

Spektroskopische Ermittlung der Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate einiger tetraedrischer Thioanionen und Chloroanionen von Elementen der Gruppen VA, VB, VIB, IIB und VIII des Periodensystems

Von

V. Anantha Narayanan

Department of Mathematics and Physics, Savannah State College, Savannah, Georgia, USA

und

G. Nagarajan

Department of Physics and Astronomy, Valdosta State College, Valdosta, Georgia, USA

(Eingegangen am 13. März 1971)

Spectroscopic Studies of Root-mean-square Amplitudes for Some Tetrahedral Thioanions and Chloroanions of Groups VA, VB, VIB, IIB, and VIII Elements

The vibrational and structural analysis of a few thioanions and chloroanions of groups VA, VB, VIB, IIB, and VIII elements, such as AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , VS_4^{3-} , MoS_4^{2-} , WS_4^{2-} , HgCl_4^{2-} , and FeCl_4^{2-} is briefly described. These anions have a regular tetrahedral structure with the symmetry point group T_d . On the basis of group theoretical considerations, the mean-square amplitudes, the generalized mean-square amplitudes (mean-square parallel amplitudes, mean-square perpendicular amplitudes, and mean cross products), and the root-mean-square amplitudes for both bonded and nonbonded atom pairs have been evaluated for these anions at the temperatures 298 °K and 500 °K by making use of the recent vibrational data. The behaviour of the root-mean-square amplitudes for both bonded and nonbonded atom pairs has been explained in terms of the electronegativities of the central atoms. A discussion of the results follows on the chemical significance of the characteristic bonds for all the thioanions and chloroanions.

Die Analyse der Struktur und des Schwingungsverhaltens einiger Thioanionen und Chloroanionen von Elementen der Gruppen VA, VB, VIB, IIB und VIII des Periodensystems, wie z. B. AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , VS_4^{3-} , MoS_4^{2-} , WS_4^{2-} , HgCl_4^{2-} und FeCl_4^{2-} , wird kurz beschrieben. Diese Anionen haben reguläre tetraedrische Struktur und gehören zur Punktgruppe T_d . Auf Grund gruppentheoretischer Überlegungen werden für 298 °K

und 500 °K die mittleren Amplitudenquadrate, die verallgemeinerten mittleren Amplitudenquadrate (die mittleren Quadrate der Parallel- und der Vertikalamplituden und die mittleren gemischten Produkte) und die Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate der gebundenen und der nichtgebundenen Atompaare dieser Anionen berechnet. Dazu werden in jüngster Zeit erhaltene Werte des Schwingungsverhaltens verwendet. Das Verhalten der Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate der gebundenen und der nichtgebundenen Atompaare wird auf Grund der Elektronegativitäten der Zentralatome erklärt. Es folgt eine Diskussion der Ergebnisse hinsichtlich der chemischen Bedeutung der charakteristischen Bindungen in allen behandelten Thioanionen und Chloroanionen.

Einleitung

Werte der Konstanten der potentiellen Energie, der Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate, der Koeffizienten der Corioliskopplung, der Konstanten der Zentrifugaldistortion, der Schrumpfung chemischer Bindungen, der Enthalpie, der freien Enthalpie, der Entropie und der spezifischen Wärmen vieler molekularer Systeme konnten auf theoretischem Wege nur dann genau bestimmt werden, wenn deren Schwingungsverhalten und Struktur genau bekannt waren. An zahlreichen Molekülen des Typs XY_4 mit regulärer, tetraedrischer Symmetrie wurden solche theoretischen Untersuchungen mit Erfolg durchgeführt. Sowohl an Ionenkristallen als auch an echten Molekülen konnte man die Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate durch Elektronenbeugung ermitteln. Es war jedoch auf diesem Wege nicht möglich, intramolekulare Amplituden in zufriedenstellender Weise zu messen. Nur an wenigen Gasen, u. zw. nur an ionischen Systemen, nicht an Radikalen, wurden Elektronenbeugungsversuche durchgeführt. Da es an einer verlässlichen Zuordnung der Schwingungen mangelt, konnten spektroskopische Berechnungen der Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate nicht in größerem Umfang durchgeführt werden, wie das im Falle von Molekülen geschah. Die Infrarotabsorptionsspektren komplexer Ionen in fester Lösung, d. h. in einer Matrix eines Alkalihalogenids, unterscheiden sich von den Spektren der reinen Salze in zweierlei Hinsicht. Erstens sind die Banden viel schmaler, weil keine Kopplung zwischen identischen Ionen auftritt, und zweitens sind die Frequenzen verschoben, je nachdem welches Alkalihalogenid verwendet wird. Bei der Untersuchung der IR-Spektren von Ionen in Kristallen oder in wäßriger Lösung sieht man, daß die Ionen durch die solvatisierenden Eigenschaften des Lösungsmittels oder durch die Wechselwirkungen mit den Nachbarionen im Kristallgitter ziemlich stark gestört werden. Auch bei der Zuordnung der Schwingungen in Ramanspektren traten bei Ionen in wäßriger Lösung wegen der Hydrolyse große Schwierigkeiten auf. Diese konnten

jedoch in jüngster Zeit durch die Entwicklung starker Laserquellen überwunden werden und daher stehen jetzt für viele ionische Systeme sehr verlässliche Angaben über die Schwingungen zur Verfügung.

Die Moleküle und Ionen des Typs XY_4 mit hochsymmetrischer Konfiguration lassen sich in folgende vier Gruppen einteilen: eine quadratische Konfiguration (Punktgruppe D_{4h}), eine vierseitige Pyramide (Punktgruppe C_{4v}), eine leicht verzerrte tetraedrische Konfiguration (Punktgruppe D_{2d}) und ein reguläres Tetraeder (Punktgruppe T_d). Bei der ersten Gruppe bilden sich durch dsp^2 -Hybridisierung vier koplanare Bindungen in Richtung auf die Ecken eines Quadrates aus. Diese Konfiguration findet sich bekanntlich bei den vierfach koordinierten Verbindungen des Typs XY_4 von Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Cu^{2+} , Ag^{2+} , Au^{2+} und anderen Elementen. Bei der zweiten Gruppe bilden sich, ausgehend von einer d^4 -Konfiguration, vier Bindungen in Form einer tetragonalen Pyramide aus. Bis jetzt sind keine Moleküle bekannt, die diese räumliche Anordnung besitzen, aber man kann das Skelett der Boratome im stabilen Pentaboran zu dieser Symmetriegruppe rechnen. Bei der dritten Gruppe werden die Bindungen aus den d -Orbitalen von X und geeigneten Orbitalen von Y gebildet und das Molekül durch Stauchung oder Streckung entlang einer seiner Achsen leicht deformiert. Moleküle, die diese Gruppe vertreten, sind nicht bekannt. In den zahlreichen Untersuchungen über Schwingungsverhalten und Struktur ist die vierte Gruppe, die durch sp^3 -Hybridisierung entsteht, die größte und am ausführlichsten behandelte.

Zahlreiche Autoren¹⁻⁷ haben in den vergangenen Jahren für das Modell einer quadratischen Verbindung der Symmetrie D_{4h} theoretische Untersuchungen der Schwingungen durchgeführt und die Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate vieler Ionen und Moleküle berechnet. Schon vorher wurde eine theoretische Methode entwickelt, die es erlaubt, die Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate für eine vierseitige Pyramide der Symmetrie C_{4v} zu berechnen. Diese Methode wurde auf das Skelett der Boratome im stabilen Pentaboran angewendet⁸. In gleicher Weise wurde eine theoretische Methode für eine leicht verzerrte tetraedrische Konfiguration der Symmetrie D_{2d} entwickelt und auf ein Phosphation⁹ angewendet. Für die letzte und bestuntersuchte Gruppe, die durch sp^3 -Hybridisierung zustande kommt, hat *Cyvin*⁷ eine theoretische Methode für das Modell eines regulären Tetraeders der Symmetrie T_d entwickelt. In mehreren Untersuchungen⁷ wurde dieses Modell auf zahlreiche Moleküle angewendet. Da jedoch eine verlässliche Zuordnung der Schwingungen oft fehlte, mußten sich derartige Untersuchungen auf einige wenige Ionen regulärer tetraedrischer Symmetrie beschränken. In der vorliegenden Arbeit haben wir für 298 °K und 500 °K die mittleren Amplitudenquadrate, die verallgemeinerten mittleren Amplituden-

quadrate (die mittleren Quadrate der Parallel- und der Vertikalamplituden und die mittleren gemischten Produkte) und die Wurzeln aus den mittleren Amplitudenquadraten einiger Thioanionen und Chloroanionen von Elementen aus den Gruppen VA, VB, VIB, IIB und VIII berechnet, nämlich von AsS_4^{3-} , SbS_4^{3-} , VS_4^{3-} , MoS_4^{2-} , WS_4^{2-} , HgCl_4^{2-} und FeCl_4^{2-} . Die Ergebnisse dieser Arbeit sollten von großem Nutzen sein, wenn in Zukunft die Grundfrequenzen verwandter Thioanionen oder Chloroanionen oder von Molekülen gleicher chemischer Bindungsverhältnisse berechnet werden sowie wenn die Ergebnisse von Elektronenbeugungsversuchen interpretiert oder ionische und molekulare Strukturen aufgeklärt werden sollen.

Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate

*Herzberg*¹⁰ hat die Grundschwingungen von Molekülen oder Ionen des Typs, der in dieser Arbeit behandelt wird, bereits angegeben. Auf Grund der anzuwendenden Symmetrieüberlegungen und Auswahlregeln¹⁰ besitzt ein derartiges Molekül oder Ion der Symmetriegruppe T_d neun Schwingungsfreiheitsgrade, die aber nur vier Grundschwingungen hervorrufen. Diese verteilen sich folgendermaßen auf die verschiedenen irreduziblen Darstellungen: $A_1 + E + 2F_2$. Die Frequenz ν_1 entspricht einer völlig symmetrischen Streckschwingung der Symmetrie A_1 , ν_2 einer Knickschwingung der Symmetrie E und ν_3 bzw. ν_4 einer asymmetrischen Streckschwingung bzw. einer Knickschwingung der Symmetrie F_2 . Die Schwingungen vom Typ A_1 , E und F_2 stellen die nichtentarteten bzw. die einfach bzw. zweifach entarteten Schwingungsweisen dar. Alle Schwingungen sind im Ramanspektrum erlaubt, im Infrarotabsorptionsspektrum hingegen nur die Schwingungen vom Typ F_2 .

*Cyvin*¹¹ hat die theoretischen Überlegungen und analytischen Ausdrücke abgeleitet, die wir für die von uns behandelten Moleküle und Ionen benötigten, um für die gebundenen und nichtgebundenen Atompaare die mittleren Amplitudenquadrate, die verallgemeinerten mittleren Amplitudenquadrate und die Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate berechnen zu können. Viele Untersuchungen wurden angestellt, um eine korrekte Zuordnung der Schwingungsfrequenzen der oben genannten Anionen zu finden. In Tab. 1 sind die Schwingungsfrequenzen zusammengestellt, die in der letzten Zeit aus Infrarotabsorptionsspektren, Ramanspektren und theoretischen Untersuchungen¹² erhalten wurden. Zur Aufstellung und Lösung der Säkulargleichung zogen wir die Grundgleichung von *Cyvin*¹³

$$|\Sigma G^{-1} - \Delta E| = 0$$

heran. Hierbei ist Δ mit der Grundfrequenz ν in folgender Weise verknüpft:

$$\Delta i = (h/8 \pi^2 \nu_i) \coth (h \nu_i/2 kT).$$

E ist die Einheitsmatrix, h die Plancksche Konstante, k die Boltzmannkonstante, T die Temp. in °K.

Mit Hilfe der in Tab. 1 in cm^{-1} angegebenen Schwingungsfrequenzen wurden für 298 °K und 500 °K die Säkulargleichungen aufgestellt, die die Normalfrequenzen in Termen der mittleren Amplitudenquadrate angeben. Die symmetrisierten Matrizen der mittleren Amplituden-

Tabelle 1. Grundfrequenzen in einigen tetraedrischen Thioanionen und Chloroanionen von Elementen der Gruppen VA, VB, VIB, IIB und VIII des Periodensystems (Angaben in cm^{-1})

Ion	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (E)$	$\nu_3 (F_2)$	$\nu_4 (F_2)$
AsS_4^{3-}	386	171	419	216
SbS_4^{3-}	366	156	380	178
VS_4^{3-}	404	200	470	200
MoS_4^{2-}	460	175	481	195
WS_4^{2-}	487	179	466	186
HgCl_4^{2-}	267	180	276	192
FeCl_4^{2-}	330	106	385	133

quadrate Σ_{11} und Σ_{22} erhält man in einfacher Weise, da in der Symmetrie A_1 die Säkulargleichung singular ist. In der Symmetrie F_2 gibt es drei Unbekannte, nämlich Σ_{33} , Σ_{44} und Σ_{34} in nur zwei Säkulargleichungen. Vernachlässigt man das nichtdiagonale Element Σ_{34} , so liefern die Säkulargleichungen imaginäre Werte für die diagonalen Elemente Σ_{33} und Σ_{44} . Daher wurde das nichtdiagonale Element Σ_{34} in die Berechnung einbezogen und die Säkulargleichungen in der von *Torkington*¹⁴ beschriebenen Weise gelöst. Tab. 2 gibt für 298 °K und 500 °K die Werte in Å^2 , die wir für die symmetrisierten Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate aller genannten Thioanionen und Chloroanionen erhielten. Aus den symmetrisierten Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate wurden die mittleren Amplitudenquadrate berechnet. Ihre Werte in Å^2 für 298 °K und 500 °K finden sich in Tab. 3. σ_r ist das mittlere Amplitudenquadrat, das dem gebundenen Atompaar $X-Y$ entspricht. In gleicher Weise entspricht σ_θ der Knickschwingung $Y-X-Y$ des Moleküls, σ_d dem nichtgebundenen Atompaar $Y \dots Y$ und σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$, $\sigma_{\theta\theta'}$, $\sigma_{r\theta}$, $\sigma_{r\theta'}$, σ_{dd} , $\sigma_{dd'}$, σ_{rd} und $\sigma_{rd'}$ den entsprechenden Wechselwirkungen. Eine ausführliche Besprechung dieser mittleren Amplitudenquadrate kann man früheren Untersuchungen¹¹ entnehmen. Aus den symmetrisierten

Tabelle 2. Symmetrisierte Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate

Ion	Element	Symmetrisierte Matrix der mittleren Amplitudenquadrate	
		$T = 298 \text{ }^\circ\text{K}$	$T = 500 \text{ }^\circ\text{K}$
AsS_4^{3-}	Σ_{11}	0,0018621	0,0026998
	Σ_{22}	0,0236013	0,0382577
	Σ_{33}	0,0029964	0,0041240
	Σ_{44}	0,0150656	0,0247443
	Σ_{34}	— 0,0000189	— 0,0000270
SbS_4^{3-}	Σ_{11}	0,0020284	0,0029757
	Σ_{22}	0,0281087	0,0458213
	Σ_{33}	0,0026905	0,0038939
	Σ_{44}	0,0212520	0,0345384
	Σ_{34}	— 0,0000631	— 0,0000743
VS_4^{3-}	Σ_{11}	0,0017328	0,0024855
	Σ_{22}	0,0175851	0,0281638
	Σ_{33}	0,0030349	0,0039545
	Σ_{44}	0,0189585	0,0317164
	Σ_{34}	— 0,0000218	— 0,0000335
MoS_4^{2-}	Σ_{11}	0,0014211	0,0019720
	Σ_{22}	0,0225904	0,0365565
	Σ_{33}	0,0020133	0,0027362
	Σ_{44}	0,0189818	0,0307225
	Σ_{34}	— 0,0000676	— 0,0000855
WS_4^{2-}	Σ_{11}	0,0013069	0,0017850
	Σ_{22}	0,0216465	0,0349673
	Σ_{33}	0,0017361	0,0023978
	Σ_{44}	0,0183127	0,0295334
	Σ_{34}	— 0,0001446	— 0,0001737
HgCl_4^{2-}	Σ_{11}	0,0034669	0,0048623
	Σ_{22}	0,0193736	0,0312853
	Σ_{33}	0,0039793	0,0060886
	Σ_{44}	0,0145158	0,0235325
	Σ_{34}	— 0,0000199	— 0,0000232
FeCl_4^{2-}	Σ_{11}	0,0024061	0,0032597
	Σ_{22}	0,0537520	0,0889897
	Σ_{33}	0,0033693	0,0048338
	Σ_{44}	0,0409147	0,0679574
	Σ_{34}	— 0,0000607	— 0,0000733

Matrizen der mittleren Amplitudenquadrate berechneten wir die verallgemeinerten mittleren Amplitudenquadrate. Die Ergebnisse in Å^2 sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die entsprechenden berechneten Werte der Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate stehen in Tab. 5.

Tabelle 3. Mittlere Amplitudenquadrate (in Å²) in einigen tetraedrischen Thioanionen und Chloroanionen von Elementen der Gruppen VA, VB, VIB, IIB und VIII des Periodensystems

Symbol	AsS ₄ ³⁻		SbS ₄ ³⁻	
	<i>T</i> = 298 °K	<i>T</i> = 500 °K	<i>T</i> = 298 °K	<i>T</i> = 500 °K
σ_r	0,0027128	0,0037679	0,0025250	0,0036653
σ_{rr}	— 0,0002836	— 0,0003561	— 0,0001655	— 0,0002296
σ_θ	0,0153999	0,0251247	0,0199956	0,0325430
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0039335	— 0,0063763	— 0,0046848	— 0,0076369
$\sigma_{\theta\theta'}$	0,0003343	0,0003804	— 0,0001256	— 0,0019954
$\sigma_{r\theta}$	— 0,0000067	0,0000095	— 0,0000223	— 0,0000263
$\sigma_{r\theta'}$	0,0000067	0,0000095	0,0000223	0,0000263
σ_a	0,0083597	0,0129061	0,0097690	0,0153778
σ_{aa}	— 0,0000698	— 0,0003256	— 0,0002093	— 0,0005619
$\sigma_{aa'}$	— 0,0006321	— 0,0008047	— 0,0008181	— 0,0012278
σ_{ra}	0,0019796	0,0027803	0,0019136	0,0027893
$\sigma_{ra'}$	— 0,0004592	— 0,0005759	— 0,0002574	— 0,0003597
	VS ₄ ³⁻		MoS ₄ ²⁻	
σ_r	0,0027094	0,0035873	0,0018653	0,0025452
σ_{rr}	— 0,0003255	— 0,0003673	— 0,0001480	— 0,0001910
σ_θ	0,0153409	0,0252461	0,0170211	0,0275467
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0029308	— 0,0046940	— 0,0037651	— 0,0060927
$\sigma_{\theta\theta'}$	— 0,0036175	0,0064703	— 0,0019608	— 0,0031758
$\sigma_{r\theta}$	— 0,0000077	— 0,0000119	— 0,0000239	— 0,0000302
$\sigma_{r\theta'}$	0,0000077	0,0000119	0,0000239	0,0000302
σ_a	0,0082776	0,0126864	0,0079183	0,0122641
σ_{aa}	0,0001783	0,0000924	— 0,0003076	— 0,0007162
$\sigma_{aa'}$	— 0,0020593	— 0,0031137	— 0,0010033	— 0,0015110
σ_{ra}	0,0019420	0,0026223	0,0013883	0,0019047
$\sigma_{ra'}$	— 0,0005271	— 0,0005929	— 0,0002280	— 0,0002945
	WS ₄ ²⁻		HgCl ₄ ²⁻	
σ_r	0,0016288	0,0022446	0,0038512	0,0057821
σ_{rr}	— 0,0001073	— 0,0001532	— 0,0001281	— 0,0003066
σ_θ	0,0163719	0,0264225	0,0137158	0,0221947
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0036078	— 0,0058279	— 0,0032289	— 0,0052142
$\sigma_{\theta\theta'}$	— 0,0019409	— 0,0031110	— 0,0008001	— 0,0013378
$\sigma_{r\theta}$	— 0,0000511	— 0,0000614	— 0,0000070	— 0,0000082
$\sigma_{r\theta'}$	0,0000511	0,0000614	0,0000070	0,0000082
σ_a	0,0073896	0,0114802	0,0095228	0,0146834
σ_{aa}	— 0,0003313	— 0,0007526	0,0012350	0,0015035
$\sigma_{aa'}$	— 0,0008367	— 0,0013297	— 0,0005950	— 0,0012480
σ_{ra}	0,0012128	0,0016721	0,0030359	0,0044660
$\sigma_{ra'}$	— 0,0001457	— 0,0002147	— 0,0002051	— 0,0004959

Fortsetzung (Tabelle 3)

Symbol	FeCl ₄ ²⁻	
	<i>T</i> = 298 °K	<i>T</i> = 500 °K
σ_r	0,0031285	0,0044403
σ_{rr}	— 0,0002408	— 0,0003935
σ_θ	0,0383747	0,0636419
$\sigma_{\theta\theta}$	— 0,0089587	— 0,0148316
$\sigma_{\theta\theta'}$	— 0,0025400	— 0,0043155
$\sigma_{r\theta}$	— 0,0000215	— 0,0000259
$\sigma_{r\theta'}$	0,0000215	0,0000259
σ_d	0,0166014	0,0265608
σ_{dd}	— 0,0013822	— 0,0027707
$\sigma_{dd'}$	— 0,0014484	— 0,0024390
σ_{rd}	0,0023454	0,0032892
$\sigma_{rd'}$	— 0,0003809	0,0006277

Tabelle 4. Verallgemeinerte mittlere Amplitudenquadrate (in Å²) in einigen tetraedrischen Thioanionen und Chloroanionen von Elementen der Gruppen VA, VB, VIB, IIB und VIII des Periodensystems

Ion	Mittleres Amplitudenquadrat	Gebundenes Atompaar		Nichtgebundenes Atompaar	
		<i>T</i> = 298 °K	<i>T</i> = 500 °K	<i>T</i> = 298 °K	<i>T</i> = 500 °K
AsS ₄ ³⁻	$\langle \Delta z^2 \rangle$	0,0027128	0,0037679	0,0083597	0,0129061
	$\langle \Delta x^2 \rangle$	0,0047916	0,0078277	0,0056197	0,0088211
	$\langle \Delta y^2 \rangle$	0,0047916	0,0078277	0,0075804	0,0121615
SbS ₄ ³⁻	$\langle \Delta z^2 \rangle$	0,0025250	0,0036643	0,0097690	0,0153778
	$\langle \Delta x^2 \rangle$	0,0063272	0,0102944	0,0066523	0,0106265
	$\langle \Delta y^2 \rangle$	0,0063272	0,0102944	0,0091916	0,0148689
VS ₄ ³⁻	$\langle \Delta z^2 \rangle$	0,0027094	0,0035873	0,0082776	0,0126864
	$\langle \Delta x^2 \rangle$	0,0050201	0,0082937	0,0053996	0,0083960
	$\langle \Delta y^2 \rangle$	0,0050201	0,0082937	0,0066839	0,0106539
MoS ₄ ²⁻	$\langle \Delta z^2 \rangle$	0,0018653	0,0025452	0,0079183	0,0122641
	$\langle \Delta x^2 \rangle$	0,0054416	0,0088069	0,0054839	0,0086535
	$\langle \Delta y^2 \rangle$	0,0054416	0,0088069	0,0075616	0,0121263
WS ₄ ²⁻	$\langle \Delta z^2 \rangle$	0,0016288	0,0022446	0,0073896	0,0114802
	$\langle \Delta x^2 \rangle$	0,0052375	0,0084514	0,0051472	0,0081552
	$\langle \Delta y^2 \rangle$	0,0052375	0,0084514	0,0071987	0,0115462
HgCl ₄ ²⁻	$\langle \Delta z^2 \rangle$	0,0038512	0,0057821	0,0095228	0,0146834
	$\langle \Delta x^2 \rangle$	0,0043362	0,0070194	0,0055252	0,0087866
	$\langle \Delta y^2 \rangle$	0,0043362	0,0070194	0,0067979	0,0109149
FeCl ₄ ²⁻	$\langle \Delta z^2 \rangle$	0,0031285	0,0044403	0,0166014	0,0265608
	$\langle \Delta x^2 \rangle$	0,0121508	0,0201578	0,0119890	0,0195543
	$\langle \Delta y^2 \rangle$	0,0121508	0,0201578	0,0172262	0,0283842

Tabelle 5. Mittlere Schwingungsamplituden (in Å) in einigen tetraedrischen Thioanionen und Chloroanionen von Elementen der Gruppen VA, VB, VIB, IIB und VIII des Periodensystems

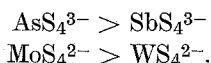
Ion	Abstand	Mittlere Schwingungsamplituden	
		$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$
AsS_4^{3-}	As—S	0,0521	0,0614
	S—S	0,0914	0,1136
SbS_4^{3-}	Sb—S	0,0503	0,0605
	S—S	0,0988	0,1240
VS_4^{3-}	V—S	0,0521	0,0599
	S—S	0,0910	0,1127
MoS_4^{2-}	Mo—S	0,0432	0,0505
	S—S	0,0890	0,1108
WS_4^{2-}	W—S	0,0404	0,0474
	S—S	0,0860	0,1072
HgCl_4^{2-}	Hg—Cl	0,0621	0,0760
	Cl—Cl	0,0976	0,1212
FeCl_4^{2-}	Fe—Cl	0,0559	0,0666
	Cl—Cl	0,1289	0,1639

Ergebnisse

Bei den meisten Thioanionen und Chloroanionen zeigte sich, daß bei der Symmetrie F_2 die Werte der nichtdiagonalen Elemente viel kleiner sind als die der Elemente in der Diagonale. Trotzdem spielen sie bei der Lösung der Säkulargleichungen eine bedeutende Rolle, da die Elemente in der Diagonale sehr empfindlich auf geringfügige Änderungen der nichtdiagonalen Elemente reagieren. Das mittlere Amplitudenquadrat des nichtgebundenen Atompaares $Y \dots Y$ ist im allgemeinen viel größer als das des gebundenen Atompaares $X—Y$ und die aller anderen Wechselwirkungen, jedoch viel kleiner als das der Knickschwingung $Y—X—Y$. Diese Reihenfolge ist also bei vielen Molekülen gerade die Umkehrung der Reihenfolge der Größen der Kraftkonstanten der Valenz- und Knickschwingungen^{3, 6, 15}. Die mittleren Amplitudenquadrate der Wechselwirkungen zwischen gebundenen und nichtgebundenen Atompaares sind im allgemeinen kleiner als die Wechselwirkungen zwischen Knickschwingungen. Die mittleren Amplitudenquadrate der Wechselwirkungen zwischen gebundenen Atompaares und Knickschwingungen, also σ_{r0} und σ_{r3} , haben — wegen der Symmetrie der ionischen Systeme — gleichen Absolutbetrag, jedoch entgegengesetzte Vorzeichen. Aus demselben Grund sind die mittleren Quadrate

der Vertikalamplituden, $\langle \Delta x^2 \rangle$ und $\langle \Delta y^2 \rangle$, im Falle gebundener Atompaare gleich groß, im Falle nichtgebundener Atompaare jedoch verschieden groß (siehe Tab. 4). Die mittleren gemischten Produkte, $\langle \Delta x \Delta y \rangle$, $\langle \Delta y \Delta z \rangle$ und $\langle \Delta z \Delta x \rangle$, verschwinden in beiden Fällen. Wie zu erwarten, wachsen alle mittleren Amplitudenquadrate mit steigender Temperatur.

Ersetzt man in irgendeinem molekularen oder ionischen System ein Atom oder mehrere Atome durch Atome mit höherem Atomgewicht, so nehmen die Grundfrequenzen ab. Dadurch erniedrigen sich die Kraftkonstanten und vergrößern sich die mittleren Amplitudenquadrate. In unserer Arbeit fanden wir zwar das gewöhnliche Verhalten der Grundschwingungen bei AsS_4^{3-} und SbS_4^{3-} , jedoch ein außergewöhnliches Verhalten bei MoS_4^{2-} und WS_4^{2-} (siehe auch Tab. 1). Die mittleren Amplitudenquadrate zeigen aber durchwegs das normale Verhalten. Bei 298 °K beträgt die Wurzel des mittleren Amplitudenquadrats 0,0521 bei As—S, 0,0503 bei Sb—S, 0,0432 bei Mo—S und 0,0404 bei W—S; bei 500 °K liegen die Verhältnisse bei diesen gebundenen Atompaaren ebenso. Die mittleren Amplitudenquadrate nehmen also in einer Reihe von dreifach negativ geladenen Thioanionen oder doppelt geladenen Thioanionen ab.



Dies zeigt, daß ein Anwachsen des Atomgewichts des Zentralatoms die mittleren Amplitudenquadrate verkleinert. Ionische Systeme zeigen also das entgegengesetzte Verhalten gegenüber molekularen Systemen¹⁶. Dies läßt sich auch auf Grund des außergewöhnlichen Verhaltens der Grundfrequenzen in einer Reihe ionischer Systeme aus derselben Gruppe des Periodensystems verstehen (siehe Tab. 1).

Die von uns auf spektroskopischem Wege ermittelten Werte der mittleren Amplitudenquadrate, der verallgemeinerten mittleren Amplitudenquadrate und der Wurzeln der mittleren Amplitudenquadrate sind bei Zimmertemperatur nur dann zuverlässig, wenn die Grundfrequenzen (sowohl der symmetrischen als auch der asymmetrischen Streckschwingungen) im Wellenzahlenbereich 200—1200 cm^{-1} liegen. Ist die Frequenz größer als 1200 cm^{-1} , so nähert sich bei Zimmertemperatur der Cotangens hyperbolicus dem Wert Eins und die Wurzel des mittleren Amplitudenquadrats des entsprechenden Atompaares wird daher eine temperaturunabhängige Funktion. Ist die Frequenz kleiner als 200 cm^{-1} , so liefert die coth-Funktion nur Näherungswerte. Die Wurzel aus dem mittleren Amplitudenquadrat ist jedoch in diesem Fall eine Funktion der Temperatur. Da die Grundfrequenzen aller in dieser Arbeit behandelten Thioanionen und Chloroanionen zwischen 200 und 1200 cm^{-1} liegen,

sind die erhaltenen Werte der mittleren Amplitudenquadrate aller gebundenen und nichtgebundenen Atompaaire verlässlich. Sie sollten von großem Nutzen sein, wenn in Zukunft Grundfrequenzen anderer verwandter Systeme berechnet sowie, wenn für beliebige Temperaturen Strukturen aufgeklärt oder Elektronenbeugungsversuche interpretiert werden sollen.

Literatur

- ¹ *G. Nagarajan*, J. Mol. Spectrosc. **12**, 198 (1964).
- ² *G. Nagarajan*, Acta Phys. Austriaca **18**, 11 (1964).
- ³ *G. Nagarajan*, Acta Phys. Austriaca **24**, 20 (1966).
- ⁴ *G. Hagen*, Acta Chem. Scand. **21**, 465 (1967).
- ⁵ *W. A. Yeros*, Mol. Physics **12**, 529 (1967).
- ⁶ *J. R. Durig* und *G. Nagarajan*, Mh. Chem. **100**, 1960 (1969).
- ⁷ *S. J. Cyvin*, Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes. Amsterdam: Elsevier. 1968.
- ⁸ *G. Nagarajan*, Indian J. pure appl. Phys. **4**, 347 (1966).
- ⁹ *G. Nagarajan* und *A. Perumal*, Acta Phys. Hung. **25**, 119 (1968).
- ¹⁰ *G. Herzberg*, Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. New York: Van Nostrand. 1960.
- ¹¹ *S. J. Cyvin*, J. Mol. Spectrosc. **5**, 38 (1960); Acta Polytechn. Scand. Ph. No. 6 (279/1960); J. Mol. Spectrosc. **6**, 333, 337 (1961).
- ¹² *A. Müller* und *B. Krebs*, J. Mol. Spectrosc. **24**, 180 (1967); *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1966; Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 (1954); *A. Müller*, *B. Krebs*, *W. Rittner* und *M. Stockburger*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 182 (1967); *Landolt-Börnstein*, Atom- und Molekularphysik, Teil 2. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer. 1954; *G. Gattow*, *A. Franke* und *A. Müller*, Naturwissensch. **52**, 428 (1965); *A. Müller* und *G. Gattow*, Z. anorg. allg. Chem. **348**, 71 (1966).
- ¹³ *S. J. Cyvin*, Spectrochim. Acta **15**, 828 (1959).
- ¹⁴ *P. Torkington*, J. Chem. Phys. **17**, 357 (1949).
- ¹⁵ *T. A. Hariharan*, Indian J. Physics **35**, 493 (1961); *B. Krebs* und *A. Müller*, J. Mol. Spectrosc. **22**, 290 (1967); *G. Nagarajan*, Bull. Soc. Chim. Belges **70**, 758 (1961); **71**, 119, 226, 240; **72**, 276; **73**, 799; Australian J. Chem. **16**, 717 (1963); *G. Nagarajan*, J. Sci. industr. Res. **21 B**, 42, 356 (1962); Indian J. pure appl. Phys. **2**, 86 (1964); Z. Naturforsch. **21 a**, 244 (1966); Acta Phys. Austriaca **21**, 355 (1966); *G. Nagarajan* und *T. A. Hariharan*, Acta Phys. Austriaca **21**, 366 (1966); *B. Krebs*, *A. Müller* und *A. Fadini*, J. Mol. Spectrosc. **24**, 198 (1967); *A. Müller*, *G. Nagarajan* und *A. Fadini*, Z. anorg. allg. Chem. **347**, 269 (1966); *J. R. Durig* und *G. Nagarajan*, Mh. Chem. **100**, 1948 (1969); *S. J. DeVilliers* und *G. Nagarajan*, Acta Cient. Venezol. **20**, 52 (1969); *N. K. Sanyal*, *H. S. Singh*, *A. N. Pandey* und *B. P. Singh*, Indian J. pure appl. Phys. **8**, 72 (1970).
- ¹⁶ *G. Nagarajan*, *J. R. Durig* und *A. Müller*, Mh. Chem. **98**, 1545 (1967); *G. Nagarajan* und *A. Müller*, Mh. Chem. **98**, 73 (1967); *G. Nagarajan*, Indian J. pure appl. Phys. **4**, 423 (1966); Acta Phys. Polon. **29**, 841 (1966); Acta Phys. Austriaca **21**, 355 (1966); Bull. Soc. Chim. Belges **72**, 537 (1963); **73**, 850 (1964); Indian J. pure appl. Phys. **2**, 145 (1964).