

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die Meßwerte ( $\Delta\mu/\Delta T$ ) für Gold wesentlich größer sind als die für Aluminium, wie es auf Grund der höheren Ordnungszahl von Gold auch zu erwarten ist. Eine quantitative Interpretation der Meßergebnisse für Gold dürfte jedoch wesentlich schwieriger sein als im Fall des Aluminiums; denn die dynamischen Extinktionseffekte der verschiedenen Interferenzringe können wahrscheinlich nicht durch die Zweistrahl-

näherung beschrieben werden<sup>6</sup>, und die thermisch diffuse Streuung ist so intensiv, daß eine kinematische Beschreibung dieses Streuprozesses nicht mehr ausreichend ist.

Die Verfasser danken Herrn Prof. Dr. H. RAETHER herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte die Arbeit durch Bereitstellung finanzieller Mittel und verschiedener Geräte.

<sup>6</sup> N. WEDEL, *Acta Cryst.* **16**, 1213 [1963].

## Die Berechnung der Kraftkonstanten des $\text{CS}_3^{2-}$ -Ions nach dem Quadratsummen-Minimum-Verfahren

ALOIS FADINI, ACHIM MÜLLER und BERNT KREBS

Lehrstuhl für Technische Mechanik der Technischen Hochschule Stuttgart und Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1241 [1965]; eingegangen am 6. September 1965)

Kürzlich berichteten wir über eine Berechnung der Kraftkonstanten des Trithiocarbonat-Ions<sup>1</sup> nach der WILSONSchen  $F \cdot G$ -Matrix-Methode. In diesem Zusammenhang wurden die Bindungsverhältnisse diskutiert. Da die Vernachlässigung von Nicht-diagonalelementen in der  $\mathbf{F}$ -Matrix zu komplexen Lösungen führte, mußte mit einem allgemeinen Valenzkraftmodell (G.V.F.F.) gerechnet werden. Da jedoch andererseits zur Berechnung der 4 Kraftkonstanten  $f_r$ ,  $f_{rr}$ ,  $f_{ra} - f'_{ra}$  und  $f_a - f_{aa}$  nur 3 Frequenzen der ebenen Grundschwingungen zur Verfügung stehen ( $\nu_1$ ,  $\nu_3$  und  $\nu_4$ ), haben wir  $f_{ra} - f'_{ra}$  nach PISTORIUS<sup>2</sup> aus einer O.V.F.F.-Rechnung abgeschätzt.

In dieser Arbeit sollen die Kraftkonstanten des  $\text{CS}_3^{2-}$ -Ions nach dem Quadratsummen-Minimum-Verfahren<sup>3</sup> berechnet werden. Bei diesem Verfahren ist es nicht notwendig,  $f_{ra} - f'_{ra}$  mit Hilfe einer O.V.F.F.-Rechnung abzuschätzen. Wir gehen zur Berechnung der vollständigen  $\mathbf{F}$ -Matrix zur irreduziblen Darstellung  $\mathbf{E}'$  von der zugehörigen  $\mathbf{G}$ -Matrix aus ( $d = 1,68 \text{ \AA}$  als CS-Gleichgewichtsabstand<sup>1</sup>):

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mu_S + \frac{3}{2} \mu_C & \frac{3}{2d} \sqrt{3} \cdot \mu_C \\ \frac{1}{d^2} \left( 3 \mu_S + \frac{9}{2} \mu_C \right) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,1562 & 0,1289 \\ 0,1289 & 0,1660 \end{pmatrix}.$$

Die diagonale Spektralmatrix mit den Eigenwerten ist

$$\mathbf{L} = \begin{pmatrix} 0,4822 & 0 \\ 0 & 0,0603 \end{pmatrix}^1.$$

Nach den Regeln von GOUBEAU<sup>4</sup> sind die Frequenzen noch hinreichend charakteristisch, und wir wählen deshalb die Entkopplungslösung als Ausgangslösung. Es ist:

$$\mathbf{F}_{\text{näh.}} = \mathbf{F}_{\text{diag.}} = \mathbf{G}_{\text{diag.}}^{-1} \cdot \mathbf{L} = \begin{pmatrix} 3,088 & 0 \\ 0 & 0,3633 \end{pmatrix}.$$

Nach dem Quadratsummen-Minimum-Verfahren wählen wir aus der durch die Säkulargleichung gegebenen Lösungsmannigfaltigkeit  $\mathbf{F}$  die zur Entkopplungslösung  $\mathbf{F}_{\text{diag.}}$  nächste Lösung  $\mathbf{F}_{\text{min.}}$  aus. Wir erhalten

$$\mathbf{F}_{\text{min.}} = \begin{pmatrix} f_r - f_{rr} & d \cdot (f'_{ra} - f_{ra}) \\ d^2 \cdot (f_a - f_{aa}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3,04 & -0,44 \\ -0,44 & 1,09 \end{pmatrix}.$$

Aus der berechneten  $\mathbf{F}$ -Matrix ( $\mathbf{E}'$ ) und der Säkulargleichung für  $\mathbf{A}_1'$  erhält man dann folgende Kraftkonstanten für die ebenen Schwingungen:

$$\begin{aligned} f_r &= 3,72 \text{ mdyn/\AA}; \\ f_{rr} &= 0,68 \text{ mdyn/\AA}; \\ f_{ra} - f'_{ra} &= 0,26 \text{ mdyn/\AA}; \\ f_a - f_{aa} &= 0,39 \text{ mdyn/\AA}. \end{aligned}$$

Diese Werte stimmen gut mit den früher nach PISTORIUS berechneten überein<sup>1</sup>.

Wir danken Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER, Herrn Prof. Dr. J. GOUBEAU und Herrn Prof. Dr. H.-J. BECHER für ihr Interesse und ihre großzügige Unterstützung.

<sup>1</sup> B. KREBS u. A. MÜLLER, *Z. Naturforsch.* **20 a**, 1124 [1965].

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

<sup>3</sup> A. FADINI, *Z. Angew. Math. Mech.* **44**, 506 [1964]; *Z. Angew. Math. Mech.*, Sonderheft (GAMM-Tagung, Wien, April 1965), im Druck; Abstracts of papers presented to the 8th European congress on molecular spectroscopy, August 14–20 1965, Copenhagen, S. 337.

<sup>4</sup> J. GOUBEAU, *Z. Elektrochem.* **54**, 505 [1950].



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.