

Konstante der potentiellen Energie und mittlere Schwingungsamplituden in einigen XY_4 -Molekülen und -Ionen tetraedrischer Symmetrie*

Von

J. R. Durig und G. Nagarajan**

Department of Chemistry, University of South Carolina,
Columbia, South Carolina, USA

(Eingegangen am 5. Juni 1967)

Mit Hilfe der gruppentheoretischen Methode von *Wilson* wurden die Konstanten der potentiellen Energie für die Tetramethylverbindungen und -ionen der Elemente der 4. und 5. Gruppe, besonders des C, Si, Ge, Sn, Pb, N, As und Sb, sowie auch der Aluminat- und Zinkat-Ionen unter Verwendung eines Valenzkraftfeldes mit 5 Konstanten berechnet. Auf der Grundlage der von *Cyvin* postulierten Symmetriekoordinaten wurden die Größen der mittleren Amplitudenquadrate und die mittleren Schwingungsamplituden für gebundene und nicht-gebundene Atompaaire bei den Temperaturen 298° K und 500° K berechnet. Der geringfügige Einfluß der Schwingungen der Methyl- und Hydroxylgruppen auf die Gerüstschwingungen wurde vernachlässigt, jedoch die nicht-diagonalen Elemente bei der Lösung der Säkulargleichungen in Betracht gezogen.

Potential Energy Constants and Mean Amplitudes of Vibration in Some XY_4 -Molecules and -Ions with Tetrahedral Symmetry

Potential energy constants have been evaluated by the *Wilson's* group theoretical method for the tetramethyl compounds and ions of the elements of the fourth and fifth groups, namely, C, Si, Ge, Sn, Pb, N, As, and Sb as well as the aluminate and zincate ions employing a five-constant valence force field. On the basis of the symmetry coordinates postulated by *Cyvin*, the mean-square amplitude quantities and mean amplitudes of vibra-

* Diese Arbeit wurde vom US-Army Research Office, Durham, unter der Nummer AROD-31-124-6864 unterstützt.

** Ständige Anschrift: Kalyanapuram, Thanjavur District, Madras State, India.

tion for the bonded and nonbonded atom pairs have also been computed at the temperatures 298° K and 500° K. The effect of the vibrations of methyl and hydroxyl groups on the skeletal modes, being small, has been neglected and the off-diagonal element has been taken into account in solving the secular equations.

Einleitung

Theoretische Untersuchungen der Schwingungen regelmäßiger tetraedrischer XY_4 -Molekülmodelle, wie z. B. die Anwendung verschiedener Kraftfeldarten auf die Berechnung der Kraftkonstanten und Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden von Molekülen und Ionen dieses Typs sind von zahlreichen Autoren veröffentlicht worden. Während Tetramethylionen und -verbindungen der Elemente der 4. und 5. Gruppe Gegenstand umfangreicher spektroskopischer Untersuchungen und zuverlässiger Schwingungszuordnungen waren, sind bisher noch keine theoretischen Untersuchungen der mittleren Schwingungsamplituden oder genaue Berechnungen der Kraftkonstanten von Bindungen ausgeführt worden. Auf der Grundlage einer regelmäßigen tetraedrischen Symmetrie wurden nun in jüngster Zeit für Elemente der 4. und 5. Gruppe sowie für Aluminat- und Zinkat-Ionen solche sehr zuverlässigen Schwingungszuordnungen ausgeführt (s. Tab. 1). Da der Einfluß der Schwingungen der Methyl- und Hydroxylgruppen auf die Gerüstschwingungen signifikant sehr klein ist, wurden in der vorliegenden Arbeit die Gerüstschwingungen derartiger Ionen und Moleküle zur Berechnung der Konstanten der potentiellen Energie nach der gruppentheoretischen Methode von *Wilson* sowie zur Berechnung der mittleren Schwingungsamplituden bei 298° K und 500° K mit Hilfe der *Cyvin*schen Methode unter Verwendung von Symmetriebetrachtungen und Auswahlregeln^{1, 2} herangezogen. Die spektroskopischen Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sollten demnach für eine Abschätzung der Normalschwingungen in anderen, ähnliche Bindungsverhältnisse aufweisenden Molekülen und Ionen, sowie für eine Interpretation der Ergebnisse von Elektronenbeugungsversuchen im gasförmigen Zustand sehr wertvoll sein.

Konstante der potentiellen Energie

Aus Symmetriebetrachtungen und Auswahlregeln³ folgt für Moleküle oder Ionen des Typs XY_4 der Punktgruppe T_d das Vorhandensein von 9 Schwingungsfreiheitsgraden, die aber nur 4 Grundschnwingungen entsprechen. Sie sind, wie folgt, auf die verschiedenen irreduziblen Darstellungen verteilt: — $A_1 + E + 2 F_2$. Die Frequenz ν_1 entspricht einer

¹ E. B. *Wilson*, Jr., J. Chem. Phys. **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).

² S. J. *Cyvin*, Spectrochim. Acta **15**, 828 (1959).

³ G. *Herzberg*, „Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, Van Nostrand, New York 1960.

völlig symmetrischen Valenzschwingung der Schwingungsrasse A_1 ; ν_2 einer Deformationsschwingung der Schwingungsrasse E ; ν_3 und ν_4 entsprechen asymmetrischen Valenz- und Deformationsschwingungen der Schwingungsrasse F_2 . Die Schwingungsrassen A_1 , E und F_2 entsprechen Schwingungen, die nicht bzw. zweifach bzw. dreifach entartet sind. Alle sind *Raman*-aktiv, aber nur F_2 ist *IR*-aktiv. Die Normalschwingungen für Moleküle oder Ionen der hier betrachteten Art sind bereits früher von *Herzberg*³ angegeben worden.

Die bereits an anderer Stelle⁴ angegebene Konstruktion und Orientierung der Symmetriekoordinaten, Ableitung der Matrizen für die potentielle und kinetische Energie und der die Normalschwingungen in Termen der Bindungskraftkonstanten angegebenden Säkulargleichungen wurden auch für die Moleküle und Ionen der hier durchgeführten Untersuchung verwendet. Die Funktion der potentiellen Energie für Moleküle oder Ionen der hier untersuchten Art besteht aus mehr Bindungskraftkonstanten als der Anzahl der zur Verfügung stehenden Grundschiebungen. Da es nicht möglich ist, alle Bindungskraftkonstanten eindeutig auszuwerten, wurden die Valenz—Valenzschwingungs- und Valenz—Deformationsschwingungswechselwirkungskraftkonstanten höherer Ordnung aus Gründen der Einfachheit vernachlässigt. Die hier angewendete Funktion der potentiellen Energie hat folgende Form:

$$2 V = f_r \sum_{i=1} (\Delta r_i)^2 + 2 f_{rr} \sum_{i+j} (\Delta r_i) (\Delta r_j) + f_\theta \sum_{i<j} (r \Delta \theta_{ij})^2 + \\ + 2 f_{\theta\theta} \sum_{i \neq j} (r \theta_{ij}) (r \Delta \theta_{ik}) + 2 f_{r\theta} \sum_{i<j} (\Delta r_i) (r \Delta \theta_{ij})$$

Darin bedeutet r den Abstand der Kerne $X—Y$ in der Gleichgewichts-anordnung, f_r die $X—Y$ -Bindungskraftkonstante, f_{rr} die Kraftkonstante der Valenz—Valenzwechselwirkung, f_θ die Deformationskraftkonstante, $f_{\theta\theta}$ die Kraftkonstante der Deformations—Deformationswechselwirkung, und $f_{r\theta}$ die Kraftkonstante der Valenz—Deformationswechselwirkung. Die Bindungswinkel wurden mit den Gleichgewichtskernabstand multipliziert, um die Größenordnung der sich auf die Winkeldeformation beziehenden Kraftkonstanten der Größenordnung der sich auf die Bindungsstreckung beziehenden anzugleichen.

Zur Aufstellung der Säkulargleichungen dienten die in Tab. 1 angeführten Grundschiebungen der untersuchten Moleküle und Ionen und die von *Wilson*¹ postulierte grundlegende Gleichung $|FG - E| = 0$, die die Normalschwingungen in Termen der Bindungskraftkonstanten angibt und in der F , G und E die potentielle Energie, kinetische Energie und Einheitsmatrix darstellen und λ mit der Normalschwingung ν durch die Beziehung

⁴ *A. G. Meister* und *F. F. Cleveland*, Amer. J. Phys. **14**, 13 (1946); *G. Nagarajan*, Bull. Soc. Chim. Belges **71**, 674 (1962).

$\lambda = 4 \pi^2 c^2 \nu^2$ verknüpft ist; c ist hierbei die Vakuumlichtgeschwindigkeit. Als Werte der Bindungslängen für die Berechnung der Matrizen der kinetischen Energie wurden die von *Sutton*⁵ verwendet. Die symmetrisierten

Tabelle 1. Grundschnwingungen in cm^{-1} einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie

Molekül oder Ion	$\nu_1(\text{A}_1)$	$\nu_2(\text{E})$	$\nu_3(\text{F}_2)$	$\nu_4(\text{F}_2)$	Literatur
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	733	335	925	414	a
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	598	202	696	239	a
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	558	175	602	195	b
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	507	145	530	160	b
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	459	130	478	145	b
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$	752	372	955	455	a
$\text{As}^+(\text{CH}_3)_4$	590	217	651	217	c
$\text{Sb}^+(\text{CH}_3)_4$	535	178	572	178	c
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	615	310	720	310	d
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{--}$	484	285	430	322	e

^a *C. W. Young, J. S. Koehler und D. S. McKinney, J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 1410 (1947).

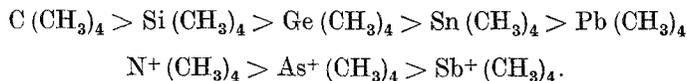
^b *E. R. Lippincott und M. C. Tobin, J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4141 (1953).

^c *W. R. Cullen, G. B. Deacon und J. H. S. Green, Canad. J. Chem.* **43**, 3193 (1965).

^d *E. R. Lippincott, J. A. Psellos und M. C. Tobin, J. Chem. Phys.* **20**, 536 (1952).

^e *J. S. Fordyce und R. L. Baum, J. Chem. Phys.* **43**, 843 (1965).

Kraftkonstanten der Schwingungsrassen A_1 und E wurden direkt ausgewertet, da ihre Säkulargleichungen singularär waren. Hingegen bestand die Schwingungsrasse F_2 aus zwei Gleichungen mit 3 symmetrisierten Kraftkonstanten. Bei Vernachlässigung der nicht-diagonalen Elemente ergaben sich imaginäre Werte, so daß die nicht-diagonalen Elemente also berücksichtigt werden und die Gleichungen in der von *Torkington*⁶ beschriebenen Weise gelöst werden mußten. Die berechneten Werte der symmetrisierten Kraftkonstanten sind in den Tab. 2 und 3 in 10^5 dyn/cm angeführt. Die Werte der Kraftkonstanten f_r , f_{rr} und f_0 bilden folgende Reihe:



⁵ *L. E. Sutton, „Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions“*, Special Publication No. 11, The Chemical Society, London 1958.

⁶ *P. Torkington, J. Chem. Phys.* **17**, 357 (1949); *Proc. Roy. Soc. London* **64 A**, 32 (1951).

Tabelle 2. Symmetrisierte Kraftkonstanten in 10^5 dyn/cm einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie

Molekül oder Ion	Symmetrisierte Kraftkonstante				
	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{44}	F_{34}
$C(CH_3)_4$	4,753	0,331	4,178	0,382	0,676
$Si(CH_3)_4$	3,164	0,120	2,616	0,138	0,125
$Ge(CH_3)_4$	2,755	0,090	2,501	0,126	0,042
$Sn(CH_3)_4$	2,274	0,062	1,992	0,106	— 0,148
$Pb(CH_3)_4$	1,864	0,050	1,746	0,092	— 0,123
$N^+(CH_3)_4$	5,003	0,408	4,504	0,448	0,791
$As^+(CH_3)_4$	3,080	0,139	2,753	0,165	— 0,144
$Sb^+(CH_3)_4$	2,532	0,093	2,284	0,138	— 0,208
$Al(OH)_4^-$	3,788	0,321	3,022	0,251	0,223
$Zn(OH)_4^{--}$	2,346	0,271	2,102	0,249	0,214

Tabelle 3. Bindungskraftkonstanten in 10^5 dyn/cm einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie

Molekül oder Ion	Bindungskraftkonstanten				
	f_r	f_{rr}	f_θ	$f_{\theta\theta}$	$f_{r\theta}$
$C(CH_3)_4$	4,322	0,144	0,382	0,026	0,676
$Si(CH_3)_4$	2,753	0,137	0,138	0,009	0,125
$Ge(CH_3)_4$	2,565	0,064	0,126	0,018	0,042
$Sn(CH_3)_4$	2,063	0,071	0,106	0,022	— 0,148
$Pb(CH_3)_4$	1,776	0,030	0,092	0,021	— 0,123
$N^+(CH_3)_4$	4,629	0,125	0,448	0,020	0,791
$As^+(CH_3)_4$	2,835	0,082	0,165	0,013	— 0,144
$Sb^+(CH_3)_4$	2,346	0,062	0,138	0,023	— 0,208
$Al(OH)_4^-$	3,214	0,192	0,251	— 0,035	0,223
$Zn(OH)_4^{--}$	2,163	0,061	0,249	— 0,011	0,214

Dies zeigt, daß der Ersatz des Zentralatoms durch ein Atom höheren Atomgewichts in dem hier betrachteten Molekül oder Ion zu einer Abnahme der Frequenz der Grundschiwingung (s. Tab. 1) und demzufolge zu einer Abnahme der Kraftkonstanten führt. Da spektroskopische Daten für die Tetramethylien der Elemente, besonders aber Phosphor und Wismut, nicht verfügbar sind, konnten derartige Berechnungen, die die Angaben über die Elemente der 5. Gruppe vervollständigt hätten, nicht ausgeführt werden. Die Werte aller Kraftkonstanten des Aluminat-Ions sind größer als die des Zinkat-Ions. Im allgemeinen lassen sich keine Regelmäßigkeiten der Zu- oder Abnahme der Werte der Valenz—Valenzschwingungs- und Valenz—Deformationsschwingungswechselwirkungskraftkonstanten feststellen. Obwohl die meisten der soeben genannten Wechselwirkungskonstanten nur kleine Werte annehmen, erweisen sie sich

als außerordentlich wichtige und für die Lösung der Säkulargleichungen entscheidende Faktoren. In allen untersuchten Molekülen und Ionen waren die Werte der Valenz—Deformationschwingungswechselwirkungskraftkonstante beträchtlich größer als die der Deformations—Deformationsschwingungswechselwirkungskraftkonstante. Innerhalb einer gegebenen Reihe sind die Werte der Kraftkonstanten eines Tetramethylions eines Elements der 5. Gruppe im allgemeinen größer als die einer Tetramethylverbindung eines Elements der 4. Gruppe, was auf eine Änderung der positiven Ladung des Zentralatoms zurückführbar ist. Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung sollten daher für eine Abschätzung der Normalschwingungen anderer verwandter Ionen und Moleküle mit ungefähre gleichen Kernabständen wertvoll sein.

Tabelle 4a. Symmetrisierte Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie in Å

Molekül oder Ion	Element	Mittlere Amplitudenquadrat-Matrix	
		$T = 298^\circ \text{ K}$	$T = 500^\circ \text{ K}$
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	Σ_{11}	0,0016228	0,0019586
	Σ_{22}	0,0150114	0,0225237
	Σ_{33}	0,0019434	0,0023863
	Σ_{44}	0,0226882	0,0292944
	Σ_{34}	— 0,0012946	— 0,0010248
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	Σ_{11}	0,0021000	0,0026956
	Σ_{22}	0,0366989	0,0590822
	Σ_{33}	0,0023548	0,0030243
	Σ_{44}	0,0396895	0,0623427
	Σ_{34}	— 0,0014264	— 0,0011634
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	Σ_{11}	0,0023076	0,0030291
	Σ_{22}	0,0484736	0,0785606
	Σ_{33}	0,0026798	0,0034303
	Σ_{44}	0,0382906	0,0597997
	Σ_{34}	— 0,0016295	— 0,0003812

Mittlere Schwingungsamplituden

Eine Methode zur Ermittlung der mittleren Schwingungsamplituden, der generalisierten Größen der mittleren Amplitudenquadrate (mittlere parallele Amplitudenquadrate, mittlere senkrechte Amplitudenquadrate, mittlere innere Produkte), der Verkürzung („shrinkage“) der Kernabstände und der mittleren Schwingungsamplituden für die gebundenen und nichtgebundenen Atompaare eines Moleküls oder Ions der vorliegenden Untersuchung ist von *Cyvin*⁷ entwickelt und von verschiedenen

⁷ *S. J. Cyvin*, *J. Mol. Spectroscopy* **5**, 38 (1960); **6**, 333, 337 (1961); *Acta Polytechn. Scand. Ph. Nr. 6* (279/1960).

Tabelle 4b. Symmetrisierte Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie in Å

Molekül oder Ion	Element	Mittlere Amplitudenquadrat-Matrix	
		$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	Σ_{11}	0,0026366	0,0035531
	Σ_{22}	0,0690362	0,1122009
	Σ_{33}	0,0029199	0,0038603
	Σ_{44}	0,0495012	0,0803495
	Σ_{34}	— 0,0019597	— 0,0011314
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	Σ_{11}	0,0030412	0,0042279
	Σ_{22}	0,0862123	0,1379577
	Σ_{33}	0,0033816	0,0045082
	Σ_{44}	0,0525982	0,0862525
	Σ_{34}	0,0026898	0,0031474
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$	Σ_{11}	0,0015746	0,0018816
	Σ_{22}	0,0126367	0,0183603
	Σ_{33}	0,0017439	0,0021225
	Σ_{44}	0,0189642	0,0250837
	Σ_{34}	— 0,0016485	— 0,0014216

Tabelle 4c. Symmetrisierte Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie in Å

Molekül oder Ion	Element	Mittlere Amplitudenquadrat-Matrix	
		$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
$\text{As}^+(\text{CH}_3)_4$	Σ_{11}	0,0025394	0,0027527
	Σ_{22}	0,0324831	0,0516481
	Σ_{33}	0,0024412	0,0029908
	Σ_{44}	0,0300896	0,0487213
	Σ_{34}	0,0002264	— 0,0004117
$\text{Sb}^+(\text{CH}_3)_4$	Σ_{11}	0,0024420	0,0032430
	Σ_{22}	0,0466715	0,0743882
	Σ_{33}	0,0026015	0,0034304
	Σ_{44}	0,0399987	0,0628813
	Σ_{34}	— 0,0007018	0,0006205
$\text{Al}(\text{OH})_4^-$	Σ_{11}	0,0017883	0,0022821
	Σ_{22}	0,0151059	0,0227414
	Σ_{33}	0,0026911	0,0033008
	Σ_{44}	0,0214508	0,0300114
	Σ_{34}	— 0,0024016	— 0,0021215
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{--}$	Σ_{11}	0,0024852	0,0033894
	Σ_{22}	0,0174528	0,0268652
	Σ_{33}	0,0039504	0,0056796
	Σ_{44}	0,0155812	0,0235509
	Σ_{34}	— 0,0021223	— 0,0034112

Tabelle 5a. Mittlere Amplitudenquadrat-Größen einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie in Å^2

Größe	$C(CH_3)_4$		$Si(CH_3)_4$	
	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
σ_r	0,0018633	0,0022795	0,0022911	0,0029421
σ_{rr}	— 0,0000802	— 0,0001070	— 0,0000637	— 0,0000822
σ_θ	0,0163479	0,0221551	0,0320778	0,0508655
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0025019	— 0,0037540	— 0,0061165	— 0,0098471
$\sigma_{\theta\theta'}$	— 0,0063403	— 0,0071393	— 0,0076118	— 0,0114773
$\sigma_{r\theta}$	— 0,0004577	— 0,0003623	— 0,0005043	— 0,0004113
$\sigma_{r\theta'}$	0,0004577	0,0003623	0,0005043	0,0004113
σ_d	0,0069637	0,0095984	0,0127115	0,0199928
σ_{dd}	0,0002479	0,0000544	— 0,0006388	— 0,0014853
$\sigma_{dd'}$	— 0,0014641	— 0,0019817	— 0,0017562	— 0,0032693
σ_{rd}	0,0011916	0,0015646	0,0015275	0,0020977
$\sigma_{rd'}$	0,0001334	0,0000346	0,0001871	0,0001033

Tabelle 5b. Mittlere Amplitudenquadrat-Größe einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie in Å^2

Größe	$Ge(CH_3)_4$		$Sn(CH_3)_4$	
	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
σ_r	0,0025868	0,0033300	0,0028491	0,0037835
σ_{rr}	— 0,0000931	— 0,0001003	— 0,0015308	— 0,0020070
σ_θ	0,0353032	0,0560868	0,0477626	0,0775751
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0080789	— 0,0130934	— 0,0115060	— 0,0187002
$\sigma_{\theta\theta'}$	— 0,0029874	— 0,0037130	— 0,0017386	— 0,0027745
$\sigma_{r\theta}$	— 0,0005761	— 0,0001348	— 0,0006929	— 0,0004000
$\sigma_{r\theta'}$	0,0005761	0,0001348	0,0006929	0,0004000
σ_d	0,0140063	0,0227477	0,0183187	0,0300464
σ_{dd}	— 0,0011546	— 0,0023451	— 0,0020776	— 0,0038647
$\sigma_{dd'}$	— 0,0001576	— 0,0012510	0,0005381	— 0,0002417
σ_{rd}	0,0017035	0,0025592	0,0018684	0,0027956
$\sigma_{rd'}$	0,0001807	— 0,0000860	0,0002844	0,0001055

Autoren⁸ auf zahlreiche andere Ionen und Moleküle angewendet worden. Die genannte Methode wurde auch hier angewendet. Für in Einzelheiten

⁸ E. Meisingeth und S. J. Cyvin, J. Mol. Spectroscopy **8**, 464 (1962); S. J. Cyvin, Tidskr. Kjemi, Bergvesen, Metallurgi **22**, 73 (1962); S. J. Cyvin, J. Brunvoll, B. N. Cyvin und E. Meisingeth, Bull. Soc. Chim. Belges **73**, 5 (1964); G. Nagarajan, Bull. Soc. Chim. Belges **71**, 347, 361 (1962); **72**, 647, 657 (1963); **73**, 768 (1964); G. Nagarajan, Acta Phys. Austr. **18**, 23 (1964); Indian J. Pure Appl. Phys. **2**, 17, 145, 205 (1964); Acta Phys. Polon. **28**, 875 (1965); Czech. J. Phys. **16 B**, 157 (1966); A. Müller und G. Nagarajan, Z. Naturforsch. **21 b**, 508 (1966); G. Nagarajan und A. Müller, Z. anorg. allgem. Chem. **349**, 82 (1967).

gehende theoretische Betrachtungen und Berechnungen darf auf die früheren Arbeiten^{7, 8} verwiesen werden.

Die die Normalschwingungen in Termen der mittleren Amplitudenquadrate σ wiedergebenden Säkulargleichungen wurden für die Temperaturen 298° K und 500° K aufgestellt mit Hilfe der symmetrisierten Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate Σ , der Matrizen der kinetischen Energie G , der Grundschwingungen der Tab. 1 in cm^{-1} , sowie der aus der Literatur⁵ entnommenen genauen oder angenäherten Kernabstände. Die Lösung der Säkulargleichungen wurden in ähnlicher Weise durchgeführt wie bei der Ermittlung der symmetrisierten Kraftkonstanten. Die berechneten Werte der symmetrisierten Matrizen der mittleren Ampli-

Tabelle 5c. Mittlere Amplitudenquadrat-Größen einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie in Å^2

Größe	$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$		$\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$	
	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
σ_r	0,0032965	0,0044381	0,0017016	0,0020623
σ_{rr}	— 0,0000851	— 0,0000701	— 0,0000423	— 0,0000602
σ_θ	0,0550365	0,0891122	0,0136943	0,0186620
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0143687	— 0,0229930	— 0,0021061	— 0,0030601
$\sigma_{\theta\theta'}$	0,0024383	0,0028596	— 0,0052699	— 0,0064218
$\sigma_{r\theta}$	0,0009510	0,0011128	— 0,0005828	— 0,0002026
$\sigma_{r\theta'}$	— 0,0009510	— 0,0011128	0,0005828	0,0002026
σ_d	0,0244206	0,0376264	0,0056781	0,0079423
σ_{dd}	— 0,0027621	— 0,0048457	0,0003477	0,0002344
$\sigma_{dd'}$	— 0,0012074	— 0,0013319	— 0,0007705	— 0,0013535
σ_{rd}	0,0031712	0,0042089	0,0010183	0,0013445
$\sigma_{rd'}$	— 0,0006880	— 0,0007161	0,0002674	0,0001918

Tabelle 5d. Mittlere Amplitudenquadrat-Größen einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie in Å^2

Größe	$\text{As}^+(\text{CH}_3)_4$		$\text{Sb}^+(\text{CH}_3)_4$	
	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$	$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
σ_r	0,0024658	0,0029313	0,0025616	0,0033836
σ_{rr}	0,0000246	— 0,0000595	— 0,0000399	— 0,0000469
σ_θ	0,0258725	0,0415767	0,0355566	0,0562368
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0054139	— 0,0086080	— 0,0077786	— 0,0123981
$\sigma_{\theta\theta'}$	— 0,0042171	— 0,0071447	— 0,0044422	— 0,0066446
$\sigma_{r\theta}$	0,0000800	— 0,0001456	— 0,0002481	0,0002194
$\sigma_{r\theta'}$	— 0,0000800	0,0001456	0,0002481	— 0,0002194
σ_d	0,0120955	0,0174134	0,0147467	0,0236082
σ_{rd}	— 0,0001117	— 0,0010342	— 0,0009649	— 0,0019707
$\sigma_{dd'}$	— 0,0014912	— 0,0022658	— 0,0011192	— 0,0027535
σ_{rd}	0,0020795	0,0022607	0,0019117	0,0028511
$\sigma_{rd'}$	— 0,0000061	— 0,0000131	0,0000781	— 0,0002032

Tabelle 5e. Mittlere Amplitudenquadrat-Größen einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen tetraedrischer Symmetrie in Å^2

Größe	Al(OH)_4^-		Zn(OH)_4^{--}	
	$T = 298^\circ \text{ K}$	$T = 500^\circ \text{ K}$	$T = 298^\circ \text{ K}$	$T = 500^\circ \text{ K}$
σ_r	0,0024654	0,0030461	0,0035841	0,0051071
σ_{rr}	— 0,0002260	— 0,0002547	— 0,0003663	— 0,0005726
σ_θ	0,0157607	0,0225862	0,0136082	0,0207306
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0025177	— 0,0037902	— 0,0029088	— 0,0044775
$\sigma_{\theta\theta'}$	— 0,0056901	— 0,0074252	— 0,0019730	— 0,0028204
$\sigma_{r\theta}$	— 0,0008491	— 0,0007501	— 0,0007503	— 0,0012060
$\sigma_{r\theta'}$	0,0008491	0,0007501	0,0007503	0,0012060
σ_d	0,0066388	0,0098363	0,0074116	0,0106821
σ_{dd}	0,0003530	0,0002580	0,0006872	0,0007671
$\sigma_{dd'}$	— 0,0008975	— 0,0017399	— 0,0002196	— 0,0001928
σ_{rd}	0,0013385	0,0018461	0,0021941	0,0030061
$\sigma_{rd'}$	0,0001217	0,0000172	— 0,0001649	— 0,0002387

tudenquadrate, nämlich Σ_{11} , Σ_{22} , Σ_{33} , Σ_{44} und Σ_{34} werden in den Tab. 4a, 4 b und 4 c in Å -Einheiten für die Temperaturen 298° K und 500° K für alle untersuchten Moleküle und Ionen angegeben. Ausgehend von diesen berechneten Werten der symmetrisierten Matrizen Σ der mittleren Amplitudenquadrate wurden die Größen σ der mittleren Amplitudenquadrate berechnet; sie sind in Å -Einheiten in den Tab. 5a—5e für die Temperaturen 298° K und 500° K angegeben. Darin bedeuten: σ_r das mittlere Amplitudenquadrat des gebundenen Atompaars $X—Y$, σ_d die entsprechende Größe für das nichtgebundene Atompaar $X\dots Y$, σ_θ die der Deformationsschwingung $Y-\widehat{X}-Y$ entsprechende Größe und σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$, $\sigma_{\theta\theta'}$, $\sigma_{r\theta}$, $\sigma_{r\theta'}$, σ_{dd} , $\sigma_{dd'}$, σ_{rd} und $\sigma_{rd'}$ die entsprechenden Wechselwirkungsgrößen. Eine genaue Beschreibung dieser Größen findet sich in den bereits zitierten früheren Arbeiten⁷. Die zugehörigen berechneten Werte der mittleren Schwingungsamplituden der gebundenen und nichtgebundenen Atompaare in Å sind in Tab. 6 für die Temperaturen 298° und 500° K für alle untersuchten Moleküle und Ionen angeführt. Entsprechende, hier anzuführende experimentelle Werte aus Elektronenbeugungsversuchen gibt es nicht.

Im allgemeinen ist das vom nichtgebundene Atompaar abhängige mittlere Amplitudenquadrat größer als das vom gebundenen Atompaar abhängige. Die auf Deformation zurückzuführende Größe ist sehr viel größer als die der gebundenen und nichtgebundenen Atompaare und auch der entsprechenden Wechselwirkungsgrößen. Diese Verhältnisse kehren sich im Falle der hier betrachteten Moleküle und Ionen um: die Größen für die Wechselwirkung zwischen gebundenen Atompaaren und zwischen gebundenen und nichtgebundenen Atompaaren sind im allgemeinen

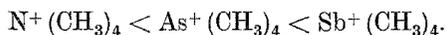
Tabelle 6. Mittlere Schwingungsamplituden einiger XY_4 -Moleküle und -Ionen in Å

Molekül oder Ion	Abstand	Mittlere Schwingungsamplitude	
		$T = 298^\circ \text{ K}$	$T = 500^\circ \text{ K}$
$\text{C}(\text{CH}_3)_4$	C—C	0,0432	0,0478
	C...C	0,0835	0,0980
$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	Si—C	0,0479	0,0542
	C...C	0,1128	0,1414
$\text{Ge}(\text{CH}_3)_4$	Ge—C	0,0509	0,0577
	C...C	0,1183	0,1508
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$	Sn—C	0,0534	0,0615
	C...C	0,1353	0,1733
$\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$	Pb—C	0,0601	0,0666
	C...C	0,1563	0,1940
$\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$	N—C	0,0413	0,0454
	C...C	0,0754	0,0891
$\text{As}^+(\text{CH}_3)_4$	As—C	0,0497	0,0541
	C...C	0,1100	0,1319
$\text{Sb}^+(\text{CH}_3)_4$	Sb—C	0,0506	0,0582
	C...C	0,1214	0,1537
$\text{Al}(\text{OH})_2^-$	Al—O	0,0497	0,0552
	O...O	0,0815	0,0992
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{--}$	Zn—O	0,0599	0,0715
	O...O	0,0861	0,1034

kleiner als die der Deformationen—Deformationsschwingungswechselwirkung. Die Größen der Wechselwirkung zwischen gebundenen Atompaaren und Deformation, nämlich σ_{r_0} und $\sigma_{r_0'}$, sind infolge der Symmetrie des molekularen oder ionischen Systems gleich groß, aber von entgegengesetztem Vorzeichen. Die Kernabstände derartiger Moleküle und Ionen sind weder experimentell noch theoretisch sehr genau bestimmt worden. Da der Einfachheit halber in der vorliegenden Untersuchung auch die Schwingungen der Methyl- und Hydroxylgruppen vernachlässigt worden sind, wurden Berechnungen der generalisierten mittleren Amplitudenquadrate (mittlere parallele Amplitude, mittlere senkrechte Amplitude, mittlere innere Produkte) zur Ermittlung der Verkürzung der Kernabstände nicht durchgeführt.

Die Ordnungszahlen der Zentralatome nehmen jeweils um eine Einheit zu, während die der „peripheren“ Atome (der Methyl- oder Hydroxylgruppen) unverändert bleiben, wie z. B. beim neutralen Tetramethylgermanium oder dem einfach positiv geladenen Tetramethylarsen. Beim Übergang zwischen diesen beiden Species nehmen alle vier Grundschnin-

gungen zu. Die für die mittleren Schwingungsamplituden der gebundenen und nichtgebundenen Atompaare erhaltenen Werte nehmen vom neutralen Tetramethylgermanium zum einfach positiv geladenen Tetramethylarsen ab. Die gleiche Beobachtung wird in anderen Reihen gemacht (vgl. Tab. 6). Dies zeigt, daß die mittlere Schwingungsamplitude in erhöhtem Maße von einer Änderung der Elektronennegativität des Zentralatoms abhängt. Die Werte der mittleren Schwingungsamplituden nehmen jedoch sowohl für gebundene wie auch nichtgebundene Atompaare der Elemente der 4. und 5. Gruppe mit zunehmendem Atomgewicht zu:



Daraus geht hervor, daß der Ersatz des Zentralatoms durch ein anderes mit höherem Atomgewicht eine Abnahme der Grundschwingungsfrequenzen (s. Tab. 1) und eine Zunahme der mittleren Schwingungsamplituden (s. Tab. 6) verursacht, was im Gegensatz zu den in Tab. 3 für alle untersuchten Moleküle und Ionen angegebenen entsprechenden Kraftkonstanten steht. Experimentelle Befunde aus Elektronenbeugungsversuchen, die einen Vergleich mit der hier ausgeführten spektroskopischen Untersuchung gestatten würden, gibt es für die genannten Moleküle und Ionen nicht. Die Werte der vorliegenden Untersuchung sollten jedoch für eine Interpretation der Ergebnisse künftiger Elektronenbeugungsversuche sehr wertvoll sein.