

*Gross atomic charges*, die kleiner Null und größer 2 sind, wurden bereits von Mulliken beobachtet, ohne daß eine Erklärung hierfür gefunden werden konnte<sup>2</sup>. Eigene Rechnungen zeigten ebenfalls in fast allen Fällen fehlerhaftes Verhalten für die gross atomic charges. Auffallenderweise ist bei kleinen Molekülen kein abnormes Verhalten der gross atomic charges festzustellen. Bei Rechnungen an größeren Molekülen können die fehlerhaften Ergebnisse reduziert werden durch Verringerung der Überlappung. Dies kann entweder durch Vergrößerung der Entfernung von Gauß-Funktionen oder durch Vergrößerung ihres Exponenten erreicht werden. Daraus kann man schließen, daß die gross atomic charges numerisch hochempfindliche Größen sind. Eine Erklärung könnte die Eigenschaft der Überlappungsmatrix  $S$  liefern. Sie soll folgendermaßen geschrieben werden

$$S = \begin{bmatrix} 1 & 1-\varepsilon_{12} & \dots \\ 1-\varepsilon_{12} & 1 & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ \vdots & \vdots & \ddots \\ & & & 1 \end{bmatrix}.$$

Sind alle  $\varepsilon_{ik}=1$ , so ist der gewählte Basissatz orthonormiert, alle Eigenwerte  $\lambda_i$  von  $S$  sind 1. Sind alle  $\varepsilon_{ik}=0$ , so sind alle Basisfunktionen linear abhängig,  $M-1$  Eigenwerte sind Null, ein Eigenwert hat den Betrag  $M$  (Abb. 1).

Durch kleine numerische Ungenauigkeiten der  $\lambda_i$  können bei der Bildung der

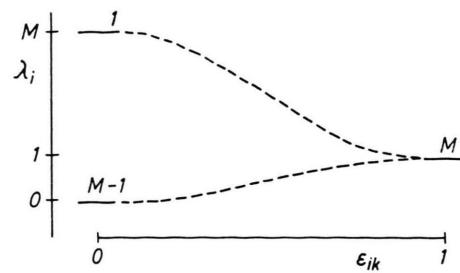


Abb. 1. Spektrum der Überlappungsmatrix  $S$ .

$$q(r) = 2 \cdot \sum_{i=1}^{n/2} \lambda_i c_{ri}^2$$

größere Fehler entstehen, weil sehr kleine Zahlen mit sehr großen Zahlen multipliziert werden.

Numerisch genauer und methodisch vielleicht mehr vertretbar für gleichatomare Bindungen als die Coulson-Population Analysis ist die Mulliken-Population Analysis, bei der die Ladungen gerechter verteilt sind als bei der Coulsonschen Ladungsaufteilung auf die Atome. Numerisch genauer ist die Mulliken-Population Analysis, weil die aus SCF-Rechnungen erhaltene Dichtematrix in ihren Diagonalelementen direkt die net atomic charges enthält, während die gross atomic charges erst nach anschließender Multiplikation mit  $S$  erhalten werden.

Herrn Prof. Dr. H. PREUSS danke ich für zahlreiche wertvolle Diskussionen.

## Anisotrope $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Verschiebungen des kristallinen $\text{K}_2\text{PtCl}_4$

H. J. KELLER und H. H. RUPP

Anorganisch-chemisches Laboratorium  
der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **25 a**, 312–313 [1970]; eingegangen am 17. Januar 1970)

Die chemischen Verschiebungen der Kernresonanzsignale von Metallkomplexen enthalten wesentliche Aussagen über deren elektronische Struktur. Besonders große Verschiebungen sind wegen der ausgedehnten Elektronenbahnfunktionen für die Zentralmetallkerne der Übergangselemente zu erwarten und auch gefunden worden<sup>1</sup>. Die Ergebnisse von  $^{59}\text{Co}$ - bzw.  $^{55}\text{Mn}$ -KMR-Messungen in Lösung lieferten z. B. wichtige Beiträge

- Sonderdruckanforderungen an Wissensch.-Rat Dr. H. J. KELLER, Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München, D-8000 München 2, Arcisstr. 21.
- <sup>1</sup> W. G. PROCTOR u. F. C. YU, Phys. Rev. **81**, 20 [1951].
- <sup>2</sup> R. FREEMAN, G. R. MURRAY u. R. E. RICHARDS, Proc. Roy. Soc. London **A 242**, 455 [1957].
- <sup>3</sup> E. A. C. LUCKEN, K. NOAK u. D. F. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 148.
- <sup>4</sup> F. CALDERAZZO, E. A. LUCKEN u. D. F. WILLIAMS, J. Chem. Soc. (A) **1967**, 154.
- <sup>5</sup> N. BLOEMBERGEN u. T. J. ROWLAND, Acta Met. **1**, 739 [1953].

zur Kenntnis der Bindungsverhältnisse in verschiedenen Kobalt- bzw. Mangan-Komplexen<sup>2–4</sup>. Zusätzliche Informationen erbrachten Angaben über die Anisotropie der Verschiebungen polykristalliner Proben<sup>5–7</sup>. Untersuchungen an Einkristallen liefern naturgemäß die übersichtlichsten Ergebnisse<sup>8–10</sup>.

Die  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Messungen erfolgten im Rahmen der Untersuchung von Verbindungen mit linearen Metall-Metall-Ketten, wie sie z. B. im grünen Magnusschen Salz,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ <sup>11</sup> oder in den seit langem bekannten „kupferfarbenen“ Platinverbindungen vorkommen. Die Metall-Metall-Wechselwirkungen verursachen verkürzte Platin-Platin-Abstände, die bei den letztgenannten Komplexen mit Werten bis herab zu  $2,80 \text{ \AA}$ <sup>12</sup> annähernd dem Pt-Pt-Abstand in metallischem Platin ( $2,78 \text{ \AA}$ )<sup>13</sup> entsprechen.

- <sup>6</sup> J. L. RAGLE, J. Chem. Phys. **35**, 753 [1961].
- <sup>7</sup> J. F. BAUGHER, P. C. TAYLOR, T. OJA u. P. J. BRAY, J. Chem. Phys. **50**, 4914 [1969].
- <sup>8</sup> P. C. LAUTERBUR, Phys. Rev. Letters **1**, 343 [1958].
- <sup>9</sup> S. O. GORNOSTANSKY u. C. V. STAGER, J. Chem. Phys. **46**, 4959 [1967].
- <sup>10</sup> H. W. SPIESS, H. HAAS u. H. HARTMANN, J. Chem. Phys. **50**, 3057 [1969].
- <sup>11</sup> S. YAMADA, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1579 [1951].
- <sup>12</sup> K. KROGMANN, Angew. Chem. **81**, 10 [1969].
- <sup>13</sup> E. A. OWEN u. E. L. YATES, Phil. Mag. [7] **15**, 477 [1933].



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 digitized 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.

Allgemein zeigen die mit Kolumnarstruktur kristallierenden Komplexe im festen Zustand stark anisotrope physikalische Eigenschaften<sup>11, 14, 15</sup> und sicher auch anisotrope KMR-Verschiebungen für die Kerne der Zentralmetallionen. Die Anisotropie dieser Verschiebungen sollte mit der Stärke einer möglichen Metall-Metall-Wechselwirkung variieren.

Als Ausgangspunkt diente das gut kristallisierbare Dikaliumtetrachloro-platinat(II), das eine Kolumnarstruktur mit tetragonaler Symmetrie besitzt. Der Platin-Platin-Abstand von 4,13 Å im Kristallgitter<sup>16</sup> schließt eine merkliche Wechselwirkung zwischen den Zentralionen benachbarter Komplexeinheiten aus. Die von dieser Substanz gemessenen Verschiebungstensoren sind somit weitgehend unabhängig von Einflüssen, die aus einer Metall-Metall-Wechselwirkung resultieren.

Das <sup>195</sup>Pt-Signal einer wäßrigen Lösung von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> zeigte ein Signal bei +1,65‰ (=  $\sigma_{\text{isotrop}}$ ) relativ zur Referenzsubstanz H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. An Einkristallen wurde bei paralleler Einstellung der kristallographischen *c*-Achse zum Magnetfeld ein Wert von  $\sigma_{||} = -5,08\%$  bei senkrechter Einstellung von  $\sigma_{\perp} = 5,04\%$  (gegenüber H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) gefunden.

Im Falle tetragonaler Symmetrie gilt

$$\sigma_{\text{iso}} = 1/3(\sigma_{||} + 2\sigma_{\perp}). \quad (1)$$

Durch Einsetzen der experimentellen  $\sigma_{||}$ - und  $\sigma_{\perp}$ -Werte in Gl. (1) ergibt sich  $\sigma_{\text{iso}}$  zu 1,67‰ in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert von 1,65‰.

Die KMR-Signale von Komplexen mit tetragonaler Symmetrie sollten in polykristalliner Form die in Abb. 1 schematisch dargestellte Linienform zeigen<sup>7, 17</sup>.

Von polykristallinen Proben von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> konnte wegen der geringen Empfindlichkeit der <sup>195</sup>Pt-Resonanz nur die intensivere,  $\sigma_{\perp}$ -entsprechende Schulter dieser Absorption beobachtet werden. Der andere Hauptachsenwert des Verschiebungstensors läßt sich aus Gl. (1) berechnen. Das Ion PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> mit O<sub>h</sub>-Symmetrie zeigt dagegen keine anisotropen <sup>195</sup>Pt-Verschiebungen, so daß die Resonanzen von polykristallinen bzw. gelösten Proben an der gleichen Stelle auftreten.

<sup>14</sup> J. R. MILLER, J. Chem. Soc. **1965**, 713.

<sup>15</sup> H. P. FRITZ u. H. J. KELLER, Z. Naturforsch. **20 b**, 1145 [1965].

<sup>16</sup> R. G. DICKINSON, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 2404 [1922].

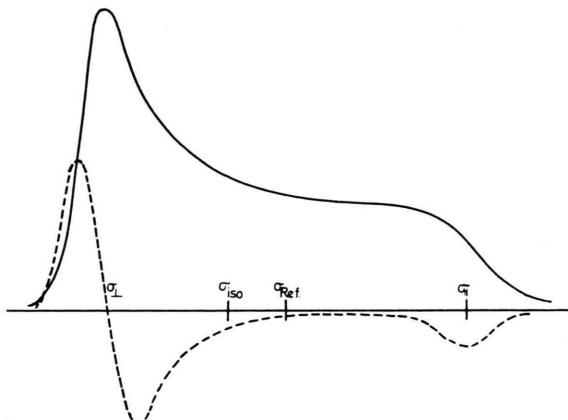


Abb. 1. Schematische KMR-Linienform eines polykristallinen Komplexes mit tetragonaler Symmetrie.  
— (Absorption); - - - (Dispersion).

Die besonders anisotropen <sup>195</sup>Pt-Verschiebungen für die „kupferfarbenen“ Platinverbindungen mit „mittleren“ Oxydationszahlen, deren  $\sigma_{||}$ -Wert in der Größenordnung des Knight-shifts im Platinmetall ( $|\sigma| = -35\,000 \text{--} 40\,000 \text{ ppm}$ )<sup>18</sup> fallen sollte, konnten von polykristallinen Proben bisher nicht erhalten werden. Einkristallmessungen an diesen Komplexen sind z. Zt. in Vorbereitung.

Die Messungen erfolgten mit einem Varian Vf 16-Breitlinien-KMR-Spektrometer, das mit einem „lock in“-Verstärker (Modell H 128) der Firma PAR ausgestattet ist. Mit einer Varian V-4210 A „Variable Frequency Unit“ wurde bei den Senderfrequenzen 11,12 bzw. 7,3 MHz gemessen. Das Magnetfeld wurde mit 21 Hz moduliert. Die genaue Signallage wurde mit einem Kernresonanz-Magnetfeldmesser der Firma AEG bestimmt.

Herrn Prof. Dr. H. P. FRITZ sind wir für die Überlassung des Spektrometers besonders dankbar. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die großzügige finanzielle Unterstützung, die diese Arbeiten ermöglichte.

<sup>17</sup> E. L. COCHRAN, F. J. ARIAN u. V. A. BOWERS, J. Chem. Phys. **34**, 1161 [1961].

<sup>18</sup> L. E. DRAIN, J. Phys. Chem. Sol. **24**, 379 [1963].