

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
		Diese Arbeit	WAPSTRA ⁸
Se ⁷⁶ /Se ⁷⁷	Si ²⁸ Se	0,986993 ± 0,000009	0,986990 ± 0,000002
Se ⁷⁶ /Se ⁷⁸	Si ²⁸ Se	0,974350 ± 0,000008	0,974356 ± 0,000002
Se ⁷⁶ /Se ⁸⁰	Si ²⁸ Se	0,949982 ± 0,000008	0,949981 ± 0,000003
Se ⁷⁶ /Se ⁸²	Si ²⁸ Se	0,926787 ± 0,000008	0,926787 ± 0,000002
Se ⁷⁷ /Se ⁷⁸	Si ²⁸ Se	0,987191 ± 0,000009	0,987199 ± 0,000002
Se ⁷⁷ /Se ⁸⁰	Si ²⁸ Se	0,962502 ± 0,000009	0,962503 ± 0,000003
Se ⁷⁷ /Se ⁸²	Si ²⁸ Se	0,939001 ± 0,000010	0,939003 ± 0,000002
Se ⁷⁸ /Se ⁸⁰	Si ²⁸ Se	0,974991 ± 0,000008	0,974983 ± 0,000003
Se ⁷⁸ /Se ⁸⁰	Si ²⁹ Se	0,975024 ± 0,000040	
Se ⁷⁸ /Se ⁸²	Si ²⁸ Se	0,951185 ± 0,000009	0,951179 ± 0,000002
Se ⁸⁰ /Se ⁸²	Si ²⁸ Se	0,975584 ± 0,000009	0,975585 ± 0,000003

Tab. 5.

M_1/M_2	Molekel	Massenverhältnis	
		Diese Arbeit	WAPSTRA ⁸
Si ²⁸ /Si ²⁹	SiSe ⁷⁸	0,965495 ± 0,000009	0,965504 ± 0,000001
Si ²⁸ /Si ²⁹	SiSe ⁸⁰	0,965508 ± 0,000009	
Si ²⁸ /Si ³⁰	SiSe ⁸⁰	0,933386 ± 0,000009	0,933380 ± 0,000001
Si ²⁹ /Si ³⁰	SiSe ⁸⁰	0,966731 ± 0,000013	0,966728 ± 0,000001

Tab. 6.

Isotopen des Selen und Siliciums sind in den Tab. 5 und 6 zusammengestellt. In den letzten Spalten sind zum Vergleich Massenverhältnisse aus massenspektrometrischen Messungen nach den Tabellen von WAPSTRA⁸ aufgeführt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen unsere Werte mit denen nach WAPSTRA überein.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danke ich herzlich für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine großzügige Unterstützung. Den Mitarbeitern unserer Werkstatt unter der Leitung ihres Meisters, Herrn HAHNE, danke ich für die sorgfältige Ausführung feinmechanischer Arbeiten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsvorhaben.

Kraftkonstanten des Trithiocarbonat-Ions¹

BERNT KREBS UND ACHIM MÜLLER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1124—1127 [1965]; eingegangen am 10. Juli 1965)

Mit der FG-Matrixmethode von WILSON wurden Kraftkonstanten des allgemeinen Valenzkraftsystems für das CS₃²⁻-Ion berechnet. Es ergaben sich folgende Werte:

$$f_r = 3,712 \cdot 10^5, \quad f_{rr} = 0,688 \cdot 10^5, \quad f_a - f_{aa} = 0,384 \cdot 10^5, \quad f_{ra} - f'_{ra} = 0,254 \cdot 10^5, \quad f_\gamma = 0,533 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$$

Nach der Regel von BADGER wurde aus f_r ein CS-Bindungsabstand von 1,68 Å ermittelt und nach der Produktregel von SIEBERT der CS-Bindungsgrad im CS₃²⁻ abgeschätzt. Die Werte werden diskutiert.

Frühere Versuche² zur Berechnung von Kraftkonstanten des CS₃²⁻-Ions schlugen fehl, da die von DUVAL, DUVAL und LECOMTE³ mitgeteilten IR-Messungen an verschiedenen Trithiocarbonaten Fehler

aufwiesen. Eine versuchte Zuordnung⁴ der von diesen Autoren mitgeteilten IR-Absorptionsfrequenzen erwies sich als nicht richtig. Da inzwischen einige Trithiocarbonate erneut IR-spektroskopisch unter-

¹ VIII. Mitteilung der Reihe Schwingungsspektroskopische Untersuchungen anorganischer Festkörper; VII. Mitt.: vgl. Fußn. 7; zugleich XVIII. Mitteilung über Chalkogenocarbonate; XVII. Mitt.: G. GATTOW u. M. DRÄGER, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

² C. W. F. T. PISTORIUS, J. Chem. Phys. **29**, 1174 [1958].

³ R. DUVAL, C. DUVAL u. J. LECOMTE, Bull. Soc. Chim. France **1943**, 517.

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Band I, Teil 4, S. 609, Springer-Verlag, Berlin 1955.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

sucht worden sind und eine Zuordnung der Grundschwingungen vorgenommen worden ist⁵⁻⁸, erschien es sinnvoll, Kraftkonstanten für das CS_3^{2-} -Ion zu berechnen und im Hinblick auf die Bindungsverhältnisse zu diskutieren.

Nach der Regel von WALSH⁹, die sich quantenchemisch begründen läßt, besitzt das CS_3^{2-} -Ion planare Struktur; als Symmetrie des Ions muß D_{3h} angenommen werden. Direkt nachgewiesen wurde die planare Form der CS_3 -Gruppe bei etwas anderen Bindungsverhältnissen in der Kristallstruktur des festen $\text{SC}(\text{SH})_2$ ¹⁰.

Die Reduktion der reduziblen Darstellung¹¹ der Punktgruppe D_{3h} in der Basis kartesischer Verückungskoodinaten des CS_3^{2-} ergibt (für die eigentlichen Normalschwingungen)

$$\Gamma_{\text{schw.}} = A_1' + A_2'' + 2E' \quad (1)$$

Für das CS_3^{2-} -Ion sind also 4 Normalschwingungsfrequenzen zu erwarten: $\nu_1(A_1')$, $\nu_2(A_2'')$, $\nu_3(E')$ und $\nu_4(E')$. Infrarotaktiv sind ν_2 , ν_3 und ν_4 , RAMAN-aktiv ν_1 , ν_3 und ν_4 . Die von uns gemessenen Normalschwingungsfrequenzen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Während ν_3 unmittelbar in wäßriger Lösung IR-spektroskopisch gemessen wurde, stellen die Werte ν_1 , ν_2 und ν_4 Mittelwerte aus den IR-Spektren verschiedener Trithiocarbonate dar⁷.

	Frequenz
$\nu_3(E')$	905 cm^{-1}
$\nu_1(A_1')$	520 cm^{-1}
$\nu_2(A_2'')$	505 cm^{-1}
$\nu_4(E')$	320 cm^{-1}

Tab. 1. Normalschwingungsfrequenzen des CS_3^{2-} -Ions⁷.

Die bisherigen Berechnungen von Kraftkonstanten an ebenen XY_3 -Molekülen mit D_{3h} -Symmetrie zeigen:

Das einfache Valenzkraftmodell (S.V.F.F.) mit nur 2 Kraftkonstanten läßt sich auf die nichtebene Deformationsschwingung $\nu_2(A_2'')$ nicht anwenden¹².

Auch ein Modell unter Hinzunahme einer besonderen Kraftkonstante für ν_2 ist nur beschränkt anwendbar^{12, 13}. Während die Frequenzgleichungen von ANDERSON, LASSETTRE und YOST¹⁴ unter Verwendung einer zusätzlichen Wechselwirkungs-Kraftkonstanten für bestimmte Moleküle (Borhalogenide) gute Ergebnisse liefert, ergeben sich für CO_3^{2-} und NO_3^- in den Frequenzgleichungen zur irreduziblen Darstellung E' komplexe Lösungen¹⁵⁻¹⁷. Wie erwartet, zeigte sich das gleiche Ergebnis bei der Anwendung dieses Modells auf das CS_3^{2-} -Ion. Das Orbital-Valenzkraftmodell von HEATH und LINNETT¹⁷ (O.V.F.F.) liefert für viele XY_3 -Molekeln brauchbare Kraftkonstanten. Es treten hier nur 3 unabhängige Konstanten auf; für die nichtebene und ebene Deformationsschwingung wird nur eine Kraftkonstante benutzt. Bei Anwendung des Modells auf Ionengruppierungen in Festkörpern ergeben sich aber nicht immer sinnvolle Werte¹⁸.

Wir haben daher zur Berechnung ein allgemeines Valenzkraftmodell (G.V.F.F.) benutzt, wobei jedoch für bestimmte Kraftkonstanten Näherungen angenommen werden. Es ergibt sich im allgemeinen Valenzkraftmodell folgender Ausdruck für die potentielle Energie als Funktion innerer Koordinaten (vgl. Abb. 1) in der harmonischen Näherung:

$$\begin{aligned} 2V = & f_r [(\Delta r_1)^2 + (\Delta r_2)^2 + (\Delta r_3)^2] \\ & + 2f_{rr} [(\Delta r_1)(\Delta r_2 + \Delta r_3) + (\Delta r_2)(\Delta r_3)] \\ & + d^2 f_a [(\Delta \alpha_{12})^2 + (\Delta \alpha_{22})^2 + (\Delta \alpha_{13})^2] \\ & + 2d^2 f_{aa} [(\Delta \alpha_{12})(\Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{23}) + (\Delta \alpha_{13})(\Delta \alpha_{23})] \\ & + 2df_{ra} [(\Delta r_1)(\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{13}) \\ & + (\Delta r_2)(\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23}) + (\Delta r_3)(\Delta \alpha_{13} + \Delta \alpha_{23})] \\ & + 2df'_{ra} [(\Delta r_1)(\Delta \alpha_{23}) + (\Delta r_2)(\Delta \alpha_{13}) \\ & + (\Delta r_3)(\Delta \alpha_{12})] \\ & + d^2 f_\gamma (\Delta \gamma)^2. \end{aligned} \quad (2)$$

f_r : Valenz-Kraftkonstante,

f_{rr} : Länge-Länge-Wechselwirkungs-Kraftkonstante,

f_a : Deformations-Kraftkonstante,

⁵ B. KREBS, G. GATTOW u. A. MÜLLER, Z. Anorg. Allg. Chem., **337**, 278 [1965].

⁶ H. SEIDEL, Naturwiss. **52**, 257 [1965].

⁷ B. KREBS, A. MÜLLER u. G. GATTOW, Z. Naturforsch. **20b**, [1965], im Druck.

⁸ Die bei ⁵ nicht eindeutig zugeordnete Bande bei 824 cm^{-1} entspricht einer Kombinationsschwingung^{6, 7}.

⁹ A. D. WALSH, J. Chem. Soc., Lond. **1953**, 2260, 2266, 2296, 2301.

¹⁰ B. KREBS u. G. GATTOW, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

¹¹ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York 1955.

¹² G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1945.

¹³ Auch hier ergeben sich in E' beim CS_3^{2-} -Ion komplexe Lösungen.

¹⁴ T. F. ANDERSON, E. N. LASSETTRE u. D. M. YOST, J. Chem. Phys. **4**, 703 [1936].

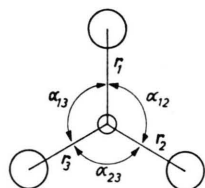
¹⁵ K. W. F. KOHLRAUSCH, Raman-Spektren, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943.

¹⁶ H. SIEBERT, Z. Anorg. Allg. Chem. **275**, 225 [1954].

¹⁷ D. F. HEATH u. J. W. LINNETT, Trans. Faraday Soc. **44**, 873 [1948].

¹⁸ R. H. BUSEY u. O. L. KELLER, J. Chem. Phys. **41**, 215 [1964].

- f'_{ra} : Länge-Winkel-Wechselwirkungs-Kraftkonstante (anliegender Winkel),
 f_{ra} : Länge-Winkel-Wechselwirkungs-Kraftkonstante (gegenüberliegender Winkel),
 f_γ : Deformations-Kraftkonstante für nichtebene Deformationsschwingung.

Abb. 1. Innere Koordinaten des ebenen CS_3^{2-} -Ions.

Wie aus der Theorie der Molekülschwingungen bekannt ist, lassen sich die Kraftkonstanten aus der Säkular determinanten

$$|\mathbf{G} \cdot \mathbf{F} - \lambda \mathbf{E}| = 0 \quad (3)$$

berechnen (inverses Eigenwertproblem mit Eigenwerten λ_i). Die G -Matrix enthält die kinetische Energie; die Glieder der F -Matrix stellen ein Maß für Binde-, Winkelerhaltungs- und Wechselwirkungskräfte dar [Koeffizienten in Gl. (2)]. Bei Einführung von inneren Symmetriekoordinaten (orthogonalisiert und normiert)

$$\begin{aligned} A_1': \quad S_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3), \\ S_2 &= \frac{d}{\sqrt{3}} (\Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{13}) \equiv 0 \\ &(\text{Redundanzbedingung: } \Delta \alpha_{12} + \Delta \alpha_{23} + \Delta \alpha_{13} = 0); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_2'': \quad S_3 &= \gamma, \\ E': \quad S_{4a} &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2 \Delta r_1 - \Delta r_2 - \Delta r_3), \\ S_{4b} &= \frac{d}{\sqrt{6}} (2 \Delta \alpha_{23} - \Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{12}), \\ S_{5a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_2 - \Delta r_3), \\ S_{5b} &= \frac{d}{\sqrt{2}} (\Delta \alpha_{13} - \Delta \alpha_{12}) \end{aligned} \quad (4)$$

läßt sich sowohl die F - als auch die G -Matrix faktorisieren, da im Ausdruck für die kinetische und für die potentielle Energie sämtliche Koeffizienten Null

werden bei Gliedern mit $S_i S_j$, für die S_i und S_j zu verschiedenen irreduziblen Darstellungen gehören. Durch orthogonale Transformation

$$\mathbf{F} = \mathbf{U} \mathbf{f} \mathbf{U}' \quad (5)$$

$$\text{und} \quad \mathbf{G} = \mathbf{U} \mathbf{g} \mathbf{U}' \quad (6)$$

mit der U -Matrix, die durch die Transformationsgleichung (in Matrixschreibweise) ¹¹

$$\mathbf{S} = \mathbf{U} \mathbf{R} \quad (7)$$

definiert ist, wird die f -Matrix [gebildet durch die Koeffizienten in Gl. (2) für V in inneren Koordinaten] und die g -Matrix (aus den Tabellen von DECIUS ¹⁹ konstruiert) faktorisiert. \mathbf{U}' ist die zu \mathbf{U} transponierte Matrix. Es ergibt sich ²⁰:

$$\begin{aligned} A_1': \quad F_{11} &= f_r + 2 f_{rr}, \quad G_{11} = \mu_S; \\ A_2'': \quad F_{11} &= f_\gamma, \quad G_{11} = \mu_S + 3 \mu_C; \\ E': \quad F_{11} &= f_r - f_{rr}, \quad G_{11} = \mu_S + \frac{3}{2} \mu_C, \\ F_{12} &= d (f'_{ra} - f_{ra}), \quad G_{12} = (1/d) \cdot \frac{3}{2} \sqrt{3} \mu_C, \\ F_{22} &= d^2 (f_a - f_{aa}), \quad G_{22} = (1/d^2) (3 \mu_S + \frac{9}{2} \mu_C). \end{aligned} \quad (8)$$

Da, wie ersichtlich, zur Berechnung der 4 Kraftkonstanten ² f_r , f_{rr} , $f_{ra} - f'_{ra}$ und $f_a - f_{aa}$ nur 3 Frequenzen der ebenen Schwingungen ν_1 , ν_3 und ν_4 zur Verfügung stehen, müssen zusätzliche Annahmen gemacht werden (Isotopendaten stehen im vorliegenden Fall nicht zur Verfügung). VENKATESWARAN und SUNDARAM ²¹ haben bei ihren Berechnungen f_r aus Bindungsabständen nach der Regel von BADGER ²³ und weiterhin nach der Regel von GORDY ²⁴ ermittelt. PISTORIUS ² hat $f_{ra} - f'_{ra}$ aus O.V.F.F.-Rechnungen ¹⁷ abgeschätzt, wobei sich die Beziehung ergab:

$$f_{ra} - f'_{ra} = 3 \sqrt{3} (B/R_e). \quad (9)$$

Da im vorliegenden Fall keine genauen Bindungsabstände bekannt sind, haben wir die Näherung nach PISTORIUS benutzt.

Als entwickelte Säkular determinanten für die verschiedenen irreduziblen Darstellungen erhält man:

$$\begin{aligned} A_1': \quad \lambda_1 &= F_{11} G_{11} = (f_r + 2 f_{rr}) \mu_S, \\ A_2'': \quad \lambda_2 &= F_{11} G_{11} = f_\gamma (\mu_S + 3 \mu_C), \\ E': \quad (-\lambda)^2 &+ (-\lambda) (F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22} + 2 F_{12} G_{12}) \\ &+ |\mathbf{F}| \cdot |\mathbf{G}| = 0 \end{aligned} \quad (10)$$

¹⁹ J. C. DECIUS, J. Chem. Phys. **16**, 1025 [1948].

²⁰ Die G -Matrixelemente sind hier ausführlich angegeben, da sie in der Literatur häufig falsch berechnet wurden ²¹, ²².

²¹ K. VENKATESWARAN u. S. SUNDARAM, J. Chem. Phys. **23**, 2368 [1955].

²² L. P. LINDEMAN u. M. K. WILSON, J. Chem. Phys. **24**, 242 [1956].

²³ R. M. BADGER, J. Chem. Phys. **2**, 128 [1934]; **3**, 710 [1935].

²⁴ W. GORDY, J. Chem. Phys. **14**, 305 [1946].

bzw. für E' mit dem VIETASchen Wurzelsatz:

$$\lambda_3 + \lambda_4 = F_{11} G_{11} + F_{22} G_{22} + 2 F_{12} G_{12},$$

$$\lambda_3 \cdot \lambda_4 = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} \\ F_{21} & F_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{vmatrix}. \quad (11)$$

$\lambda = (2 \pi c \nu)^2$ sind die Eigenwerte, μ_C und μ_S die reziproken Massen des C- und des S-Atoms.

Für die auf diese Weise berechneten Kraftkonstanten ergeben sich folgende Werte:

$$f_r = 3,712 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm},$$

$$f_{rr} = 0,688 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm},$$

$$f_a - f_{aa} = 0,384 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm},$$

$$f_{ra} - f'_{ra} = 0,254 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm},$$

$$f_\gamma = 0,533 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}.$$

Nach der Regel von BADGER²³ wird aus dem ermittelten Wert für f_r ein CS-Bindungsabstand von 1,68 Å berechnet. Dieser Wert erscheint beim Vergleich mit den in Xanthogenaten, Thioharnstoffderivaten und ähnlichen Verbindungen experimentell ermittelten CS-Abständen durchaus sinnvoll (Diskussion vgl. ²⁵). Im SC(SH)₂, bei dem der CS-Bindungsgrad gegenüber dem CS₃²⁻-Ion erniedrigt ist, wurden Abstände zwischen 1,69 und 1,78 Å ermittelt¹⁰.

Nach SIEBERT²⁶ können aus der Valenz-Kraftkonstanten f_N und der Konstanten f_1 für die Einfachbindung nach

$$N = f_N / f_1 \quad (12)$$

Bindungsgrade berechnet werden. Mit $f_1 = 3,0 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ ²⁷ für die CS-Bindung ergibt sich im vorliegenden Falle ein Bindungsgrad von

$$N = 1,24.$$

Wird f_1 nach der SIEBERTSchen Formel²⁶

$$f_1 = f_{XY} = 7,2 \cdot (Z_X Z_Y) / (n_X^3 n_Y^3) \quad (13)$$

ermittelt (Z_X, Z_Y : Atomgewichte, n_X, n_Y : Hauptquantenzahlen der Valenzelektronen), so berechnet man

$$N = 1,16.$$

Vergleicht man den Bindungsgrad im CO₃²⁻ mit dem des CS₃²⁻ und entsprechend die Bindungsgrade im AsO₄³⁻ und AsS₄³⁻ miteinander (Tab. 2), so zeigt sich die deutliche Tendenz, daß in den Thioanionen

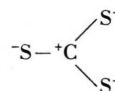
Ion	Bindungsgrad	Literatur
CO ₃ ²⁻	1,4	¹⁶
CS ₃ ²⁻	1,16; 1,24	diese Arbeit
AsO ₄ ³⁻	1,37	¹⁶
AsS ₄ ³⁻	1,01	¹⁶
SbS ₄ ³⁻	1,16	¹⁶

Tab. 2. Bindungsgrade in einigen Oxo- und Thioanionen.

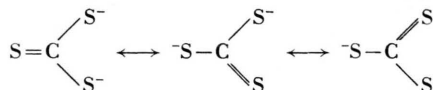
der Hauptgruppenelemente geringere Bindungsgrade vorliegen als in den entsprechenden Oxoanionen (geringere $p\pi-p\pi$ -Überlappung). Die niedrigen Bindungsgrade beim AsS₄³⁻ und SbS₄³⁻ veranlaßten SIEBERT¹⁶, folgende Strukturformeln vorzuschlagen:



Im CS₃²⁻ läßt der niedrige Bindungsgrad auf eine geringe Mitbeteiligung der Strukturformel



neben den üblicherweise geschriebenen



schließen.

Wir danken dem Direktor des Anorganisch-Chemischen Institutes, Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER, für seine großzügige Unterstützung. Herrn Priv.-Doz. Dr. G. GATTOW gilt unser Dank für sein förderndes Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Gewährung von Sachmitteln.

²⁵ B. KREBS, Dissertation Göttingen 1965.

²⁶ H. SIEBERT, Z. Anorg. Allg. Chem. **273**, 170 [1953].

²⁷ L. J. JENSOVSKY, Z. Chem. **3**, 453 [1963].