffizienten die Kraftkonstanten sind.

$$V = \frac{1}{2} \sum f_k \Delta l_k^2 + \sum f_{km} \Delta l_k \Delta l_m + \frac{1}{2} \sum d_k \Delta \varphi_k^2. \tag{6}$$

Ferner sind die Zusammenhänge zwischen den  $\Delta l_k$  und  $\Delta \varphi_k$  einerseits und den kartesischen Verschiebungskoordinaten andererseits zu formulieren:

$$\Delta l_k = \sum_i t_{ki} x_i, \quad (7a)$$

$$\Delta \varphi_k = \sum_i t_{ki} x_i. \quad (7b)$$

Partielle Differentiation von  $-V$  nach  $x_i$  ergibt jeweils den Ausdruck für die  $i$ -te Kraftkomponente, der mit der rechten Seite von Gleichung 1 identisch ist. Die Matrixelemente der Rückstellkräfte in bezug auf kartesische Verschiebungskoordinaten (identisch mit den  $k_{ij}$  in Gleichung (1) und (4),  $K$ -Matrix gemäss Gleichung (5)) erhält man dann durch zweimalige partielle Differentiation:

$$k_{ij} = \frac{\delta^2 V}{\delta x_i \delta x_j}. \quad (8)$$

Diese Schritte berücksichtigen die besondere Geometrie des Modells und entsprechen in diesem Sinne der Aufstellung der  $G$ -Matrix bei der WILSON-Methode, – auch liegt der Arbeitsaufwand etwa in der gleichen Grössenordnung. Aus (8) geht hervor, dass  $K$  eine symmetrische Matrix sein muss, da  $k_{ij} = k_{ji}$ .

Jetzt wird die Matrix der Gleichung 5 folgendermassen transformiert:

$$M^{-1/2} (K - \omega^2 M) M^{-1/2} = A - \omega^2 E \quad (9)$$

( $E$  ist die Einheitsmatrix). Das entspricht der Division jeder  $i$ -ten Zeile der linken Seite von (5) durch  $\sqrt{m_i}$  und der Division jeder  $j$ -ten Spalte durch  $\sqrt{m_j}$ . Auf diese Weise resultiert auf der rechten Seite von (9) eine symmetrische Matrix, welche  $\omega^2$  nur in den Elementen der Hauptdiagonale enthält, und zwar ohne einen davorstehenden Faktor  $m_i$ .

Die Säkulargleichung:  $A - \omega^2 E = 0$  kann dann als gelöst betrachtet werden, wenn  $A$  durch geeignete Operationen der Matrizenalgebra [4] in eine Diagonalmatrix umgeformt ist, deren Elemente die gesuchten Werte für  $\omega^2$  sind und auch als Eigenwerte der Matrix  $A$  bezeichnet werden. Hier wird die von HEILBRONNER, RUTISHAUSER & GERSON [5] auf der ERMETH (Elektronische Rechenmaschine der ETH) angewandte Eigenwert-Methode für symmetrische Matrizen benutzt. Diese Methode haben wir mit besonderer Berücksichtigung der Anwendung auf Molekelschwingungen für eine «BULL»-Rechenanlage Gamma 3B-AET programmiert.

Durch die beschriebene Kombination der erwähnten Hilfsmittel, nämlich der Formulierung in kartesischen Koordinaten, der Bildung der  $K$ -Matrix, der Umformung gemäss Gleichung 9 und der Anwendung der HEILBRONNER-RUTISHAUSER-GERSON-Eigenwertmethode gelangt man zum Ziele, ohne die komplizierteren  $FG$ -Matrizen- und Symmetriekoordinaten-Verfahren zu benötigen, muss dafür aber längere Rechenzeiten in Kauf nehmen. Die Frage der Rechenzeit spielt zwar noch bei der uns zur Verfügung stehenden alten «BULL»-Anlage mit Magnettrommel-Speicherung eine Rolle. Sie sollte jedoch nahezu bedeutungslos sein, wenn eine Maschine mit Kernspeicherung benutzt werden kann, in welcher ein viel schnellerer Zugriff auf die Zwischenresultate möglich ist.

Die hier angewandte Eigenwertmethode beruht auf folgendem Verfahren: Aus der symmetrischen Matrix  $A_m$  wird mittels einer Parallelverschiebung (Gleichung 10) eine Matrix  $B_m$  gebildet,

die dann in das Produkt zweier Dreiecksmatrizen  $L_m$  und  $R_m$  zerlegt wird, wobei  $L_m$  durch Transponieren von  $R_m$  entsteht.

$$A_m - z_m E = B_m \tag{10}$$

$$B_m = L_m R_m \tag{11}$$

Daraufhin erzeugt man durch Multiplizieren mit vertauschten Faktoren und anschliessendes Rückgängigmachen der Parallelverschiebung die neue Matrix  $A_{m+1}$ :

$$R_m L_m + z_m E = A_{m+1} \tag{12}$$

Auf diese kann man wiederum nacheinander die Gleichungen (10), (11) und (12) anwenden. Bei mehrfacher Wiederholung dieser Prozedur werden die Absolutbeträge der Elemente ausserhalb der Hauptdiagonalen von  $A_m$  immer kleiner, so dass sich  $A_m$  schliesslich der Diagonalmatrix der Eigenwerte annähert.

Bei den hier behandelten Problemen können bis zu 6 Nulleigenwerte auftreten. Wenn ein Übergangszustand vorliegt, kann sogar ausserdem noch ein negativer Eigenwert vorkommen, der der Reaktionsmode (Bewegung über ein Maximum der potentiellen Energie) entspricht. Die erwähnte Eigenwertmethode war bisher nur auf positiv definite Matrizen  $A$  angewandt worden. Sie eignet sich jedoch ohne weiteres auch für die Matrizen dieser Schwingungsprobleme, wenn mit einer hinreichend starken Verschiebung gemäss Gleichung (10) mit negativem  $z$  begonnen wird, so dass eine positiv definite B-Matrix entsteht.

Bei der Durchführung der Rechnungen wird zunächst ein spezielles Vorprogramm aufgerufen, das die Ermittlung der Elemente der Matrizen  $K$  und  $M^{-1/2}$  des betreffenden Problems aus eingegebenen Daten für die Kraftkonstanten und Massen steuert. Erst danach wird das Eigenwertprogramm ausgelöst, das zu Anfang ein Unterprogramm für die Berechnung von  $A$  aus  $K$  und  $M^{-1/2}$  aufruft und dann erst zur eigentlichen Eigenwertberechnung übergeht. Das Blockschema des wesentlichen Teilstückes des Eigenwertprogrammes ist aus der Arbeit von HEILBRONNER, RUTISHAUSER & GERSON zu ersehen. Unsere Programmierung für die «BULL»-Rechenanlage erfolgte im beweglichen Komma mittels des «BULL»-Programmiersystems AP2 unter Einbau fertiger Unterprogramme für die Matrizenoperationen. Die CHOLESKI-Zerlegung [6], d. h. die Bildung von  $R$  aus  $B$ :

$$r_{ii} = \left( a_{ii} - \sum_{l=1}^{i-1} r_{li}^2 \right)^{1/2}$$

$$r_{ij} = 0 \quad \text{für } j < i$$

$$r_{ij} = \left( a_{ij} - \sum_{l=1}^{i-1} r_{li} r_{lj} \right) / r_{ii} \quad \text{für } j > i$$

musste ausführlich programmiert werden, da geeignete Matrizen-Unterprogramme nicht vorhanden waren. Nach der Berechnung eines jeden Eigenwertes wurde jeweils ein Unterprogramm aufgerufen, das aus diesem die Wurzel zog und anschliessend zur Berechnung der Wellenzahl durch  $2\pi c$  dividierte.

Zur besonderen Veranschaulichung der Methode sei noch kurz auf die Berechnung der Schwingungsfrequenzen des Wassers eingegangen. Für die potentielle Energie gilt dort:

$$2V = f_{OH} (\Delta l_1^2 + \Delta l_2^2) + 2 f_{12} \Delta l_1 \Delta l_2 + f_\delta \delta^2, \tag{6'}$$

Die Achsen der kartesischen Koordinaten werden so orientiert, wie bei WILSON [7] beschrieben:

$$\Delta l_1 = x_1 + c x_3 + s y_3$$

$$\Delta l_2 = x_2 + c x_3 - s y_3 \tag{7'}$$

$$\delta \equiv \Delta\varphi = (y_1 + y_2) / l - 2 s x_3 / l$$

mit  $c \equiv \cos(\varphi/2)$  und  $s \equiv \sin(\varphi/2)$ . Nach Einsetzen von (7') in (6') erhält man bei Anwendung von (8) die Elemente der  $K$ -Matrix. Diese wird gemäss (9) in die  $A$ -Matrix umgeformt, deren Eigenwerte anschliessend berechnet werden. Ausgehend von  $\varphi = 105^\circ$ ,  $f_{\text{OH}} = 7,66 \cdot 10^5$ ,  $f_{12} = -0,097 \cdot 10^5$  und  $f_\delta/l^2 = 0,703 \cdot 10^5$  dyn/cm [8] resultieren die folgenden Wellenzahlen: (0), (0), (0), 1595,5, 3652,8 und 3755,1  $\text{cm}^{-1}$ . Die experimentellen Werte [9], aus denen ja ursprünglich die Kraftkonstanten berechnet worden waren, betragen 1595, 3652 und 3756  $\text{cm}^{-1}$ . (Rechenzeit auf der «BULL»-Maschine 8 Min.) Für  $\text{D}_2\text{O}$  erhält man aus den gleichen Kraftkonstanten 1163,1, 2643,5 und 2751,9  $\text{cm}^{-1}$  im Gegensatz zu den experimentellen Werten [10] 1179, 2666 und 2789  $\text{cm}^{-1}$ . Wegen der Abweichung der Potentialfunktion von der genauen Parabelform (Anharmonizität!) sind hier die Kraftkonstanten nicht unverändert übertragbar.

Für eine theoretische Abschätzung des Lösungsmittel-Isotopeneffektes auf säurekatalytische Reaktionen [11] benötigt man wenigstens einen approximativen Zahlenwert des Zustandssummen-Verhältnisses  $Q_{\text{D}_3\text{O}^+}/Q_{\text{H}_3\text{O}^+}$ . Das Ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  bildet eine Pyramide mit dem O-Atom an der Spitze. Es ist im Kristallgitter und in Lösung existenzfähig. In wässriger Lösung ist es mit 3 weiteren  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekeln über H-Brücken verbunden. Dabei hat die individuelle Partikel eine beschränkte Lebensdauer, da die Protonen leicht ihre Plätze wechseln [12]. Schwingungsfrequenzen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{D}_3\text{O}^+$  sind aus IR.- und RAMAN-Messungen bekannt, wobei leider die in Lösung beobachteten Absorptionsbanden ziemlich breit sind, so dass sich keine allzu genauen Frequenzen angeben lassen.

Hier wird nun der Versuch der Berechnung der Schwingungsfrequenzen von  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{D}_3\text{O}^+$  unternommen, und zwar jeweils von einer der drei folgenden Annahmen ausgehend: a)  $f_{\text{OH}}$  wird als ebenso gross wie in  $\text{H}_2\text{O}$  angesetzt (wie für die Rechnung ohne Wechselwirkungskonstante  $f_{12}$ ), nämlich als  $f_{\text{OH}} = 7,76$  mdyn/Å; b)  $f_{\text{OH}}$  wird als um 10% kleiner als in  $\text{H}_2\text{O}$  angenommen (6,984 mdyn/Å); c)  $f_{\text{OH}} = 6,0$  mdyn/Å gemäss der Abschätzung von GODRY [13]. Zwar ist es fraglich, ob die berechneten Gasphasen-Frequenzen überhaupt zur Abschätzung von Zustandssummen-Verhältnissen in Lösung geeignet sind, dennoch handelt es sich hier um ein gutes Beispiel zur Erprobung der Methode. In allen drei Fällen setzt man für  $f_\delta/l^2 = 0,69$  mdyn/Å, den Wert des Wassers und für den HOH-Valenzwinkel  $c = 107^\circ$ . Für die potentielle Energie gilt:

$$2V = f_{\text{OH}} (\Delta l_1^2 + \Delta l_2^2 + \Delta l_3^2) + f_\delta (\delta_{23}^2 + \delta_{31}^2 + \delta_{12}^2). \quad (6'')$$

Im Modell für  $\text{H}_3\text{O}^+$  erhalten die H-Atome die Nummern 1, 2, 3 und das O-Atom die Nummer 4. Die Achsen der kartesischen Verschiebungskoordinaten werden folgendermassen angelegt:  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  weisen in Richtung der OH-Bindungen und  $x_4$  weist in Richtung der dreizähligen Symmetrieachse (überall positives Vorzeichen bei Verlängerung von 1).  $y_1$ ,  $y_2$  und  $y_3$  liegen in der Ebene von Trigyre und jeweiliger OH-Bindung und weisen nach aussen. Die  $z$ -Koordinaten stehen auf den zugehörigen  $x$  und  $y$  senkrecht. Der Winkel zwischen OH-Bindung und Trigyre wird mit  $\beta$  bezeichnet. Aus der Geometrie des Modells erhält man:

$$\begin{aligned} \Delta l_1 &= x_1 + \cos \beta \cdot x_4 + \sin \beta \cdot y_4 \\ \Delta l_2 &= x_2 + \cos \beta \cdot x_4 + \sin \beta \cdot (-\cos 60^\circ \cdot y_4 + \sin 60^\circ \cdot z_4) \\ \Delta l_3 &= x_3 + \cos \beta \cdot x_4 + \sin \beta \cdot (-\cos 60^\circ \cdot y_4 - \sin 60^\circ \cdot z_4) \end{aligned}$$

Zur Ableitung der Winkeländerungen  $\delta$  ist der Satz für sphärische Dreiecke anzuwenden:

$$\cos c = \cos a \cdot \cos b + \sin a \cdot \sin b \cdot \cos \gamma$$

$a$  und  $b$  bedeuten Winkel zwischen einer OH-Bindung und der  $+x_4$ -Achse.  $\gamma$  ist der Winkel ( $= 120^\circ$ ) zwischen den aus den OH-Bindungen und der Trigyre gebildeten Ebenen. Durch partielle Differentiation dieser Gleichung ergeben sich Ausdrücke für  $\partial c/\partial a$ ,  $\partial c/\partial b$  und  $\partial c/\partial \gamma$ . Man kann dann schreiben:

$$\delta \equiv \Delta c = \frac{\partial c}{\partial a} \Delta a + \frac{\partial c}{\partial b} \Delta b + \frac{\partial c}{\partial \gamma} \Delta \gamma. \quad (13)$$

Gemäss dem Verfahren von WILSON [7] lassen sich  $\Delta a$ ,  $\Delta b$  und  $\Delta \gamma$  wiederum aus dem Modell ableiten. So ergibt sich z. B.:

$$-\Delta a = y_2/l - \sin \beta \cdot x_4/l - (\cos 60^\circ \cdot y_4 - \sin 60^\circ \cdot z_4) \cos \beta/l.$$

Durch Einsetzen der entsprechenden Ausdrücke in Gleichung 13 erhält man schliesslich Gleichungen für  $\delta_{12}$ ,  $\delta_{23}$  und  $\delta_{31}$  in Abhängigkeit von den kartesischen Verschiebungs koordinaten, auf deren explizite Wiedergabe hier verzichtet wird.

Schliesslich kann nun in der üblichen Weise unter Anwendung von Gleichung 8 die  $K$ -Matrix gebildet werden. Diese format man auf der Rechenanlage in die  $A$ -Matrix um und berechnet die Eigenwerte und aus letzteren die Wellenzahlen. Die Rechenzeit im beweglichen Komma auf der Maschine mit Magnettrommel beträgt für die Matrix 12. Ordnung 55–74 Minuten.

*Berechnete Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$*

Partikel	$f_{\text{OH}}$	Wellenzahlen					
	mdyn/Å						
$\text{H}_3\text{O}^+$	7,76	1720,7	1720,7	1256,7	3663,1	3761,7	3761,7
$\text{D}_3\text{O}^+$	7,76	1243,2	1243,2	944,2	2625,6	2762,9	2762,9
$\text{H}_3\text{O}^+$	6,984	1720,5	1720,5	1256,6	3475,2	3569,0	3569,0
$\text{H}_3\text{O}^+$	6,00	1720,3	1720,3	1256,6	3221,3	3308,5	3308,5
$\text{D}_3\text{O}^+$	6,00	1242,2	1242,2	944,0	2309,5	2431,4	2431,4

In der Tabelle sind die eingesetzten Valenzkraftkonstanten und die berechneten Wellenzahlen zusammengestellt. Die erhaltenen Deformationsfrequenzen stimmen gut mit den Lagen der von FALK & GIGUÈRE [14] an wässriger Mineralsäure beobachteten IR.-Absorptionsbanden ( $1200$  und  $1750 \text{ cm}^{-1}$ ) überein. (Dieser Tatsache soll hier allerdings keine allzu hohe Bedeutung beigemessen werden.) Die berechneten Streckfrequenzen sind höher als die an Lösungen beobachteten [14] [15], welche ja unter dem Einfluss der H-Brückenbindungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Die für den Fall c berechnete symmetrische Streckfrequenz  $3221 \text{ cm}^{-1}$  liegt der von TAYLOR & VIDALE [16] am  $\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$ -Kristall gemessenen RAMAN-Frequenz ( $3285 \text{ cm}^{-1}$ ) ziemlich nahe.

Aus den berechneten Frequenzen des Falles c und aus den für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  berechneten Frequenzen erhält man mit Hilfe der Gleichung für die Zustandssummen idealer Gase folgende Resultate:  $Q_{\text{D}_2\text{O}}/Q_{\text{H}_2\text{O}} = 47000$  und  $[\text{H}_3\text{O}^+]^2 [\text{D}_2\text{O}]^3 / [\text{D}_3\text{O}^+]^2 [\text{H}_2\text{O}]^3 = L = 0,8$ . Die besten für wässrige Lösungen gültigen semiempirischen Werte betragen dagegen:  $Q_{\text{D}_2\text{O}}/Q_{\text{H}_2\text{O}} = 16100$  [11] und  $L = 11,0$  [17]. Die Übereinstimmung ist wie zu erwarten schlecht, da die auf die H-Brücken zurückzuführende stärkere Anharmonizität die Nullpunktsenergie-Differenzen in Lösung kleiner macht. Diese Abweichungen heben sich bei Vergleich von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_3\text{O}^+$  nicht heraus, weil offenbar geladene Partikeln stärkere H-Brücken bilden, so dass bei ihnen der Einfluss der Anharmonizität grösser ist.

Der Autor dankt Herrn Professor Dr. W. NEF und Herrn Dr. R. HÜSSER, Institut für Angewandte Mathematik der Universität Bern, für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung der Rechenanlage sowie für einige Hinweise in Zusammenhang mit Programmierungsproblemen. Ebenso

möchte er Herrn Professor Dr. E. HEILBRONNER, ETH Zürich, für einige wertvolle Diskussionen und für die Kontrolle einer Eigenwertberechnung auf einer IBM-Anlage mit Hilfe eines anderen Programmes seinen Dank aussprechen.

#### SUMMARY

For a theoretical estimation of kinetic isotope effects, vibration frequencies of initial and transition states must be known. A simple method is developed for the calculation of vibration frequencies of polyatomic particles with the aid of an electronic digital computer. The problem is formulated in terms of cartesian displacement coordinates. After a few transformations, a symmetrical matrix is obtained whose eigenvalues may readily be calculated by application of a special iterative program. Factoring of the matrix in a preceding step can thus be avoided. The method is applied for the calculation of the vibration frequencies of the ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{D}_3\text{O}^+$  as examples.

Neubrückstr. 92, Bern und Universität Bern

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] L. MELANDER, *Isotope Effects on Reaction Rates*. The Ronald Press Company, New York 1960.
- [2] J. BIGELEISEN & M. WOLFSBERG, *Advances chem. Physics* 7, 15 (1958).
- [3] E. B. WILSON, J. C. DECUS & P. C. CROSS, *Molecular Vibrations*. McGraw-Hill, New York 1955. – F. MATOSI, *Gruppentheorie der Eigenschwingungen von Punktsystemen*, Springer Verlag, Berlin 1961.
- [4] R. ZURMÜHL, *Matrizen*, Springer Verlag, Berlin 1961.
- [5] E. HEILBRONNER, H. RUTISHAUSER & F. GERSON, *Helv.* 42, 2285 (1959).
- [6] Ref. [4], § 6.3, S. 70.
- [7] E. B. WILSON, *J. chem. Physics* 7, 1047 (1939).
- [8] G. HERZBERG, *Infrared and RAMAN Spectra of Polyatomic Molecules*. Van Nostrand Company, New York 1945.
- [9] Ref. [8], S. 281.
- [10] Ref. [8], S. 282.
- [11] A. V. WILLI, *Z. Naturforsch.*, im Druck.
- [12] E. WICKE, M. EIGEN & TH. ACKERMANN, *Z. physikal. Chem. (Frankfurt)* 7, 340 (1954).
- [13] W. GORDY, *J. chem. Physics* 14, 316 (1946).
- [14] M. FALK & P. A. GIGUÈRE, *Canad. J. Chemistry* 35, 1195 (1957).
- [15] W. R. BUSING & D. F. HORNIC, *J. physic. Chemistry* 65, 284 (1961); TH. ACKERMANN, *Z. physikal. Chem. (Frankfurt)* 27, 253 (1961).
- [16] R. C. TAYLOR & G. L. VIDALE, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 5999 (1956).
- [17] E. L. PURLEE, *J. Amer. chem. Soc.* 81, 263 (1959); A. J. KRESGE & A. L. ALLRED, *ibid.* 85, 1541 (1963); V. GOLD, *Proc. chem. Soc.* 1963, 141.