Mittlere Schwingungsamplituden von tetraedrischen Oxoanionen und Thioanionen des Typs $\text{XO}_4^{n\ominus}$ bzw. $\text{XS}_4^{2\ominus}$

A. MÜLLER und G. NAGARAJAN

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen
Department of Chemistry, University of Maryland, College Park(Z. Naturforschg. **21 b**, 508—512 [1966]; eingegangen am 10. Februar 1966)

Mit Hilfe der Methode von CYVIN unter Benutzung von Symmetrie-Koordinaten werden mittlere-quadratische Amplituden-Werte (mean-square amplitude quantities) und mittlere Schwingungsamplituden von tetraedrischen Oxo- und Thioanionen für gebundene und nichtgebundene Atome für 298 und 500 °K berechnet. Die Ergebnisse werden im Zusammenhang mit Bindungsverhältnissen und Kraftkonstanten diskutiert.

In letzter Zeit sind von NAGARAJAN¹ mittlere Schwingungsamplituden zahlreicher tetraedrischer Moleküle und Ionen vom Typ XY_4 berechnet worden. Da vor kurzem verschiedentlich über Schwingungs-spektroskopische Untersuchungen an verschiedenen Oxo- und Thioanionen in der Literatur berichtet worden ist, haben wir mittlere Schwingungsamplituden für zahlreiche Oxo- und Thioanionen berechnet.

Normalschwingungen und mittlere Schwingungsamplituden in Molekülen bzw. Ionen vom Typ XY_4 mit T_d -Symmetrie

Die Normalschwingungen tetraedrischer Moleküle bzw. Ionen mit T_d -Symmetrie klassifizieren sich nach den irreduziblen Darstellungen:

$$I_{\text{Sch}} = A_1(\text{R}) [\nu_1] + E(\text{R}) [\nu_2] + F_2(\text{R}; \text{IR}) [\nu_3 + \nu_4].$$

Die Bezeichnung der Normalschwingungen und ihre schematische Darstellung ist u. a. von HERZBERG² angegeben worden.

Die Ermittlung mittlerer Schwingungsamplituden läßt sich nach CYVIN³ unter Benutzung von Symmetrie-Koordinaten, die für Moleküle vom Typ XY_4 verschiedentlich in der Literatur berechnet worden sind⁴, auf die Lösung des Säkularproblems⁵

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

zurückführen. Nähere Einzelheiten hierzu mögen früheren Publikationen entnommen werden¹. Die

inverse kinetische Energiematrix $\mathbf{G}$ ist ebenfalls des öfteren in der Literatur angegeben worden⁵.

Da zur Berechnung von Σ_{33} , Σ_{34} und Σ_{44} in F_2 lediglich zwei Δ -Werte zur Verfügung stehen und eine Vernachlässigung von Σ_{34} zu komplexen Lösungen führte, wurde zur Ermittlung der Σ -Matrix zur irreduziblen Darstellung F_2 die Methode von TORKINGTON⁶ verwandt.

Aus den aus den Säkulargleichungen (s. o.) berechneten Σ -Werten lassen sich wie folgt die mittleren-quadratischen Amplituden-Werte (mean-square amplitude quantities) berechnen.

$$\begin{aligned}\sigma_r &= \frac{1}{4} \cdot (\Sigma_{11} + 3 \Sigma_{33}), \\ \sigma_{rr} &= 1/4 \cdot (\Sigma_{11} - \Sigma_{33}), \\ \sigma_\theta &= 1/3 \cdot \Sigma_{22} + 1/2 \cdot \Sigma_{44}, \\ \sigma_{\theta\theta} &= -1/6 \cdot \Sigma_{22}, \\ \sigma_{\theta\theta'} &= 1/3 \cdot \Sigma_{22} - 1/2 \cdot \Sigma_{44}, \\ \sigma_{r\theta} &= 1/\sqrt{8} \cdot \Sigma_{34} = -\sigma_{r\theta'}, \\ \sigma_d &= 1/3 \cdot (2 \cdot \Sigma_{11} + 1/3 \cdot \Sigma_{22} + 2 \cdot \Sigma_{33} + \\ &\quad 1/2 \cdot \Sigma_{44} + 2 \cdot \Sigma_{34}), \\ \sigma_{dd} &= 1/3 \cdot (2 \cdot \Sigma_{11} - 1/6 \cdot \Sigma_{22}), \\ \sigma_{dd'} &= 1/3 \cdot (2 \cdot \Sigma_{11} + 1/3 \cdot \Sigma_{22} - 2 \cdot \Sigma_{33} - \\ &\quad 1/2 \cdot \Sigma_{44} - 2 \cdot \Sigma_{34}), \\ \sigma_{rd} &= 1/\sqrt{6} (\Sigma_{11} + \Sigma_{33} + 1/2 \Sigma_{34}), \\ \sigma_{rd'} &= 1/\sqrt{6} (\Sigma_{11} - \Sigma_{33} - 1/2 \Sigma_{34}).\end{aligned}$$

Die in der Literatur übliche Definition der σ -Werte, die mittleren-quadratischen Amplituden innerer Koordinaten des Moleküls bzw. zugehörigen Wechsel-

¹ Vgl. hierzu Fußnoten 13-21 bei G. NAGARAJAN, Acta physica polon. **28**, 875 [1965].

² G. HERZBERG, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1963.

³ S. J. CYVIN, Spectrochim. Acta [London] **15**, 828 [1959].

⁴ Unter anderem G. NAGARAJAN, Bull. Soc. chim. Belges **71**, 347 [1962].

⁵ Vgl. u. a. C. W. F. T. PISTORIUS, J. chem. Physics **27**, 965 [1957].

⁶ P. TORKINGTON, J. chem. Physics **17**, 357 [1949].

wirkungsgrößen (σ -Werte mit 2 Indices) entsprechen, mag ebenfalls früheren Publikationen entnommen werden⁴.

Die mittleren Schwingungsamplituden für gebundene u_{XY} und für nicht gebundene Atome $u_{Y...Y}$ in Å ergeben sich dann wie folgt.

$$u_{XY} = (\sigma_r)^{1/2}, \\ u_{Y...Y} = (\sigma_d)^{1/2}.$$

Schwingungs-spektroskopische Untersuchungen von tetraedrischen Oxo- und Thioanionen

Während die Zuordnung von $\nu_3(F_2)$ für alle hier untersuchten Ionen keine Schwierigkeiten bereitet hat, ist $\nu_1(A_1)$ bei den Ionen, die stark gefärbt sind und bei denen daher bisher eine Raman-spektroskopische Untersuchung nicht möglich war, schwieriger, da ν_1 entweder gar nicht oder nur mit sehr geringer Intensität im IR-Spektrum kristalliner Salze zu beobachten ist, obwohl nach den Auswahlregeln der Site-Symmetrie ν_1 oft IR-aktiv ist^{7,8}. Aus diesem Grunde konnte ν_1 beim MoS_4^{2-} und WS_4^{2-} nur mit Unsicherheit ermittelt werden⁹ und im Falle des MnO_4^- -Ions wurde z. T. früher eine falsche Zuordnung getroffen^{10,11}.

Da bei den meisten Ionen vom Typ XY_4 für das Verhältnis der beiden Deformationsschwingungen $\nu_4/\nu_2 > 1$ gilt (was auch bei allen anfangs untersuchten Molekülen des gleichen Typs gefunden wurde¹²), wurde später diese Zuordnung z. T. auf alle Oxo-Anionen übertragen (vgl. Übersicht bei NAKAMOTO¹³), z. B. auf das MoO_4^{2-} - und WO_4^{2-} -Ion. Da weiterhin im Raman-Spektrum des ReO_4^- -¹⁴ und TcO_4^- ¹⁵-Ions nur eine Linie im Bereich der Deformationsschwingungen auftritt, wurde angenommen, daß hier ν_2 und ν_4 fast zusammenfallen. Es darf heute jedoch auf Grund neuerer Arbeiten von BUSEY und KELLER¹⁵ (für MoO_4^{2-} und WO_4^{2-}) und MÜLLER und KREBS¹¹ (TcO_4^- und ReO_4^-) angenommen

werden, daß beim MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , TcO_4^- und ReO_4^- $\nu_2 > \nu_4$ ist. Eine Zuordnung $\nu_2 > \nu_4$ für Ionen mit großem Massenverhältnis m_{Mc}/m_O läßt sich auch qualitativ mit Hilfe eines einfachen Valenzkraftmodelles verstehen⁸.

Da sich $\nu_2(E)$ im IR-Spektrum kristalliner Thiomolybdate und Thiowolframate nicht eindeutig ermitteln ließ⁷ (obwohl ν_2 nach den Auswahlregeln der Site-Symmetrie IR-aktiv ist), wurde die Frequenz mit Hilfe der Beziehung^{2,8}

$$\nu_2 = \frac{\nu_3 \nu_4}{\nu_1} \left[\frac{2}{3} \left(1 + \frac{4 m_s}{m_{Mc}} \right) \right]^{-1/2}$$

abgeschätzt^{15a}. Bei den anderen Ionen wurden die von anderen Autoren gemessenen Frequenzen (vgl. Tab. 1) den Rechnungen zugrunde gelegt. Hierbei wurden die Werte den neuesten Arbeiten entnommen, da sich auch hier z. T. bei früheren Arbeiten getroffene Zuordnungen als nicht richtig erwiesen hatten^{15b}.

Diskussion der berechneten mittleren Schwingungsamplituden

Die berechneten mittleren quadratischen Amplituden-Werte für 298 °K und 500 °K sind den Tab. 2 bis 7 zu entnehmen. Aus Tab. 8 gehen die daraus ermittelten mittleren Schwingungsamplituden u_{XY} und $u_{Y...Y}$ für die gleichen Temperaturen hervor.

Vergleicht man die mittleren Schwingungsamplituden u_{XY} der hier untersuchten Verbindungen in den Horizontalreihen des Periodensystems der Elemente, so zeigt sich, daß mit zunehmendem Atomgewicht die Schwingungsamplituden abnehmen:

⁷ G. GATTOW, A. FRANKE u. A. MÜLLER, Naturwissenschaften **52**, 428 [1965].

⁸ A. MÜLLER u. B. KREBS, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

⁹ Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß der Fehler nicht sehr groß sein kann, da auf jeden Fall zu erwarten ist, daß $\nu_1(A_1)$ nicht sehr unterschiedlich von $\nu_3(F_2)$ ist.

¹⁰ C. ROCCHICCIOLI, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **256**, 1707 [1963]; C. J. BALLHAUS, Theoret. Chim. Acta **1**, 285 [1963].

¹¹ Vgl. hierzu a) A. MÜLLER u. B. KREBS, Naturwissenschaften **52**, 448 [1965] und b) Z. Naturforsch. **21 b**, 3 [1966].

¹² K. W. F. KOHLRAUSCH, Raman-Spektren, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943.

¹³ K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York 1963.

¹⁴ H. H. CLAASSEN u. A. J. ZIELEN, J. chem. Physics **22**, 707 [1954]; L. A. WOODWARD u. H. L. ROBERTS, Trans. Faraday Soc. **52**, 615 [1956].

¹⁵ R. H. BUSEY u. O. L. KELLER, J. chem. Physics **41**, 215 [1964].

^{15a} Zu einer eventuell möglichen anderen Zuordnung für $\nu_2(E)$ vgl. A. MÜLLER u. A. FADINI, Z. Naturforsch. **21 a**, im Druck.

^{15b} Es ist jedoch möglich, daß die in der Literatur angegebenen Schwingungsfrequenzen im Falle von VO_4^{3-} und TeO_4^{2-} nicht richtig sind (Privatmitteilung von Prof. Dr. H. SIEBERT).

Bis auf geringe Ausnahmen ergeben die Valenzkraftkonstanten f_d des allgemeinen bzw. eines modifizierten Valenzkraftsystems den umgekehrten Gang.

Der Grund hierfür mag die Zunahme des M—O-Bindungsgrades von links nach rechts innerhalb

Ion	$\nu_1(A_1)$	$\nu_2(E)$	$\nu_3(F_2)$	$\nu_4(F_2)$	Literatur
SiO_4^{4-}	819	340	956	527	16 a, 20
PO_4^{3-}	938	420	1017	567	16, 17
AsO_4^{3-}	813	342	813	402	12, 18, 19
VO_4^{3-} 15 b	870	345	825	480	13
SO_4^{2-}	983	450	1105	611	20, 32
SeO_4^{2-}	837	345	873	413	20
TeO_4^{2-} 15 b	647	298	624	357	20, 21
CrO_4^{2-}	847	348	884	368	22
MoO_4^{2-}	894	381	833	318	15, 19, 23
WO_4^{2-}	931	373	833	320	15, 19, 23, 24
ClO_4^-	928	459	1119	625	19, 25, 26, 27
IO_4^-	791	256	853	325	28
MnO_4^-	845	355	910	395	29, 11 a, 11 b
TeO_3^{2-}	912	347	912	325	11 b
ReO_4^-	971	350	918	331	14, 11 b, 30, 31
MoS_4^{2-}	460	129	480	155	7, 8, 15a
WS_4^{2-}	466	137	466	145	7, 8, 15a

Tab. 1. Schwingungsfrequenzen von tetraedrischen Oxo- und Thioanionen vom Typ XY_4 (in cm^{-1}).

einer Horizontalreihe im Periodensystem der Elemente sein. SIEBERT¹⁹ hat für die meisten der hier untersuchten Verbindungen diese Zunahme des M—O-Bindungsgrades aus Kraftkonstanten-Berechnungen ermittelt. Die Zunahme des Bindungsgrades in dieser Richtung wird ebenfalls qualitativ aus den klassischen Strukturformeln

deutlich, die neben anderen möglichen Formeln mit bestimmtem Gewicht an den Bindungsverhältnissen beteiligt sind, vgl. hierzu auch ^{19a-c}. Eine entsprechende Angabe von Valenzstrukturformeln für Übergangsmetall-Anionen wie oben und wie sie von SYRKIN und DYATKINA³⁴ geschrieben werden, ist allerdings nach WOLFSBERG und HELMHOLZ³⁵ problematisch.

Größe	SiO_4^{4-}		PO_4^{3-}		AsO_4^{3-}	
	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$
σ_r	0,0016231	0,0018006	0,0015544	0,0017074	0,0017146	0,0018695
σ_{rr}	-0,0000959	-0,0000818	-0,0001354	-0,0001395	-0,0001219	-0,0000989
σ_θ	0,0109897	0,0134219	0,0080281	0,0105298	0,0096910	0,0136065
$\sigma_{\theta\theta}$	-0,0022959	-0,0034123	-0,0016385	-0,0023363	-0,0022644	-0,0033923
$\sigma_{\theta\theta'}$	-0,0018063	0,0002271	-0,0014743	-0,0011848	-0,0006334	-0,0000373
$\sigma_{r\theta}$	0,0003357	0,0004949	-0,0004171	-0,0001872	-0,0003241	0,0001759
$\sigma_{r\theta'}$	-0,0003357	-0,0004949	0,0004171	0,0001872	0,0003241	-0,0001759
σ_d	0,0063358	0,0076989	0,0037816	0,0052475	0,0047427	0,0072279
σ_{dd}	0,0001267	-0,0001006	0,0002194	0,0000806	0,0001444	-0,0000823
$\sigma_{dd'}$	-0,0014907	-0,0010756	-0,0016390	-0,0011199	0,0000749	-0,0000609
σ_{rd}	0,0014428	0,0016891	0,0009178	0,0011721	0,0011133	0,0015472
$\sigma_{rd'}$	-0,0003504	-0,0004193	0,0000198	-0,0001197	-0,0000120	-0,0002631

Tab. 2. Mittlere-quadratische Amplituden-Werte von tetraedrischen Ionen des Typs XY_4 in $\text{\AA}^2$.

- ^{16a} P. TARTE, Spectrochim. Acta [London] **18**, 467 [1962]; **19**, 25, 49 [1963].
- ¹⁶ E. STEGER u. K. HERZOG, Z. anorg. allg. Chem. **331**, 169 [1964].
- ¹⁷ E. STEGER u. W. SCHMIDT, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 102 [1964].
- ¹⁸ J. GUPTA u. M. P. GUHA, Indian J. Physics **22**, 64 [1948].
- ¹⁹ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **275**, 225 [1954].
- ^{19a} H. H. JAFFÉ, J. phys. Chem. **58**, 185 [1954].
- ^{19b} G. W. CHANTRY, J. Chem. Physics **32**, 319 [1960].
- ^{19c} L. PAULING, J. phys. Chem. **56**, 361 [1952].
- ²⁰ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Atom- und Molekularphysik, Teil 2, Springer-Verlag, Berlin 1951.
- ²¹ G. NAGARAJAN, Bull. Soc. chim. Belges **71**, 119 [1962].
- ²² H. STAMMREICH, D. BASSI u. O. SALA, Spectrochim. Acta [London] **12**, 403 [1958].
- ²³ F. A. MILLER et al., Analyt. Chem. **24**, 1253 [1952]; Spectrochim. Acta [London] **16**, 135 [1960].
- ²⁴ G. J. JANZ u. D. W. JAMES, J. chem. Physics **38**, 902 [1963].
- ²⁵ H. COLM, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4282.
- ²⁶ A. SIMON u. M. WEIST, Z. anorg. allg. Chem. **268**, 301 [1952].
- ²⁷ S. D. ROSS, Spectrochim. Acta [London] **18**, 225 [1962].
- ²⁸ H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **273**, 21 [1953].
- ²⁹ E. STEGER u. K. DANZER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 635 [1964].
- ³⁰ A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **20 a**, 745 [1965].
- ³¹ A. MÜLLER, Z. Naturforsch. **21 a**, 433 [1966].
- ³² H. SIEBERT, Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, Springer-Verlag, Berlin 1966.
- ³³ A. MÜLLER u. A. FADINI, Spectrochim. Acta [London], im Druck.
- ³⁴ Y. K. SYRKIN u. M. E. DYATKINA, Structure of Molecules and the Chemical Bond, Dover, New York 1964.
- ³⁵ M. WOLFSBERG u. L. HELMHOLZ, J. chem. Physics **20**, 837 [1952].

Größe	VO_4^{3-} ^{15b}		SO_4^{2-}		SeO_4^{2-}	
	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$
σ_r	0.0017173	0.0018291	0.0015184	0.0016185	0.0016266	0.0017779
σ_{rr}	-0.0001564	-0.0001337	-0.0001425	-0.0001368	-0.0001050	-0.0000868
σ_θ	0.0109701	0.0135581	0.0068138	0.0088677	0.0091900	0.0127969
$\sigma_{\theta\theta}$	-0.0022447	-0.0033054	-0.0014695	-0.0020485	-0.0023493	-0.0035250
$\sigma_{\theta\theta'}$	-0.0019913	-0.0003367	-0.0009358	-0.0006737	0.0002072	0.0013031
$\sigma_{r\theta}$	-0.0000882	0.0003492	-0.0004353	-0.0002266	-0.0003410	0.0002365
$\sigma_{r\theta'}$	0.0000882	-0.0003492	0.0004353	0.0002266	0.0003410	-0.0002365
σ_d	0.0055716	0.0074384	0.0032850	0.0045042	0.0044491	0.0069664
σ_{dd}	0.0000839	-0.0001497	0.0002375	0.0001226	0.0000912	-0.0001633
$\sigma_{dd'}$	-0.0009144	-0.0011271	0.0001290	-0.0001621	0.0004319	-0.0002430
σ_{rd}	0.0012235	0.0015859	0.0008721	0.0010790	0.0010455	0.0015174
$\sigma_{rd'}$	-0.0002044	-0.0004199	0.0000187	-0.0000926	0.0000254	-0.0002783

Tab. 3. Mittlere-quadratische Amplituden-Werte von tetraedrischen Ionen des Typs XY_4 in $\text{\AA}^2$.

Größe	TeO_4^{2-} ^{15b}		CrO_4^{2-}		MoO_4^{2-}	
	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$
σ_r	0.0020598	0.0027974	0.0016728	0.0017930	0.0016914	0.0019442
σ_{rr}	-0.0000934	-0.0001893	-0.0001286	-0.0001037	-0.0001602	-0.0001906
σ_θ	0.0123402	0.0164745	0.0106157	0.0128975	0.0100874	0.0135054
$\sigma_{\theta\theta}$	-0.0028665	-0.0043629	-0.0022080	-0.0032769	-0.0019054	-0.0027633
$\sigma_{\theta\theta'}$	-0.0008744	-0.0009769	-0.0017839	0.0002099	-0.0024660	-0.0024522
$\sigma_{r\theta}$	-0.0002167	0.0003498	-0.0001529	0.0001752	0.0003191	0.0004824
$\sigma_{r\theta'}$	0.0002167	-0.0003498	0.0001529	-0.0001752	-0.0003191	-0.0004824
σ_d	0.0063267	0.0096285	0.0053092	0.0068820	0.0060057	0.0077494
σ_{dd}	0.0002308	0.0000321	0.0001221	-0.0001043	0.0001720	-0.0000062
$\sigma_{dd'}$	-0.0001311	-0.0008386	-0.0006492	-0.0005368	-0.0018509	-0.0022353
σ_{rd}	0.0014804	0.0023315	0.0011726	0.0014805	0.0014344	0.0017103
$\sigma_{rd'}$	-0.0000275	-0.0005110	-0.0001217	-0.0002705	-0.0004459	-0.0005898

Tab. 4. Mittlere-quadratische Amplituden-Werte von tetraedrischen Ionen des Typs XY_4 in $\text{\AA}^2$.

Größe	WO_4^{2-}		ClO_4^-		IO_4^-	
	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$
σ_r	0.0017461	0.0019873	0.0014789	0.0015630	0.0018094	0.0023700
σ_{rr}	-0.0001961	-0.0002296	-0.0001057	-0.0000867	-0.0001391	-0.0002447
σ_θ	0.0103902	0.0141762	0.0064904	0.0082193	0.0135323	0.0186136
$\sigma_{\theta\theta}$	-0.0019724	-0.0028657	-0.0014279	-0.0019850	-0.0037350	-0.0058149
$\sigma_{\theta\theta'}$	-0.0025006	-0.0027134	-0.0007790	-0.0002793	0.0014079	0.0046460
$\sigma_{r\theta}$	0.0003363	0.0005281	-0.0004396	-0.0002685	-0.0002696	0.0002717
$\sigma_{r\theta'}$	-0.0003363	-0.0005281	0.0004396	0.0002685	0.0002696	-0.0002717
σ_d	0.0061643	0.0080649	0.0031653	0.0042019	0.0062294	0.0095506
σ_{dd}	0.0001145	-0.0000895	0.0002985	0.0002069	-0.0003169	-0.0008476
$\sigma_{dd'}$	-0.0019906	-0.0025125	0.0002874	0.0001820	0.0006068	0.0003841
σ_{rd}	0.0014598	0.0017401	0.0010509	0.0010504	0.0012081	0.0018922
$\sigma_{rd'}$	-0.0005144	-0.0006798	-0.0011880	0.0000134	-0.0000715	-0.0005564

Tab. 5. Mittlere-quadratische Amplituden-Werte von tetraedrischen Ionen des Typs XY_4 in $\text{\AA}^2$.

Größe	MnO_4^-		TeO_4^-		ReO_4^-	
	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$	$T = 298^\circ\text{K}$	$T = 500^\circ\text{K}$
σ_r	0.0015965	0.0016874	0.0016103	0.0017956	0.0016562	0.0017987
σ_{rr}	-0.0001021	-0.0000673	-0.0001420	-0.0001528	-0.0001835	-0.0001879
σ_θ	0.0097710	0.0120651	0.0104159	0.0134492	0.0105215	0.0138636
$\sigma_{\theta\theta}$	-0.0021319	-0.0031587	-0.0022143	-0.0032862	-0.0021953	-0.0032581
$\sigma_{\theta\theta'}$	-0.0012434	0.0005695	-0.0015587	-0.0001040	-0.0017403	-0.0008312
$\sigma_{r\theta}$	-0.0001845	-0.0001615	0.0002466	0.0003499	0.0002752	0.0003972
$\sigma_{r\theta'}$	0.0001845	0.0001615	-0.0002466	-0.0003499	-0.0002752	-0.0003972
σ_d	0.0049016	0.0058773	0.0058947	0.0073331	0.0059897	0.0075099
σ_{dd}	0.0001494	-0.0000626	0.0000515	-0.0002040	0.0000054	-0.0002667
$\sigma_{dd'}$	-0.0003389	0.0003149	-0.0013631	-0.0011686	-0.0015884	-0.0015271
σ_{rd}	0.0011136	0.0012296	0.0013413	0.0015433	0.0015202	0.0015396
$\sigma_{rd'}$	-0.0000603	-0.0000167	-0.0003742	-0.0004516	-0.0006174	-0.0005362

Tab. 6. Mittlere-quadratische Amplituden-Werte von tetraedrischen Ionen des Typs XY_4 in $\text{\AA}^2$.

Größe	MoS ₄ ³⁻		WS ₄ ³⁻	
	<i>T</i> = 298 °K	<i>T</i> = 500 °K	<i>T</i> = 298 °K	<i>T</i> = 500 °K
σ_r	0,0018265	0,0023381	0,0020405	0,0024642
σ_{rr}	-0,0001349	-0,0001205	-0,0002144	-0,0001784
σ_θ	0,0261416	0,0411794	0,0274740	0,0426465
$\sigma_{\theta\theta}$	-0,0080312	-0,0132331	-0,0060253	-0,0097236
$\sigma_{\theta\theta'}$	0,0059830	0,0117530	-0,0033728	-0,0037521
$\sigma_{r\theta}$	0,0003527	0,0004931	0,0004004	0,0005469
$\sigma_{r\theta'}$	-0,0003527	-0,0004931	-0,0004004	-0,0005469
σ_d	0,0116343	0,0176131	0,0123477	0,0182944
σ_{dd}	-0,0017292	-0,0030933	-0,0010768	-0,0019551
$\sigma_{dd'}$	0,0009696	0,0026665	-0,0024508	-0,0027575
σ_{rd}	0,0015848	0,0020954	0,0017222	0,0021821
$\sigma_{rd'}$	-0,0004239	-0,0004815	-0,0005812	-0,0006070

Tab. 7. Mittlere-quadratische Amplituden-Werte von tetraedrischen Ionen des Typs XY₄ in Å².

Vergleicht man dagegen u_{XY} für die hier untersuchten Ionen innerhalb der gleichen Gruppe des Periodensystems, so zeigt sich, daß die mittleren Schwingungsamplituden mit zunehmendem Atomgewicht größer werden.

Der Grund hierfür ist die starke Zunahme der Massen innerhalb der Vertikalreihen im Periodensystem. (Innerhalb der Horizontalreihen nimmt zwar von links nach rechts ebenfalls die Masse zu, jedoch viel schwächer.)

Ion	Abstand	<i>T</i> = 298 °K	<i>T</i> = 500 °K
SiO ₄ ⁴⁻	Si—O	0,0403	0,0424
	O— — — O	0,0796	0,0877
PO ₄ ³⁻	P—O	0,0394	0,0413
	O— — — O	0,0615	0,0724
AsO ₄ ³⁻	As—O	0,0414	0,0432
	O— — — O	0,0689	0,0850
VO ₄ ³⁻ ^{15 b}	V—O	0,0413	0,0428
	O— — — O	0,0750	0,0863
SO ₄ ²⁻	S—O	0,0390	0,0402
	O— — — O	0,0573	0,0671
SeO ₄ ²⁻	Se—O	0,0403	0,0422
	O— — — O	0,0667	0,0835
TeO ₄ ²⁻ ^{15 b}	Te—O	0,0454	0,0529
	O— — — O	0,0795	0,0981
CrO ₄ ²⁻	Cr—O	0,0409	0,0424
	O— — — O	0,0729	0,0830
MoO ₄ ²⁻	Mo—O	0,0411	0,0441
	O— — — O	0,0775	0,0880
WO ₄ ²⁻	W—O	0,0418	0,0556
	O— — — O	0,0785	0,0898
ClO ₄ ⁻	Cl—O	0,0385	0,0395
	O— — — O	0,0563	0,0648
IO ₄ ⁻	I—O	0,0425	0,0487
	O— — — O	0,0789	0,0977
MnO ₄ ⁻	Mn—O	0,0400	0,0411
	O— — — O	0,0700	0,0767
TcO ₄ ⁻	Tc—O	0,0402	0,0424
	O— — — O	0,0768	0,0856
ReO ₄ ⁻	Re—O	0,0407	0,0424
	O— — — O	0,0774	0,0867
MoS ₄ ²⁻	Mo—S	0,0427	0,0484
	S— — — S	0,1079	0,1327
WS ₄ ²⁻	W—S	0,0452	0,0496
	S— — — S	0,1154	0,1353

Tab. 8. Mittlere Schwingungsamplituden von tetraedrischen Oxo- und Thioanionen des Typs XY₄ in Å.

Der eine von uns (A. M.) dankt Herrn Prof. Dr. O. GLEMSER für großzügige Unterstützung und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe.