

Schwingungsfrequenzen komplex gebundener Oxalatanionen

HERMANN HARTMANN und ERNST-ALBRECHT REINSCH

Institut für physikalische Chemie
der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt am Main

Eingegangen am 13. Oktober 1966

Die Änderungen, die die Schwingungsfrequenzen von Oxalatanionen beim Einbau in Komplexe erfahren, werden berechnet, wobei die Kraftkonstanten des Urey-Bradley-Potentials als Justierungsparameter verwendet werden. Es zeigt sich dann, daß sich die Ergebnisse mittels eines elektrostatischen Modells für den Komplex interpretieren lassen.

The changes in the vibrational frequencies of oxalate anions which will result when the anion is built into a metal complex have been calculated, using the force constants of the Urey-Bradley potential as variable parameters. It is shown that it is possible to interpret the results in terms of an electrostatic model for the complex.

Les variations des fréquences de vibration des anions oxalate, par formation d'un complexe métallique, ont été calculées en utilisant les constantes de force du potentiel d'Urey-Bradley comme paramètres variables. On montre qu'il est possible d'interpréter les résultats en termes d'un modèle électrostatique du complexe.

1. Einleitung

In der vorliegenden Untersuchung soll die Frage erörtert werden, ob es möglich ist, aus den Schwingungsfrequenzen von Liganden in Metallkomplexen Rückschlüsse auf die Art der Bindung Ligand — Zentralatom zu ziehen. In diesem Zusammenhang wurden die Infrarot-Spektren einer Reihe von Oxalato-Komplexen untersucht.

Der dabei eingeschlagene Weg war, sich eine Anzahl von Modellen für das Komplexion zu machen, dann deren Schwingungsfrequenzen zu berechnen und diese schließlich mit den (ebenfalls berechneten) Frequenzen des freien Anions zu vergleichen. Die sich auf diese Weise ergebenden Frequenzverschiebungen kann man nun den entsprechenden gemessenen Werten gegenüberstellen und ist dann in der Lage, sich ein Urteil darüber zu bilden, ob ein bestimmtes Modell in Einklang mit dem experimentellen Spektrum steht und so eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür spricht, daß die dem Modell unterliegenden Vorstellungen wesentliche Züge des realen Moleküls wiedergeben.

2. Die experimentellen Daten

a) Freies Oxalatanion

Tab. 1 enthält zwei der Literatur entnommene Sätze von Schwingungsfrequenzen des freien Oxalatanions [1, 2], deren Werte — bis auf eine der beiden B_{1g} -Banden — befriedigend übereinstimmen. Wir haben uns im folgenden auf die zweite, von MURATA [2] angegebene Folge gestützt.

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen des freien Oxalatanions (cm⁻¹)

Symmetrie ^a	gemessen		berechnet ^b
	Ref. [1]	Ref. [2]	
<i>A_g</i>	1489 ^c	(1450)/1485 ^c	1456
	902 ^c	898 ^c	930
	456 ^c	443 ^c	395
<i>B_{2u}</i>	1600	1627	1604
	?	?	258
<i>B_{1g}</i>	1647 ^c	1664 ^c	1689
	317 (?)	545 ^c	489
<i>B_{3u}</i>	1310	1338	1365
	772	768	774

^a Zur Lage der Koordinatenachsen vgl. Fig. 1.

^b diese Arbeit.

^c Raman-Linie.

b) Oxalatokomplexe

In Tab. 2 sind die Banden im Bereich von etwa 800 bis 1800 cm⁻¹ von einer Reihe von Oxalatokomplexen zusammengestellt, die im wesentlichen einer Veröffentlichung von SCHMELZ u. Mitarb. [1] entnommen sind. Die Frequenzverschiebungen gegenüber dem freien Anion* (in Klammern nach den Wellenzahlen

* Ist die Bande infolge der Anwesenheit von mehreren Oxalatliganden aufgespalten, wurde ein mittlerer Wert benutzt.

Tabelle 2. Infrarotbanden zwischen 800 und 1800 cm⁻¹ einiger Oxalatokomplexe^{a, b}

Symmetrie	(AlOx ₃) ³⁻		(CrOx ₃) ³⁻	(FeOx ₃) ³⁻	(CoOx ₃) ³⁻
	Ref. [1]	Ref. [3]			
<i>A_g</i>	1400 (-85)	1406 (-80)	1400 (-85)	1390 (-95)	1397 (-90)
	906 (+10)	908 (+10)	903 (+5)	890 (-10)	900 (0)
	478 (+35)		480 (+35)		470 (+25)
<i>B_{3u}</i>		1658 (+30)	1640 bis 1650 ^c (+20)		
<i>B_{1g}</i>	1725 (+45)	1724 (+45)	1710 (+30)	1710 (+30)	1710 (+30)
	1695	?	1680	1680	1680
	577 (+30)		540 (-5)	528 od. 574 (?)	561 (+15)
<i>B_{3u}</i>	1290 (-60)	1305 (-35)	1300 (-60)	1265 (-80)	1300 (-60)
	1268		1255	1248	1255
	820 (+40)	?	823 (+45)	802 (+25)	823 (+45)
	800	805	804	785	805

^a Wenn nicht eigens angegeben: Ref. [1] entnommen.

^b in Klammern: auf ±5 abgerundete Verschiebungen gegenüber den Werten von Tab. 1 vorletzte Spalte.

^c Ref. [4].

angegeben) sind bei all den verschiedenen Komplexen erstaunlich konstant. Ein systematischer Gang mit der Ladung des Zentralatoms ist übrigens dabei nicht festzustellen.

Man kann mithin ohne weiteres von einem generellen Verhalten einer Bande beim Einbau des Anions in einen Komplex sprechen. Das gibt die Berechtigung, diesen Einbau als einen Grundvorgang aufzufassen, so daß hinfort nur noch vom Komplex schlechthin die Rede zu sein braucht.

3. Die geometrischen Daten

Für unsere Rechnungen sind die geometrischen Daten des freien Anions ebenfalls von MURATA [2] übernommen worden. Die gleiche räumliche Anordnung der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wird auch dem Komplex zugrunde gelegt. Das zusätzlich vorhandene Zentralatom (im folgenden mit ZA abgekürzt) liegt in der Ebene des Anions, und zwar in einer Entfernung von der C-C-Bindung, daß der Winkel $O^{(1)}-ZA-O^{(3)} 90^\circ$ beträgt (Fig. 1).

Der Abstand $ZA-Nachbar-O$ beträgt unter diesen Umständen 1.98 \AA , was mit dem Ionenradius von O^{2-} (1.32 \AA) und dem der Kationen (etwa 0.57 bis 0.70 \AA) recht gut übereinstimmt.

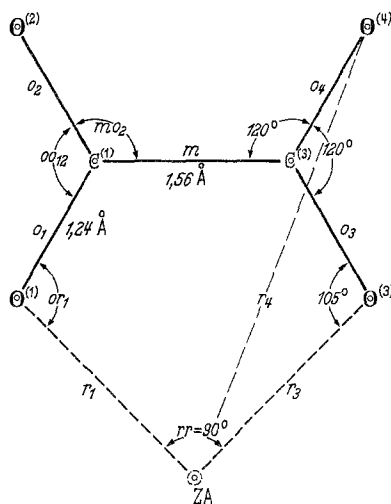


Fig. 1. Bezeichnung der inneren Koordinaten und angenommene Gleichgewichtslage

$[\text{CrOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	$[\text{CuOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	$(\text{PdOx}_2)^{2-}$	$[\text{PdOx}(\text{NH}_3)_2]$	Verschiebung
1395 (-90)	1412 (-75)	1390 (-95)	1400 (-85)	-75 bis -95
885 (-15)	898 (0)	890 (-10)	895 (-5)	-10 bis +10
	497 (+55)	454 (+10)	467 (+25)	+25 bis +55
1660 (+35)			1665 (+40)	+30 bis +40
1715 (+40)	1725 (+40)	1705 (+30)	1695 (+30)	+30 bis +45
1690	1680 (+40)	1680 (+30)	549 (+5)	
542 (-5)	558 (+15)	570 (+25)	549 (+5)	-5 bis +30
1256 (-80)	1275 (-65)	1240 (-100)	1250 (-90)	-60 bis -100
813 (+45)	809 (+40)	813 (+45)	823 (+45)	
			799 (+45)	+35 bis +45

Um das Problem nicht zu kompliziert werden zu lassen, sollen alle Komplexe als siebenatomige Gebilde betrachtet werden, wobei das siebente Atom mit der Masse des Zentralatoms und der übrigen Liganden belegt wird. Es zeigt sich übrigens, daß die Masse dieses siebenten Atoms im wesentlichen nur die sehr tief liegenden und in diesem Rahmen sowieso nicht behandelten Schwingungen des gesamten Liganden gegen den Kern beeinflussen. Deshalb ist eine solche vereinfachte Behandlungsweise nicht allzu tragisch zu nehmen, zumal ja auch die in Abschnitt 2 (Fußnote) erwähnten Aufspaltungen gering sind.

Symmetriekoordinaten, die Schwingungen aus der xy -Ebene heraus beschreiben, kombinieren aus gruppentheoretischen Überlegungen nicht mit solchen, die zu Bewegungen in der Ebene gehören. Erstere transformieren sich nämlich bei Spiegelung an der xy -Ebene nach A'' , letztere aber nach A' . Das ist deshalb sehr bequem, weil es damit möglich ist, beide Gruppen von Bewegungen zu separieren. Die zur ersten Gruppe gehörigen Banden sind ziemlich langwellig und ihre Zuordnung ist unsicher, so daß sie für unseren Zweck ohnehin ausscheiden. Wir haben es deshalb im folgenden nur noch mit einem Bewegungsproblem in der Ebene zu tun. Die zugehörigen inneren Koordinaten sind Fig. 1 zu entnehmen.

4. Das freie Anion

Rechnungen für das freie Anion sind bereits sowohl von SCHMELZ u. Mitarb. [1] als auch von MURATA [2] ausgeführt worden. Wir haben sie lediglich mit einem leicht abgeänderten Satz von Kraftkonstanten, die uns etwas vorteilhafter erschienen, wiederholt. Diese Größen sind in Tab. 3 und die mit ihnen erhaltenen Ergebnisse in der letzten Spalte von Tab. 1 zu finden.

5. Das Anion im Komplex

Zur Berechnung der Schwingungsfrequenzen des Anions im Komplex müssen die Bewegungsgleichungen für das System Zentralatom plus Liganden gelöst werden, was hier mit der in Abschnitt 3 gemachten Einschränkung, daß nämlich das Zentralatom zugleich auch die übrigen Liganden vertritt, geschehen soll. Dabei treten neben den inneren Koordinaten des freien Anions zwei weitere auf:

Tabelle 3. *Molekulare Kraftkonstanten* ($\times 10^5$ dyn/cm)

	freies Anion	Anion im Komplex
$K(\text{C}-\text{C})$	2,40	1,85
$K(\text{C}-\text{O})$	7,95	7,95
$K(\text{O}-\text{ZA})$	—	0,93
$H(\text{C}-\text{C}-\text{O})$	0,39	0,41 ⁵
$H(\text{O}-\text{C}-\text{O})$	0,33	1,18
$H(\text{O}-\text{ZA}-\text{O})$	—	0
$H(\text{C}-\text{O}-\text{ZA})$	—	0
$F'(\text{C}, \text{O})$	0,075	0,075
$F'(\text{O}, \text{O})$	-0,05	0,95
$F(\text{C}, \text{O})$	0,30	0,25
$F(\text{O}, \text{O})$	2,66	2,66
$F'(\text{C}, \text{ZA})$	—	-0,05
$F(\text{C}, \text{ZA})$	—	0,20

r_1 und r_3 (Fig. 1). Als Symmetriekoordinaten des Problems werden die des freien Anions (ξ_1 bis ξ_9 vgl. Ref. [2]) und zusätzlich

$$\xi_{10} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 + \Delta r_3)$$

und

$$\xi_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_1 - \Delta r_3)$$

verwendet. Die für diese Koordinaten benötigten Elemente der G -Matrix sind im Appendix angegeben.

Die F -Matrix muß ebenfalls erweitert werden, und zwar um Terme für die

1. Bindungsstreckung $\Delta r_{1(3)}$:

$$\frac{1}{2} K(\text{O-ZA}) [(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_3)^2],$$

2. Winkelbeugung $\Delta or_{1(3)}$:

$$\frac{1}{2} H(\text{C-O-ZA}) or [(\Delta or_1)^2 + (\Delta or_3)^2]$$

und Δrr :

$$\frac{1}{2} H(\text{O-ZA-O}) r^2 (\Delta rr)^2$$

und schließlich

3. Wechselwirkung von $\text{C}^{(i)}$ und ZA als übernächste Nachbarn:

$$F'(\text{C.ZA}) q[\Delta q_1 + \Delta q_3] + \frac{1}{2} F(\text{C.ZA}) [(\Delta q_1)^2 + (\Delta q_3)^2]$$

mit offensichtlicher Bedeutung von q . Nicht indizierte Koordinaten bedeuten durchweg Koordinatenwerte im Gleichgewicht.

Außer dem Auftreten dieser zusätzlichen Terme im Potential ist zu erwarten, daß sich die molekularen Kraftkonstanten des Anions *selbst* beim Einbau in den Komplex ändern, und zwar gilt wegen der verlorengegangenen Symmetrieebene (Symmetrierniedrigung von D_{2h} auf C_{2v}) nicht mehr von vorn herein $K(\text{C-O}^{(1)}) = K(\text{C-O}^{(2)})$, $H(\text{C-C-O}^{(1)}) = H(\text{C-C-O}^{(2)})$ usw.

Allerdings stellt sich beim Justieren der Kraftkonstanten heraus, daß die Änderungen, die beispielsweise die Konstanten $K(\text{C-O}^{(1)})$ und $K(\text{C-O}^{(2)})$ an den Frequenzen hervorrufen, praktisch gleich sind, so daß sich im Endeffekt nur die Summen solcher Paare justieren lassen. Ein Gleiches gilt für alle anderen Paare von H - F' - und F -Konstanten. Der Grund dafür liegt darin, daß die Symmetrie des freien Anions eben nur verhältnismäßig schwach gestört wird.

Die Elemente der F -Matrix lassen sich in üblicher Weise berechnen (siehe Appendix).

Tabelle 4. *Symmetriekoordinaten*

freies Anion		Komplex	freies Anion		Komplex		
ξ_1	}	}	ξ_4	}	}		
ξ_2			ξ_5				
ξ_3			A_g	B_{1g}			
ξ_6	}		A_1	ξ_8		}	B_1
ξ_7				B_{2u}			
ξ_{10}	—			ξ_{11}		—	

Tabelle 5. Berechnete Frequenzen von Modellen für Oxalatokomplexe^a

	gemessene Verschiebungen aus Tab. 2	berechnete Frequenzen ^a		Modell 6d
		$m_{ZA} = 228,05$	$m_{ZA} = 140,76$	
ν_6	+30 bis +40	1655 (+51)	1655 (+51)	1598 (-6)
ν_1	-75 bis -95	1359 (-98)	1359 (-98)	1458 (+1)
ν_2	-10 bis +10	944 (+15)	944 (+15)	925 (-5)
ν_3	+25 bis +55	431 (+36)	433 (+38)	384 (-12)
ν_7	?	304 (+46)	304 (+46)	37 (-221)
ν_{10}	—	160	172	—
ν_4	+30 bis +45	1747 (+58)	1747 (+58)	1559 (-130!!)
ν_8	-60 bis -100	1308 (-57)	1308 (-57)	1368 (+3)
ν_9	+35 bis +45	807 (+33)	807 (+33)	731 (-43)
ν_5	- 5 bis +30	509 (+20)	509 (+20)	134 (-355!!)
ν_{11}	—	265	273	—

^a in Klammern: Verschiebungen gegen Tab. 1 letzte Spalte.

Infolge der Symmetrie des Komplexes kombinieren beim Lösen der Bewegungsgleichungen nur Freiheitsgrade gleicher Rasse. Tab. 4 gibt einen Überblick über das Transformationsverhalten der ξ_i . Führt man nun die Rechnung unter systematischer Änderung der Kraftkonstanten aus, so erweist sich ein in der letzten Spalte von Tab. 3 angegebener Satz als optimal. Die Masse des Zentralatoms ist dabei mit der Masse eines Chromatoms plus der zweier Oxalatanionen (Molekulargewicht insgesamt 228,05) belegt worden. Tab. 5 enthält die mit diesen Werten berechneten Frequenzen. Wie schon erwähnt, ändern sich solche von Interesse mit m_{ZA} nur geringfügig. Deshalb findet man in Tab. 5 zum Vergleich einen Satz, der sich ergibt, wenn man für m_{ZA} die Masse von $[Pd(NH_3)_2]^{2+}$ einsetzt.

6. Interpretation der Ergebnisse mittels eines elektrostatischen Modells

Die eingangs gestellte Frage lautete, ob das Schwingungsspektrum des Komplexes Aussagen über die Natur der Ligandenbindung möglich macht. Insbesondere wird man fragen, ob ein einfaches elektrostatisches Modell in Widerspruch zu den eben erhaltenen Ergebnissen steht. Um eine Antwort hierauf zu finden, muß man die Einschränkungen kennen, die ein solches Modell nach sich zieht. Zu diesem Zweck beginnen wir damit, ein Bild von den Kräften, die für diesen Fall zu erwarten wären, und ihren vermutlichen Wirkungen zu entwerfen.

a) Das Anion im elektrostatischen Feld des Zentralatoms

Das Zentralatom trage die positive Ladung Z und jedes der Sauerstoffatome des Anions sei mit der negativen Ladung $-z$ behaftet. Befindet sich das Anion nun im Feld des Zentralatoms, so werden natürlich Coulomb-Kräfte zwischen Zentralatom einerseits und den Sauerstoffatomen andererseits wirksam werden. Dazu treten dann aber noch infolge der gegenseitigen Abstoßung der Elektronenhüllen Gegenkräfte in Richtung der Verbindungslinie ZA — Nachbar-O, die gerade so groß sind, daß sie die y -Komponente der Coulomb-Kräfte kompensieren (K_i und K_i in Fig. 2).

Wenn man das elektrostatische Potential

$$V = -zZ \sum_{i=1}^4 \frac{1}{r_i}$$

um die Gleichgewichtslage bis Glieder einschließlich zweiter Ordnung entwickelt, so erhält man

$$V = -zZ \left[\left(\frac{\partial}{\partial x_1} \frac{1}{r_1} \right)_{r_1=r} (\Delta x_1 - \Delta x_3) + \left(\frac{\partial}{\partial y_1} \frac{1}{r_1} \right)_{r_1=r} (\Delta y_1 + \Delta y_3) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial}{\partial x_2} \frac{1}{r_2} \right)_{r_2=r'} (\Delta x_2 - \Delta x_4) + \left(\frac{\partial}{\partial y_2} \frac{1}{r_2} \right)_{r_2=r'} (\Delta y_2 + \Delta y_4) \right] \\ + \text{Glieder zweiter Ordnung}$$

(gestrichene Werte sind den Sauerstoffatomen 2 und 4 zugeordnet). Abstoßungskräfte von Richtung und Betrag wie gefordert haben das Potential

$$-zZ \left[- \left(\frac{\partial}{\partial y_1} \frac{1}{r_1} \right)_{r_1=r} - \left(\frac{\partial}{\partial y_2} \frac{1}{r_2} \right)_{r_2=r'} \right] (\Delta y_1 + \Delta y_3 - \Delta x_1 + \Delta x_3).$$

Addiert man es zu V , so werden damit diejenigen linearen Glieder, die zu einer Translation des Anions in Richtung der y -Achse führen würden, Null. Die restlichen gehören zu den inneren Freiheitsgraden des Anions und bewirken eine Verzerrung, deren Ausmaß sich durch Lösen des Gleichungssystems

$$\sum F_{ik} \xi_k + F'_i = 0$$

ergibt, welches aus der Bedingung

$$F + V = F_{\text{gesamt}} = \sum F'_i \xi_i + \\ + \frac{1}{2} \sum F_{ik} \xi_i \xi_k = \text{konstant}$$

folgt. Mit ξ_i sind hier wieder die Symmetriekoordinaten und mit F'_i bzw. F_{ik} die

Glieder erster und zweiter Ordnung des Potentials $F + V$ bezeichnet. Dabei geht in die F'_i allein das elektrostatische Potential ein und bei den F_{ik} sind zu den Termen für die potentielle Energie des freien Anions noch die Glieder zweiter Ordnung des Kernpotentials V zu addieren. Die Ausdrücke für V sind im Appendix zusammengestellt.

Das Zentralatom trägt in den in Tab. 2 aufgeführten Komplexen die Ladung $2e$ oder $3e$ ($e = \text{Elementarladung}$). Hier soll, um Polarisations- und dergleichen Effekte zu berücksichtigen, einheitlich mit $Z = 1,5e$ gerechnet werden. Setzt man für die Ladung z an den Sauerstoffatomen den Wert $e/2$, so ergeben sich dann folgende Änderungen der inneren Koordinaten

$$\Delta m = +0,03 \text{ \AA} \\ \Delta o_1 = \Delta o_3 = \simeq 0 \\ \Delta o_2 = \Delta o_4 = \simeq 0 \\ \Delta mo_1 = \Delta mo_3 = +14,3^\circ \\ \Delta mo_2 = \Delta mo_4 = -9,1^\circ.$$

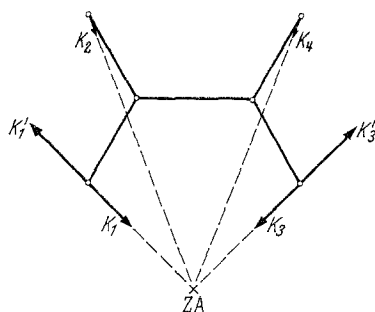


Fig. 2. Die auf das Anion wirkenden Kräfte im elektrostatischen Modell

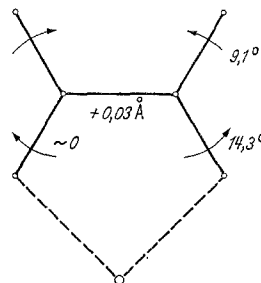


Fig. 3. Die Verzerrungen des Anions

Natürlich können höchstens die gegenseitigen Verhältnisse dieser Zahlen im Rahmen solch roher Betrachtungen einen Sinn haben. Entnehmen läßt sich also lediglich, daß die α_i praktisch ungeändert bleiben, m schwach gedehnt wird, die O-Atome 2 und 4 ziemlich stark und die O-Atome 1 und 3 noch stärker abgebogen werden. Enthielte das Potential des freien Anions F keine Glieder höherer als zweiter Ordnung, so bliebe die Verzerrung ohne Einfluß auf dessen Kraftkonstanten. Da aber das Ausmaß der Verzerrung (insbesondere das der Winkel) unserer Abschätzung nach ziemlich beträchtlich zu sein scheint, ist doch wohl anzunehmen, daß sich die Anharmonizitätsglieder bereits bemerkbar machen und damit die inneren Kraftkonstanten des Anions ändern.

Das elektrostatische Feld des Zentralatoms läßt also andere Kraftkonstanten als die vor dem Einbau in einen Komplex erwarten, allerdings mit der Einschränkung, daß bei denjenigen Koordinaten, die sich durch die Verzerrung nicht ändern, auch die zugehörigen Kraftkonstanten unverändert bleiben. Man könnte dies als ein erstes Kriterium für die Berechtigung eines elektrostatischen Modells werten.

b) Das elektrostatisch gebundene Anion

Was läßt sich nun über die neu im Potential auftretenden Glieder sagen? Geht man von der Vorstellung eines elektrostatischen Komplexes aus, so ist $K(\text{O-ZA})$ einer Bindung zugeordnet, deren Kraftkonstante sich durch einfache Überlegungen abschätzen lassen muß. Nimmt man für die Anziehung das Coulomb-Potential $-B/r$ und für die Abstoßung der Elektronenhüllen ein Potential A/r^6 , so ist

$$V_{\text{O-ZA}} = \frac{A}{r_1^6} - \frac{B}{r_1}.$$

Daraus folgt für den Gleichgewichtsabstand

$$6A = B r^5$$

und für die zweite Ableitung

$$\left(\frac{d^2 V_{\text{O-ZA}}}{dr^2} \right)_{r_1=r} = \frac{5B}{r^3}.$$

Für die Kraftkonstante, die ja gleich der zweiten Ableitung des Potentials ist, gilt mithin, wenn man für B den Zahlenwert von zZ einsetzt

$$K(\text{O-ZA}) = \frac{15 \times 0.7^2 e^2}{2 r^3} \simeq 1 \times 10^5 \text{ dyn/cm}.$$

Sie ist also wesentlich kleiner als die einer homöopolaren Bindung (vgl. die Werte für C-C und C-O!). Diese Aussage läßt sich leicht nachprüfen und stellt ein weiteres Kriterium für unser Modell dar.

Die r_2 und r_4 enthaltenden Terme von V scheinen F' - und F -Terme im Urey-Bradley-Potential für die Wechselwirkung von ZA und Nichtnachbar-O zu fordern. Nun ist aber deren Abstand mit 3.92 \AA etwa doppelt so groß wie der zwischen $\text{O}^{(1)}$ und $\text{O}^{(2)}$ (2.15 \AA), dessen F' -Glieder bereits fast Null sind, und die F -Werte nehmen mit größer werdendem Abstand sehr schnell ab (die zweiten Ableitungen von $1/r$ gehen mit r^{-3} !). So ist wohl nicht zu erwarten, daß diese Terme die Frequenzen wesentlich beeinflussen. Solche Wechselwirkungen überüberrächster Nachbarn werden üblicherweise sowieso außer Betracht gelassen (vgl. z. B. die F - und F' -Terme für $\text{O}^{(1)}$, $\text{O}^{(3)}$). Dagegen ist es denkbar, daß die Wechselwirkung

des Zentralatoms mit den Kohlenstoffatomen spürbar ist, weil es sich bei ihnen immerhin um übernächste Nachbarn handelt. Diese Größen sind deshalb auch in die Rechnung mit einbezogen worden.

Ein drittes, ebenfalls leicht nachzuprüfendes Kriterium schließlich bilden die Winkelkräfte, die aus einer Abbiegung der Winkel rr und or_i resultieren. Sie dürfen in einem elektrostatisch gebundenen Komplex natürlich nicht wesentlich von Null verschieden sein. Dagegen wäre sehr wohl zu erwarten, daß bei Vorliegen von homöopolaren O-ZA-Bindungen sich ein Abbiegen der Winkel am Sauerstoffatom energetisch bemerkbar machen würde.

c) Prüfung der Kriterien

Wie weit sind nun diese Bedingungen erfüllt? Zunächst überzeugt man sich schnell, daß der für $K(\text{O-ZA})$ gefundene Wert von $0,93 \times 10^5$ dyn/cm tatsächlich gut mit dem überschlagenen Wert übereinstimmt.

Die beiden weiteren Forderungen sind ebenfalls erfüllt, wie ein Blick auf Tab. 3 lehrt: Die Größen $H(\text{C-O-ZA})$ und $H(\text{O-ZA-O})$ sind Null und ein Vergleich der Verzerrungen mit den Änderungen der Kraftkonstanten zeigt, daß die den o_i zugeordneten Werte $K(\text{C-O})$ konstant geblieben sind, $K(\text{C-C})$ im Einklang mit der Bindungsdilatation abnimmt und schließlich auch die Größen, die mit einer Winkeländerung zusammenhängen, sich teilweise beträchtlich geändert haben.

Dabei lassen sich allerdings — wie schon erwähnt — nicht alle Größen gesondert bestimmen. Bei $H(\text{C-C-O}^{(1)})$ und $H(\text{C-C-O}^{(2)})$ beispielsweise läßt sich nur feststellen, daß beide insgesamt um $2 \times (0,415 - 0,39) \times 10^5$ dyn/cm zugenommen haben. Unbekannt bleibt dagegen, wie sich der Betrag auf beide Größen verteilt. Deshalb ist in Tab. 3 auch lediglich ein Wert für $H(\text{C-C-O})$ angegeben worden. Entsprechendes gilt für die anderen Paare.

Ihre Änderungen lassen sich sowieso kaum diskutieren. Festzustellen ist nur, daß sich die Konstanten, die mit dem Winkel om_i zusammenhängen, weit weniger verändert haben als die von oo , deren Betrag auffallend groß geworden ist. Denkbar ist immerhin, daß sich die Winkeländerungen bei ladungstragenden Atomen in den Kraftkonstanten besonders stark auswirken.

Die Werte für F' und $F(\text{C.ZA})$ liegen übrigens im üblichen Rahmen.

d) Ein vereinfachtes elektrostatisches Modell

Da also ein elektrostatisches Modell — wenigstens in dem betrachteten Rahmen — akzeptabel erscheint, liegt die Versuchung nahe, eine noch stärker vereinfachende Vorstellung zu testen.

Diese besteht darin, das Anion auch im Komplex noch als ein in Bezug auf seine inneren Bewegungen selbständiges Gebilde aufzufassen. Das Zentralatom würde dann in diese Vorgänge lediglich durch sein elektrisches Feld eingreifen, nicht aber als ein infolge seiner Masse am Schwingungsvorgang beteiligter Körper. Die Frequenzen werden in diesem Fall nur noch durch die Glieder zweiter Ordnung des Zusatzpotentials V von Abschnitt 6a modifiziert.

Wiederholt man die Rechnung für das freie Anion, und zwar zunächst mit den unveränderten Kraftkonstanten, jedoch mit $F_{ik} + V_{ik}$ anstelle der einfachen F_{ik} , so ergeben sich die Frequenzen, die in Tab. 5 Spalte 3 eingetragen sind.

Man kann aus ihnen sofort ablesen, daß dieses Modell für die Beschreibung der inneren Bewegungen von komplexgebundenem Oxalat untauglich ist. Als einzige richtige Aussage ergibt sich die Nichtverschiebung der Bande ν_2 . Dagegen zeigen insbesondere die Banden ν_4 und ν_5 ein völlig falsches Verhalten: eine sehr starke Verschiebung zu längeren Wellenlängen, während beide in Wirklichkeit in entgegengesetzter Richtung verschoben sind. Diese Verschiebungen sind so groß, daß sie sich durch Änderung an den molekularen Kraftkonstanten nicht überkompensieren lassen. Ein derartig vereinfachtes Modell erweist sich mithin für das hier behandelte Problem als unbrauchbar.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit und dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchrechnung der Programme.

Appendix

a) Die G-Matrix für den Komplex

$$\begin{aligned} G_{1,10} = G_{4,10} = G_{6,11} = G_{8,11} &= -\sqrt{2-\sqrt{3}}\mu_0/\sqrt{8} \\ G_{3,10} = G_{9,11} &= -\sqrt{3(2+\sqrt{3})}\mu_0/(\sqrt{8}o) \\ G_{5,10} = G_{7,11} &= \sqrt{2+\sqrt{3}}\mu_0/(\sqrt{8}o) \\ G_{10,10} = G_{11,11} &= \mu_{ZA} + \mu_0. \end{aligned}$$

Alle übrigen Elemente, die die Indizes 10 oder 11 enthalten, sind Null. Alle Elemente, die diese Koordinaten überhaupt nicht enthalten, sind die gleichen wie in Ref. [2].

b) Die F-Matrix für den Komplex

$$\begin{aligned} F_{1,1} &= (f_o + f_{o'})/2 + f_o' \\ F_{1,2} &= (f_m' + f_m'')/\sqrt{2} \\ F_{1,3} &= (-f_o^{mo} - f_{o'}^{mo'} + 2f_o^{oo'} + 2f_{o'}^{oo'})/\sqrt{12} \\ F_{1,4} &= (f_o - f_{o'})/2 \\ F_{1,5} &= (f_o^{mo} - f_{o'}^{mo'})/2 \\ F_{1,10} &= f_r^o/\sqrt{2} \\ F_{2,2} &= f_m \\ F_{2,3} &= -(f_m^{mo} + f_m^{mo'})/\sqrt{6} \\ F_{2,4} &= (f_m' - f_m'')/\sqrt{2} \\ F_{2,5} &= (f_m^{mo} - f_m^{mo'})/\sqrt{2} \\ F_{2,10} &= f_r^r \\ F_{3,3} &= (f_{mo} + f_{mo'} + 4f_{oo'})/6 \\ F_{3,4} &= (-f_o^{mo} + f_{o'}^{mo'} + 2f_o^{oo'} - 2f_{o'}^{oo'})/\sqrt{12} \\ F_{3,5} &= (-f_{mo} + f_{mo'})/\sqrt{12} \\ F_{3,10} &= -f_r^{mo}/\sqrt{6} \\ F_{4,4} &= (f_o + f_{o'})/2 - f_o' \\ F_{4,5} &= (f_o^{mo} + f_{o'}^{mo'})/2 \\ F_{4,10} &= f_r^o/\sqrt{2} \\ F_{5,5} &= (f_{mo} + f_{mo'})/2 \\ F_{5,10} &= f_r^{mo}/\sqrt{2} \\ F_{10,10} &= f_r. \end{aligned}$$

Ungestrichene Größen: Sauerstoffatome 1 und 3; gestrichene: 2 und 4.

Die Matrixelemente für die Indizes 6—9 und 11 erhält man, wenn man die Umstellungen $1 \rightarrow 8$, $3 \rightarrow 9$, $4 \rightarrow 6$, $5 \rightarrow 7$, $10 \rightarrow 11$ vornimmt. Bei den Formeln für die F_{ik} ist noch zu beachten, daß sich die Indizes der f — anders als in Ref. [2]— für die Indizes 1—5 und 10 auf die inneren Koordinaten

$$\Delta o^s, \Delta r^s, \Delta mo^s, \Delta oo'^s \text{ und } \Delta m,$$

für die Indizes 6—9 und 11 auf

$$\Delta o^a, \Delta r^a, \Delta mo^a, \Delta oo'^a$$

beziehen. Diese sind definiert durch

$$\Delta o^{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta o_1 \pm \Delta o_3) \quad \text{usw.}$$

Die Ausdrücke für die f -Werte sind nicht explizit gebildet worden, weil ihre Berechnung innerhalb der Rechenprogramme erfolgte. Man erhält sie aus dem Urey-Bradley-Ansatz nach Elimination aller Δq und der Winkel Δor_i und Δrr mittels der Beziehungen

$$\begin{aligned} \Delta or^a &= -\frac{1}{r} \left\{ \xi_{11} + \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{3} \Delta o^a + m \Delta mo^a \right] \right\}, \\ \Delta or^s &= -\frac{1}{r} \left\{ \xi_{10} - \Delta m - \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Delta o^s + (\sqrt{3}o + \sqrt{2}r) \Delta mo^s \right] \right\} \end{aligned}$$

und

$$\Delta rr = -\sqrt{2} (\Delta or^s + \Delta mo^s).$$

c) Die Koeffizienten des elektrostatischen Zusatzpotentials, bezogen auf Symmetriekoordinaten

Es bedeuten

γ_i : \sphericalangle y -Achse — Gerade durch ZA und $O^{(i)}$, immer positiv.

r_i : Abstand ZA— $O^{(i)}$ (vgl. Fig. 1).

1. lineare Glieder

$$\begin{aligned} V_2' &= -A \\ V_1' &= -A/2 + \sqrt{3}C \\ V_3' &= (-\sqrt{3}A/2 - 2C) o/\sqrt{3} \\ V_6' &= -B/2 \\ V_7' &= -\sqrt{3}B/2o. \end{aligned}$$

Alle übrigen Elemente sind Null.

2. quadratische Glieder

$$\begin{aligned} V_{2,2} &= D \\ V_{1,2} &= D/2 + \sqrt{3}G/2 \\ V_{2,6} &= E/2 + \sqrt{3}F/2 \\ V_{2,3} &= -(\sqrt{3}D/2 - G/2) o/\sqrt{3} \\ V_{2,7} &= (\sqrt{3}E/2 - F/2) o \\ V_{1,1} &= V_{4,4} = V_{6,6} = V_{8,8} = D/4 + \sqrt{3}G/2 + 3H/4 \\ V_{1,6} &= V_{4,8} = E/4 + \sqrt{3}F/2 + 3J/4 \\ -\sqrt{3}V_{1,3} &= V_{4,5} = V_{6,7} = -\sqrt{3}V_{8,9} = [\sqrt{3}(D - H)/4 + G/2] o \\ V_{1,7} &= -\sqrt{3}V_{3,6} = -\sqrt{3}V_{4,9} = V_{5,8} = [\sqrt{3}(G - J)/4 + F/2] o \\ 3V_{3,3} &= V_{5,5} = V_{7,7} = 3V_{9,9} = (3D/4 - \sqrt{3}G/2 + H/4) o^2 \\ V_{3,7} &= V_{5,9} = -(3E/4 - \sqrt{3}F/2 + J/4) o^2/\sqrt{3}. \end{aligned}$$

Alle übrigen Elemente sind Null.

Dabei wurden die Abkürzungen

$$\begin{aligned} \left. \begin{array}{l} A = \\ B = \end{array} \right\} & zZ(\cos \gamma_2 \pm \sin \gamma_2)/r_2^2 \\ C = & zZ(\cos \gamma_2)/r_2^2 \\ \left. \begin{array}{l} D = \\ E = \end{array} \right\} & zZ/2 [(1 - 3 \sin^2 \gamma_1)/r_1^3 \pm (1 - 3 \sin^2 \gamma_2)/r_2^3] \\ \left. \begin{array}{l} F = \\ G = \end{array} \right\} & 3zZ/2 (\sin \gamma_1 \cos \gamma_1/r_1^3 \pm \sin \gamma_2 \cos \gamma_2/r_2^3) \\ \left. \begin{array}{l} H = \\ J = \end{array} \right\} & zZ/2 [(1 - 3 \cos^2 \gamma_1)/r_1^3 \pm (1 - 3 \cos^2 \gamma_2)/r_2^3] \end{aligned}$$

verwendet.

Literatur

- [1] SCHMELZ, M. J., T. MIJAZAWA, S. MIZUSHIMA, T. J. LANE, and J. V. QUAGLIANO: Spectrochim. Acta **9**, 51, (1957).
 [2] MURATA, H., and K. KAWAI: J. chem. Physics **25**, 589 (1956).
 [3] — — J. chem. Physics **25**, 796 (1956).
 [4] STREHL, W.: Diplomarbeit, Frankfurt am Main 1960.

Dr. ERNST-ALBRECHT REINSCH
 Institut für physikalische Chemie
 6 Frankfurt am Main 1
 Robert-Mayer Straße 11