

Konstante der potentiellen Energie und mittlere Schwingungsamplituden einiger quadratischer ebener Komplexe des Palladiums, Platins und Goldes*

Von

J. R. Durig und G. Nagarajan**

Aus dem Department of Chemistry, University of South Carolina,
Columbia (S.C.), 29208, USA

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 22. März 1968)

Es wird eine kurze Beschreibung der Schwingungs- und Strukturanalyse einiger Komplexe des Palladiums, Platins und Goldes, wie z. B. PdCl_4^{2-} , PdBr_4^{2-} , PtCl_4^{2-} , PtBr_4^{2-} , AuCl_4^- , AuBr_4^- und AuJ_4^- gegeben. Diese besitzen eine quadratische, ebene und symmetrische Struktur der Symmetriepunktgruppe D_{4h} . Mit Hilfe gruppentheoretischer Betrachtungen wurden unter Verwendung der Ergebnisse neuerer Untersuchungen über die betreffenden Schwingungen und eines Valenzkraftfeldes mit 7 Konstanten die Konstanten der potentiellen Energie abgeschätzt. Für die Temperaturen 298° K und 500° K wurden die mittleren Amplitudenquadrat-Größen und die mittleren Schwingungsamplituden berechnet. Die Ergebnisse werden vom Gesichtspunkt der chemischen Bedeutung der charakteristischen Bindungen dieser Ionen aus besprochen.

Potential Energy Constants and Mean Amplitudes of Vibration in Some Square Planar Complexes of Palladium, Platinum, and Gold

A brief description of the vibrational and structural analysis of some complexes of palladium, platinum, and gold such as

* Diese Arbeit wurde von der National Aeronautics and Space Administration unter der Nummer NGR-41-022-003 gefördert.

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

PdCl_4^{2-} , PdBr_4^{2-} , PtCl_4^{2-} , PtBr_4^{2-} , AuCl_4^- , AuBr_4^- and AuI_4^- possessing a square planar symmetrical structure with the symmetry point group D_{4h} has been made. On the basis of group theoretical considerations, potential energy constants have been evaluated with the help of recent vibrational data by employing a modified seven-constant valence force field. Mean-square amplitude quantities and mean amplitudes of vibration for both bonded and nonbonded atom pairs have also been computed at the temperatures 298°K and 500°K . The results have been discussed on the chemical significance of the characteristic bonds of these ions.

Einleitung

XY_4 -Moleküle hoher Symmetrie können ganz allgemein in vier Arten eingeteilt werden: regelmäßige Tetraeder der Symmetriepunktgruppe T_d , tetragonale Pyramiden der Punktgruppe C_{4v} , eine geringfügig verzerrte tetraedrische Konfiguration der Punktgruppe D_{2h} , und ein tetragonal, quadratisch und eben gebautes Molekül der Punktgruppe D_{4h} . Von den Schwingungsspektren dieser Moleküle sind die der ersten Gruppe mit sp^3 -Hybridisierung am besten und ausführlichsten untersucht.

Die Moleküle der zweiten Gruppe besitzen infolge einer d^4 -Konfiguration 4 tetragonale, eine Pyramide ergebende Bindungen; Moleküle dieses Baues sind noch nicht aufgefunden worden, doch sei bezüglich der Symmetrie auf das Borgerüst des stabilen Pentaborans hingewiesen. Die ebenfalls noch unbekannt Moleküle der dritten genannten Art besitzen Bindungen aus den d -Orbitalen des Atoms X und geeigneten Orbitalen von Y , und sind infolge Streckung oder Zusammendrücken entlang einer Achse leicht deformiert.

Bei der vierten Molekülarart weisen vier in einer Ebene liegende, dsp^2 -hybridisierte Bindungen in die Ecken eines Quadrats; derartige Konfigurationen sind bei den XY_4 -Verbindungen der Koordinationszahl 4 des Ni^{++} , Pd^{++} , Pt^{++} , Cu^{++} , Ag^{++} und Au^{++} und anderer Elemente wohl bekannt. Im Falle des JCl_4^- -Ions entsteht aus der oktaedrischen Symmetrie unter d^2sp^3 -Hybridisierung und Beteiligung der inneren d -Orbitale eine identische Struktur, wobei die Spitzen des Oktaeders durch zwei einsame Elektronenpaare besetzt werden. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen der anionischen Halogenidkomplexe, wie z. B. des NiF_4^- , durch *Baltz* und *Plieth*¹, des PdCl_4^{2-} durch *Theilacker*², des PtCl_4^{2-} durch *Dickinson*³, des AuCl_4^- durch *Elliot* und *Pauling*⁴, des AuBr_4^- durch *Cox*

¹ *D. Baltz* und *K. Plieth*, Z. Elektrochem. **59**, 545 (1955).

² *W. Theilacker*, Z. anorg. allgem. Chem. **232**, 161 (1937).

³ *R. G. Dickinson*, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 774 (1922).

⁴ *N. Elliot* und *L. Pauling*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 1846 (1938).

und Webster⁵, und schließlich des JCl_4^- durch Mooney⁶ bestätigen die quadratische, ebene Struktur dieser Ionen.

Stammreich und Forneris⁷ haben Grundschriftungsfrequenzen auf Grund von Ramanspektren zugeordnet und Kraftkonstanten mit Hilfe eines einfachen Valenzkraftfeldes für JCl_4^- , AuCl_4^- , AuBr_4^- und PtCl_4^{2-} berechnet. Adams und Gibbie⁸ haben eine Zuordnung der Grundschriftungsfrequenzen der Schwingungsrasen E_u und A_u der Ionen PtCl_4^{2-} , und AuBr_4^- nach Untersuchungen im fernen Infrarot vorgenommen. Sabatini, Sacconi und Schettino⁹ führten ebenfalls Zuordnungen der Grundschriftungsfrequenzen der Schwingungsrasen E_u und A_{2u} des PtCl_4^{2-} und AuCl_4^- , der Schwingungsrasse E_u des AuBr_4^- auf Grund von Untersuchungen im fernen Infrarot aus und schätzten die Kraftkonstanten mit Hilfe eines allgemeinen Valenzkraftfeldes und eines Urey—Bradley-Kraftfeldes ab. Hendra¹⁰ befaßte sich mit den Raman-Spektren und nahm Zuordnungen der Grundschriftungsfrequenzen der Ionen PdCl_4^{2-} , PdBr_4^{2-} , PtCl_4^{2-} , PtBr_4^{2-} , AuBr_4^- und AuJ_4^- vor. In den letzten Jahren sind die Spektren im fernen Infrarot neuerlich von einer Anzahl Autoren^{11–13} untersucht und Zuordnungen der Grundschriftungsfrequenzen vorgenommen worden; diese und die Ergebnisse neuerer ramanspektroskopischer Untersuchungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Mit ihrer Hilfe wird in der vorliegenden Arbeit versucht, die Konstanten der potentiellen Energie mittels der gruppentheoretischen Methode von Wilson¹⁴ unter Verwendung eines Valenzkraftfeldes mit 7 Konstanten abzuschätzen und die mittleren Schwingungsamplituden unter Zuhilfenahme der Cyvinschen Symmetriebetrachtungen¹⁵ für die Temperaturen 298° K und 500° K zu berechnen. Die Ergebnisse sollten für die Abschätzung der Normalschriftungsfrequenzen anderer, verwandter Komplexe mit ähnlichen chemischen Bindungen und für die Interpretation zukünftiger Elektronenbeugungsversuche außerordentlich wertvoll sein.

⁵ E. G. Cox und K. C. Webster, J. Chem. Soc. **1936**, 1635.

⁶ R. L. C. Mooney, Z. Kristallogr. **98**, 377 (1938).

⁷ H. Stammreich und R. Forneris, Spectrochim. Acta **16**, 363 (1960).

⁸ D. M. Adams und H. A. Gebbie, Spectrochim. Acta **19**, 925 (1963).

⁹ A. Sabatini, L. Sacconi und V. Schettino, Inorg. Chem. **3**, 1775 (1964).

¹⁰ The fundamental frequencies from Raman spectra were assigned and supplied by Prof. Dr. P. J. Hendra, Department of Chemistry, University of Southampton, Southampton, Hants and his generous help is gratefully acknowledged.

¹¹ C. H. Perry, D. P. Athans, E. F. Young, J. R. Durig und B. R. Mitchell, Spectrochim. Acta **23 A**, 1137 (1967).

¹² J. H. Fertel und C. H. Perry, J. Physic. Chem. Solids **26**, 1773 (1965).

¹³ D. P. Athans, Mass. Inst. of Technology, B. S. Thesis, June (1965).

¹⁴ E. B. Wilson, Jr., J. Chem. Physics **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).

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

Konstante der potentiellen Energie

Die Normalschwingungen eines Moleküls oder Ions der hier untersuchten Art sind schon von *Duncan* und *Murray*¹⁶ unter Benützung der mechanischen Modelle von *Andrews* und *Murray*¹⁷, *Pistorius*¹⁸, und *Claassen*, *Chernick* und *Malm*¹⁹ angegeben worden. Diesbezügliche Symmetriebetrachtungen zeigen²⁰, daß die hier untersuchten Moleküle und Ionen über neun Freiheitsgrade der Schwingung verfügen, die nur sieben Grundschiebungsfrequenzen entsprechen und auf die verschiedenen irreduziblen Darstellungen wie folgt verteilt sind: $A_{1g}(R, p) + A_{2u}(I, \perp) + B_{1g}(R, dp) + B_{1u}(\text{inaktiv}) + B_{2g}(R, dp) + 2 E_u(I, \parallel)$. Darin bedeuten: R, I, p, dp, \parallel und \perp ramanaktiv, infrarotaktiv, polarisiert, unpolarisiert, parallel bzw. senkrecht zur Schwingungsebene. Die geraden Schwingungsrassen sind nur ramanaktiv und symmetrisch in bezug auf das Symmetriezentrum, die ungeraden hingegen sind infrarotaktiv und asymmetrisch in bezug auf das Symmetriezentrum. Die der Schwingungsrasse B_{1u} entsprechende Schwingung ist sowohl raman- wie infrarotinaktiv. Den Schwingungsrassen A_{2u} und B_{1u} entsprechen out-of-plane-Schwingungen, alle anderen sind eben. Die Schwingungen der Rassen A_{1g} und B_{2g} und eine der E_u sind hauptsächlich Valenzschwingungen, alle anderen Deformationsschwingungen.

Die Aufstellung und Orientierung der Symmetriekoordinaten, die Ableitung der Matrizen der potentiellen und kinetischen Energie und die die Normalschwingungsfrequenzen in Termen der Valenzkraftkonstanten gebenden Säkulargleichungen für ein Molekül oder Ion der hier betrachteten Art erfolgte nach den Angaben von *Pistorius*¹⁸ und *Nagarajan*²¹. Im allgemeinsten Ausdruck für die harmonische potentielle Energie eines Moleküls der hier durchgeführten Untersuchung ist die Anzahl der Bindungskraftkonstanten größer als die der zur Verfügung stehenden Grundschiebungsfrequenzen. Da eine eindeutige Abschätzung aller Bindungskraftkonstanten nicht möglich ist, wurden die Wechselwirkungskonstanten höherer Ordnung zwischen Deformations- und Deformationsschwingungen und zwischen Valenz- und Deformationsschwingungen aus Gründen der Einfachheit vernachlässigt; die angewandte Funktion der potentiellen Energie hat folgendes Aussehen:

¹⁶ *A. B. F. Duncan* und *J. W. Murray*, *J. Chem. Physics* **2**, 636 (1934).

¹⁷ *D. H. Andrews* und *J. W. Murray*, *J. Chem. Physics* **2**, 634 (1934).

¹⁸ *C. W. F. T. Pistorius*, *Mol. Physics* **1**, 295 (1958).

¹⁹ *H. H. Claassen*, *C. L. Chernick* und *J. G. Malm*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1927 (1963).

²⁰ *G. Herzberg*, „Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules“, New York (1960).

²¹ *G. Nagarajan*, *J. Mol. Spectroscopy* **12**, 198 (1964).

$$\begin{aligned}
 2V = & f_r (r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_4^2) + 2f_{rr} (r_1 r_2 + r_1 r_4 + r_2 r_3 + r_3 r_4) \\
 & + 2f_{rr'} (r_1 r_3 + r_2 r_4) + f_\theta R^2 (\theta_{12}^2 + \theta_{14}^2 + \theta_{23}^2 + \theta_{34}^2) \\
 & + 2f_{\theta\theta} R^2 (\theta_{12} \theta_{14} + \theta_{12} \theta_{23} + \theta_{23} \theta_{34} + \theta_{14} \theta_{34}) \\
 & + 2f_{r\theta} R r_1 (\theta_{12} + \theta_{14}) + r_2 (\theta_{12} + \theta_{23}) + r_3 (\theta_{23} + \theta_{34}) \\
 & + r_4 (\theta_{14} + \theta_{34}) + f_\Phi R^2 (\phi_{13}^2 + \phi_{24}^2)
 \end{aligned}$$

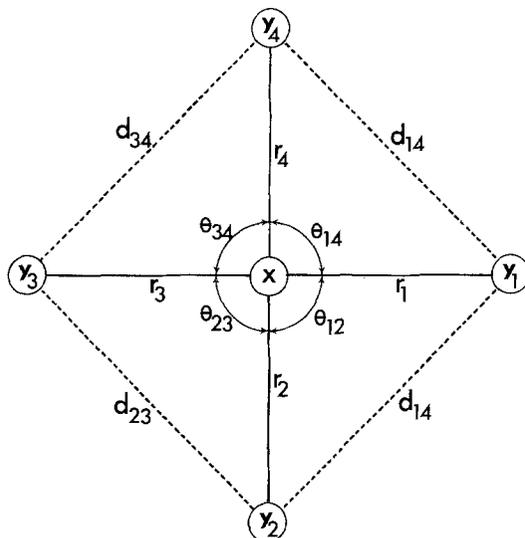


Abb. 1. Geometrische Darstellung der inneren Koordinaten eines quadratischen ebenen symmetrischen Modells eines XY_4 -Moleküls. Die Symbole geben die Abweichungen von den Werten der Gleichgewichtskonfiguration an. Die Koordinaten θ_{13} und θ_{24} der out-of-plane-Deformationschwingung sind in die Abbildung nicht eingetragen

Darin bedeuten: R den Abstand $X-Y$ der Gleichgewichtskonfiguration, f_r die $X-Y$ -Valenzschwingungskraftkonstante, f_{rr} die Kraftkonstante der Valenz-Valenzschwingungswechselwirkung der benachbarten Bindungen, $f_{rr'}$ die der gegenüberliegenden Bindungen, f_θ die in-plane-Deformationschwingungskraftkonstante, $f_{\theta\theta}$ die Kraftkonstante der Deformations-Deformationschwingungswechselwirkung für benachbarte Winkel, $f_{r\theta}$ die Kraftkonstante der Wechselwirkung zwischen Valenz- und Deformationschwingung einer Bindung mit den ihr benachbarten Winkeln, und r_θ die Kraftkonstante der out-of-plane-Deformationschwingung (Abb. 1).

Die Winkel wurden mit dem Gleichgewichtskernabstand R multipliziert, um die Dimensionen der sich auf die Winkeldeformationen beziehenden Kraftkonstanten an die der sich auf die Bindungsstreckung beziehenden anzugleichen.

Die Aufstellung der Säkulargleichungen, die die Normalschwingungsfrequenzen in Termen der Bindungskraftkonstanten geben, erfolgte mit Hilfe der gruppentheoretischen Methode von *Wilson*¹⁴ und unter Verwendung der Grundschiebungsfrequenzen der Tab. 1. Alle Gleichungen

Tabelle 1. Grundschiebungsfrequenzen in cm^{-1} einiger quadratischer ebener Komplexe des Palladiums, Platins und Goldes

Ion	$\nu_1 (A_{1g})$	$\nu_2 (B_{1g})$	$\nu_3 (B_{2g})$	$\nu_4 (E_u)$	$\nu_5 (E_u)$	$\nu_6 (A_{2u})$	Lit.
PdCl_4^{2-}	310	198	275	336	193	170	10, 11
PdBr_4^{2-}	187	125	167	260	140	130	10, 11
PtCl_4^{2-}	335	194	304	321	191	168	10, 12
PtBr_4^{2-}	205	125	190	232	135	135	10, 12
AuCl_4^-	347	171	324	350	179	151	7, 13
AuBr_4^-	212	102	196	255	110	100	9, 10
AuJ_4^-	148	75	110				10

— mit Ausnahme der der Schwingungsrasse E_u — sind singulär. Bei den Ionen PdBr_4^{2-} , PtCl_4^{2-} und PtBr_4^{2-} ergab die Vernachlässigung der nichtdiagonalen Elemente imaginäre Werte für die diagonalen Elemente. Die nichtdiagonalen Elemente wurden deshalb berücksichtigt und die Gleichungen nach der Methode von *Torkington*²² gelöst. Die für die symmetrisierten Kraftkonstanten aller untersuchten Ionen berechneten Werte sind in $10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ in Tab. 2 angegeben. Die Bindungskraftkonstanten

Tabelle 2. Symmetrisierte Kraftkonstanten in $10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ einiger quadratischer ebener Komplexe des Palladiums, Platins und Goldes

Ion	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{44}	F_{55}	F_{45}	F_{66}
PdCl_4^{2-}	2,0065	0,2046	1,5790	1,2552	0,3130		0,1293
PdBr_4^{2-}	1,6456	0,1838	1,3124	1,2309	0,2994	0,1096	0,0993
PtCl_4^{2-}	2,3431	0,1964	2,2686	1,6912	0,3349	0,3017	0,1706
PtBr_4^{2-}	1,0776	0,1838	1,6988	1,5496	0,3013	0,2276	0,1625
AuCl_4^-	2,5140	0,1526	2,1918	1,8283	0,2721		0,1384
AuBr_4^-	2,1150	0,1224	1,8078	1,5839	0,2098		0,0897
Au_4J^-	1,6370	0,1051	0,9044				

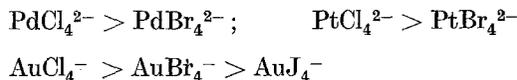
wurden sodann aus den symmetrisierten Kraftkonstanten berechnet; ihre Werte sind in Tab. 3 in $10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ angeführt. Für AuJ_4^- standen drei

²² *P. Torkington*, J. Chem. Physics **17**, 357 (1949).

Tabelle 3. Bindungskraftkonstanten in $10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$ einiger quadratischer ebener Komplexe des Palladiums, Platins und Goldes

Ion	f_r	f_{rr}	$f_{rr'}$	f_θ	$f_{\theta\theta}$	$f_{r\theta}$	f_ϕ
PdCl_4^{2-}	1,5240	0,1069	0,5376	0,3130	0,0542		0,1293
PdBr_4^{2-}	1,3549	0,0833	0,1241	0,2994	0,0578	0,0775	0,0993
PtCl_4^{2-}	1,9985	0,0186	0,3073	0,3349	0,0693	0,2133	0,1706
PtBr_4^{2-}	1,6939	0,0697	0,1443	0,3013	0,0588	0,1609	0,1625
AuCl_4^-	2,0906	0,0806	0,2623	0,2721	0,0598		0,1384
AuBr_4^-	1,7727	0,0768	0,1888	0,2098	0,0437		0,0897
AuJ_4^-	1,2707	0,1832		0,1051			

Grundschiebungsfrequenzen aus Ramanspektren zur Verfügung, weshalb nur drei Bindungskraftkonstanten berechnet wurden (s. Tab. 3). Die Werte der Kraftkonstanten dieser Ionen lassen sich allgemein in der folgenden Reihe anordnen:

Tabelle 4. Symmetrisierte Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate in Å^2 in Palladiumkomplexen

Ion	Element	Matrix	
		$T = 298^\circ \text{ K}$	$T = 500^\circ \text{ K}$
PdCl_4^{2-}	Σ_{11}	0,0024154	0,0036669
	Σ_{22}	0,0215302	0,0346306
	Σ_{33}	0,0029902	0,0045516
	Σ_{44}	0,0035612	0,0055047
	Σ_{55}	0,0169494	0,0245866
	Σ_{45}	0,0015008	0,0013089
	Σ_{66}	0,0336004	0,0554272
PdBr_4^{2-}	Σ_{11}	0,0026745	0,0042803
	Σ_{22}	0,0231786	0,0379168
	Σ_{33}	0,0033255	0,0053654
	Σ_{44}	0,0037012	0,0057996
	Σ_{55}	0,0174996	0,0269018
	Σ_{45}	0,0033513	0,0039805
	Σ_{66}	0,0432656	0,0692340

Tabelle 5. Symmetrisierte Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate in \AA^2 in Platinkomplexen

Ion	Element	Matrix	
		$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
PtCl_4^{2-}	Σ_{11}	0,0021203	0,0031813
	Σ_{22}	0,0223781	0,0359319
	Σ_{33}	0,0025109	0,0037820
	Σ_{44}	0,0031208	0,0046995
	Σ_{55}	0,0148912	0,0240136
	Σ_{45}	0,0008154	0,0011698
	Σ_{66}	0,0254625	0,0415191
PtBr_4^{2-}	Σ_{11}	0,0022456	0,0035848
	Σ_{22}	0,0231786	0,0379169
	Σ_{33}	0,0025822	0,0042128
	Σ_{44}	0,0033026	0,0053108
	Σ_{55}	0,0150118	0,0245416
	Σ_{45}	0,0017524	0,0021422
	Σ_{66}	0,0258941	0,0439305

Tabelle 6. Symmetrisierte Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate in \AA^2 in Goldkomplexen

Ion	Element	Matrix	
		$T = 298^\circ \text{K}$	$T = 500^\circ \text{K}$
AuCl_4^-	Σ_{11}	0,0019984	0,0029659
	Σ_{22}	0,0286378	0,0454231
	Σ_{33}	0,0022489	0,0033792
	Σ_{44}	0,0026819	0,0039987
	Σ_{55}	0,0170203	0,0269026
	Σ_{45}	0,0009416	0,0013978
	Σ_{66}	0,0313877	0,0500438
AuBr_4^-	Σ_{11}	0,0021180	0,0033627
	Σ_{22}	0,0339518	0,0555789
	Σ_{33}	0,0024569	0,0039449
	Σ_{44}	0,0027513	0,0043126
	Σ_{55}	0,0220398	0,0356014
	Σ_{45}	0,0013784	0,0016388
	Σ_{66}	0,0470062	0,0795852
AuJ_4^-	Σ_{11}	0,0026005	0,0043376
	Σ_{22}	0,0397911	0,0646781
	Σ_{33}	0,0046059	0,0076134

Daraus ist ersichtlich, daß der Ersatz eines Ligandenatoms durch ein Atom höheren Atomgewichts mit einer Abnahme der Grundschwingungsfrequenzen (s. Tab. 1) und dementsprechend der Kraftkonstanten (s. Tab. 3) einhergeht. Die Kraftkonstanten der Valenz—Deformations-schwingungs-Wechselwirkung sind größer als die der Wechselwirkung zwischen Valenz und Valenzschwingung. Obwohl die meisten dieser Konstanten größenordnungsmäßig klein sind, stellen sie wichtigste und entscheidendste Faktoren bei der Lösung der Säkulargleichungen dar. Die Kraftkonstante der Wechselwirkung gegenüberliegender Bindungen ist größer als die der Wechselwirkung benachbarter Bindungen. Die Kraftkonstante der in-plane-Deformations-schwingung ist immer größer als die der out-of-plane-Deformations-schwingung. Allgemein sind die Werte der Kraftkonstanten der out-of-plane-Deformations-schwingung dieser Ionen größenordnungsmäßig denen der anderen Wechselwirkungskonstanten vergleichbar. Die hier angeführten zuverlässigen Werte der Kraftkonstanten sollten sich leicht auf verwandte Komplexe mit ähnlichen chemischen Bindungen zum Zwecke einer Abschätzung ihrer Normalschwingungsfrequenzen übertragen lassen.

Die mittleren Schwingungsamplituden

Analytische Ausdrücke, in früheren Arbeiten²¹ auf der Grundlage von Symmetriebetrachtungen für gebundene und nichtgebundene Atompaare aufgestellt, sind für die Größen der mittleren Amplitudenquadrate auch der hier untersuchten Moleküle oder Ionen verwendet worden. Mit Hilfe der dort²¹ erarbeiteten Grundlagen und der Grundschwingungsfrequenzen der Tab. 1 wurden die Säkulargleichungen aufgestellt, die die Normalschwingungsfrequenzen in Termen der Größen der mittleren Amplitudenquadrate liefern. Bei Vernachlässigung der nichtdiagonalen Elemente der Schwingungsrasse E_u ergaben sich aus den Säkulargleichungen imaginäre Werte für die diagonalen Elemente, so daß die nichtdiagonalen Elemente berücksichtigt und die Gleichungen nach der Methode von *Torkington*²² gelöst werden mußten. Alle anderen Gleichungen waren singular und konnten in ähnlicher Weise wie bei der Berechnung der symmetrisierten Kraftkonstanten gelöst werden. Die berechneten Werte der symmetrisierten Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate aller Ionen sind in den Tab. 4, 5 und 6 (in Å^2) für die Temperaturen 298 °K und 500° K angegeben. Aus ihnen wurden schließlich die mittleren Amplitudenquadrate berechnet; die Werte sind in Å^2 in den Tab. 7, 8 und 9 für die beiden genannten Temperaturen angegeben. Es bedeuten: σ_r die mittlere Amplitudenquadrat-Größe für das gebundene Atompaar $X—Y$, σ_θ die Größe der in-plane-Deformations-schwingung, σ_ϕ die Größe der out-of-plane-Deformations-schwingung und σ_a die Größe für das nichtgebundene Atom-

Tabelle 7. Mittlere Amplitudenquadrat-Größen in Å² in Palladiumkomplexen

Größe	PdCl ₄ ²⁻		PdBr ₄ ²⁻	
	<i>T</i> = 298° K	<i>T</i> = 500° K	<i>T</i> = 298° K	<i>T</i> = 500° K
σ_r	0,0031320	0,0048069	0,0033506	0,0053112
σ_{rr}	— 0,0001437	— 0,0002212	— 0,0001628	— 0,0002713
σ_{rr}'	— 0,0004292	— 0,0006977	— 0,0003506	— 0,0004884
σ_θ	0,0138573	0,0209509	0,0145445	0,0229301
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0053826	— 0,0086576	— 0,0057947	— 0,0094792
$\sigma_{\theta\theta}'$	— 0,0030922	— 0,0036357	— 0,0029552	— 0,0039717
$\sigma_{r\theta}$	0,0005307	0,0004628	0,0011850	0,0014075
$\sigma_{r\theta}'$	— 0,0005307	— 0,0004628	— 0,0011850	— 0,0014075
σ_Θ	0,0336004	0,0554272	0,0432656	0,0692340
σ_a	0,0109782	0,0159869	0,0128298	0,0193198
σ_{aa}	— 0,0014836	— 0,0024953	— 0,0015600	— 0,0025994
σ_{aa}'	— 0,0031802	— 0,0036623	— 0,0043606	— 0,0055602
σ_{ra}	0,0024885	0,0035703	0,0030922	0,0045593
σ_{ra}'	— 0,0007803	— 0,0009771	— 0,0012008	— 0,0015323

Tabelle 8. Mittlere Amplitudenquadrat-Größen in Å² in Platinkomplexen

Größe	PtCl ₄ ²⁻		PtBr ₄ ²⁻	
	<i>T</i> = 298° K	<i>T</i> = 500° K	<i>T</i> = 298° K	<i>T</i> = 500° K
σ_r	0,0027182	0,0040906	0,0028583	0,0046048
σ_{rr}	— 0,0000977	— 0,0001502	— 0,0000842	— 0,0001570
σ_{rr}'	— 0,0004026	— 0,0006089	— 0,0004444	— 0,0007060
σ_θ	0,0130401	0,0209898	0,0133006	0,0217500
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0055945	— 0,0089830	— 0,0057947	— 0,0094792
$\sigma_{\theta\theta}'$	— 0,0018511	— 0,0030238	— 0,0017113	— 0,0027916
$\sigma_{r\theta}$	0,0002883	0,0004136	0,0006196	0,0007575
$\sigma_{r\theta}'$	— 0,0002883	— 0,0004136	— 0,0006196	— 0,0007575
σ_Θ	0,0254625	0,0415191	0,0258941	0,0439305
σ_a	0,0097173	0,0152576	0,0106634	0,0168376
θ_{aa}	— 0,0017371	— 0,0029008	— 0,0017745	— 0,0029472
θ_{aa}'	— 0,0020023	— 0,0030932	— 0,0026232	— 0,0037736
θ_{ra}	0,0020571	0,0030791	0,0023999	0,0036810
θ_{ra}'	— 0,0005577	— 0,0008293	— 0,0008119	— 0,0011458

paar Y — Y . Alle anderen, nämlich σ_{rr} , σ_{rr}' , $\sigma_{\theta\theta}$, $\sigma_{\theta\theta}'$, $\sigma_{r\theta}$, $\sigma_{r\theta}'$, σ_{aa} , σ_{aa}' , σ_{ra} und σ_{ra}' sind die entsprechenden Wechselwirkungsgrößen. Die durch die Rechnung ermittelten Werte der zugehörigen mittleren

Schwingungs-amplituden der gebundenen und nichtgebundenen Atompaare sind in Tab. 10 für die Temperaturen 298° K und 500° K (in Å) zusammengestellt.

Die mittlere Amplitudenquadrat-Größe für das nichtgebundene Atompaar ist sehr viel größer als die für das gebundene Atompaar. Ebenso ist die der in-plane-Deformationsschwingung entsprechende Größe wesentlich größer als die der gebundenen und nichtgebundenen Atompaare und auch der entsprechenden Wechselwirkungsgrößen (vgl. hierzu Tab. 7, 8, 9). Das genaue Gegenteil gilt für den Fall der zueinander korrespondierenden Kraftkonstanten (vgl. Tab. 3). Die sich aus der Wechselwirkung der gebundenen und der gebundenen und nichtgebundenen Atompaare ergebenden Größen sind allgemein kleiner als diejenigen der Wechselwirkung zwischen Deformations- und Deformationsschwingungen. Die auf die out-of-plane-Deformationsschwingung zurückzuführende Größe wiederum ist sehr viel größer als die der in-plane-Deformationsschwingung des gebundenen Atompaars, des nichtgebundenen Atompaars und aller Wechselwirkungsgrößen. Die Größen, die von der Wechselwirkung zwischen einem gebundenen Atompaar und einer Deformationsschwingung herühren, nämlich $\sigma_{r\theta}$ und $\sigma_{r\theta'}$, sind infolge der Symmetrie des Ions gleich groß, besitzen aber entgegengesetztes Vorzeichen. Wie bei der Berechnung der Kraftkonstanten wurden für das AuJ_4^- (vgl. Tab. 9) auch hier nur drei mittlere Amplitudenquadrat-Größen aus den drei Raman-Linien berechnet. Die Werte der mittleren Amplitudenquadrat-Größen lassen sich im allgemeinen und im Gegensatz zu den Kraftkonstanten für die beiden untersuchten Temperaturen in folgender Reihe anordnen:



Man ersieht daraus, daß der Ersatz eines Ligandenatoms durch ein Atom größeren Atomgewichts zu einer Abnahme der Grundschwingungsfrequenz (s. Tab. 1) führen muß, im Gegensatz zu den Kraftkonstanten jedoch bei den mittleren Schwingungsamplitudenquadraten zu einer Zunahme. Trotz des kleinen Wertes einiger Wechselwirkungsgrößen sind sie für die Lösung der Säkulargleichungen von größter Wichtigkeit. Die Werte der mittleren Amplitudenquadrate steigen mit der Temperatur. Vergleicht man die Ionen PdCl_4^{2-} und PtCl_4^{2-} , so nimmt das Gewicht des Zentralatoms von 106 auf 195 zu, während das der Ligandenatome gleich bleibt; die mittlere Schwingungsamplitude des gebundenen Atompaars Pd—Cl (s. Tab. 10) ist geringfügig größer als die des gebundenen Atompaars Pt—Cl. Diese Beobachtung macht man auch beim Vergleich der Ionen PdBr_4^{2-} und PtBr_4^{2-} . Die umgekehrten Verhältnisse finden sich, wie aus der Literatur bekannt ist, bei Neutramolekülen. Die für die gebundenen Atompaare Pd—Cl, Pd—Br, Pt—Cl und Pt—Br beobachteten Ergebnisse werden durch die an den nichtgebundenen Atompaaren

Tabelle 9. Mittlere Amplitudenquadrat-Größen in Å² in Goldkomplexen

Größe	AuCl ₄ ⁻		AuBr ₄ ⁻		AuJ ₄ ⁻	
	T = 298° K	T = 500° K	T = 298° K	T = 500° K	T = 298° K	T = 500° K
σ_r	0,0024028	0,0035856	0,0025194	0,0039832	0,0036032	0,0059755
σ_{rr}	-0,0000626	-0,0001033	-0,0000847	-0,0001455	-0,0005014	-0,0008189
$\sigma_{rr'}$	-0,0002791	-0,0004131	-0,0002319	-0,0003294		
σ_θ	0,0156696	0,0248071	0,0195079	0,0316954	0,0397911	0,0646781
$\sigma_{\theta\theta}$	-0,0071595	-0,0113558	-0,0084879	-0,0138947		
$\sigma_{\theta\theta'}$	-0,0013507	-0,0020955	-0,0025319	-0,0039059		
$\sigma_{r\theta}$	0,0003329	0,0004943	0,0004874	0,0005795		
$\sigma_{r\theta'}$	-0,0003329	-0,0004943	-0,0004874	-0,0005795		
σ_ϱ	0,0313877	0,0500438	0,0470062	0,0795852		
σ_d	0,0108448	0,0168744	0,0131633	0,0208443		
σ_{dd}	-0,0025805	-0,0041949	-0,0031850	-0,0052660		
$\sigma_{dd'}$	-0,0016870	-0,0025526	-0,0025573	-0,0035867		
σ_{rd}	0,0018903	0,0028121	0,0020664	0,0031237		
$\sigma_{rd'}$	-0,0004771	-0,0007147	-0,0005686	-0,0007455		

Tabelle 10. Mittlere Schwingungsamplituden in Å in einigen quadratischen ebenen Komplexen des Palladiums, Platins und Goldes

Ion	Abstand	Mittlere Schwingungsamplitude	
		T = 298° K	T = 500° K
PdCl ₄ ²⁻	Pd—Cl	0,0559	0,0693
	Cl—---Cl	0,1048	0,1265
PdBr ₄ ²⁻	Pd—Br	0,0589	0,0729
	Br—---Br	0,1133	0,1390
PtCl ₄ ²⁻	Pt—Cl	0,0521	0,0640
	Cl—---Cl	0,0986	0,1235
PtBr ₄ ²⁻	Pt—Br	0,0535	0,0679
	Br—---Br	0,1032	0,1298
AuCl ₄ ⁻	Au—Cl	0,0490	0,0599
	Cl—---Cl	0,1041	0,1299
AuBr ₄ ⁻	Au—Br	0,0502	0,0646
	Br—---Br	0,1147	0,1444
AuJ ₄ ⁻	Au—J	0,0600	0,0773

Cl—---Cl und Br—---Br gefundenen bestätigt (s. Tab. 10). Die hier mitgeteilten Werte für die mittleren Schwingungsamplituden bei Raumtemperatur dürfen nur dann als sehr zuverlässig gelten, wenn die Grund-

schwingungsfrequenzen sowohl der symmetrischen wie der unsymmetrischen Valenzschwingungen in einen Wellenzahlenbereich von 200 bis 1200 cm^{-1} fallen. Bei Frequenzen über 1200 cm^{-1} nähert sich der Wert des cotangens hyperbolicus (coth) bei Raumtemperatur der Einheit und die mittlere Schwingungsamplitude des betrachteten Atompaares wird eine temperaturunabhängige Funktion. Für Frequenzen unterhalb 200 cm^{-1} liefert der coth nur angenäherte Werte, und die mittlere Schwingungsamplitude wird eine temperaturabhängige Funktion. In der vorliegenden Untersuchung liegen die Valenzschwingungsfrequenzen aller Ionen mit Ausnahme der Jodide über 200 cm^{-1} und unter 1200 cm^{-1} ; die sowohl für gebundene wie auch für nichtgebundene Atompaare gefundenen Werte dürfen daher als verlässlich angesehen werden. Allgemein sollten die Resultate der vorliegenden Arbeit für die zukünftige Abschätzung der Normalschwingungsfrequenzen anderer, verwandter Komplexe und für die Interpretation der Ergebnisse von Elektronenbeugungsuntersuchungen sehr wertvoll sein.