

The dissociation energies of the molecules RhP and PtP derived from the enthalpy differences (Table 1) associated with reaction (1) and  $D_o^0(P_2) = 116.0 \pm 1$  kcal/mole<sup>10</sup>, are

$$D_o^0(\text{RhP}) = 83.5 \pm 4 \text{ kcal/mole}$$

and  $D_o^0(\text{PtP}) \leq 99.6 \pm 4 \text{ kcal/mole}$ .

The trends in dissociation energies from  $D_o^0(\text{RhSi}) = 94 \pm 4$ <sup>1</sup> to  $D_o^0(\text{RhP}) = 84 \pm 4$  and from  $D_o^0(\text{PtSi}) = 119 \pm 4$ <sup>1</sup> to  $D_o^0(\text{PtP}) \leq 100 \pm 4$  are similar, respectively, to those from  $D_o^0(\text{RhSi}) = 94 \pm 4$  to  $D_o^0(\text{PdSi}) = 74 \pm 3$ <sup>1</sup> and from  $D_o^0(\text{PtSi}) = 119 \pm 4$  to  $D_o^0(\text{AuSi}) = 74 \pm 3$ <sup>1</sup> kcal/mole, as expected for isoelectronic molecules. These trends are also similar to those suggested<sup>2</sup> for the nitrides of these metals. They tend thereby to confirm the molecular orbital scheme<sup>2, 11</sup> pro-

<sup>10</sup> JANAF Thermochemical Tables (The Dow Chemical Co., Midland, Michigan).

<sup>11</sup> R. SCULLMAN, University of Stockholm, Institute of Physics, Report USIP 71-02, April 1971.

posed for this type of molecules, based on the filling of bonding molecular orbitals correlating with the d shell of the metal, followed by  $\sigma$  and  $\pi$  orbitals correlating with the non-metal, the  $\pi$  orbital being occupied for AuSi and presumably PtP, but not for RhSi, RhP or PtSi. It is however delicate to deduce the bonding characteristics of the latter orbital from the measured dissociation energies since the marked increase in ionization potential from  $IP(\text{Si}) = 8.151$  to  $IP(\text{P}) = 10.486$  eV<sup>12</sup> probably determines to a large extent the variation of the bond strength from RhSi to RhP and from PtSi to PtP.

#### Acknowledgment

The authors are indebted to the Fund for Collective Fundamental Research, Belgium, for support.

<sup>12</sup> C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, NBS Circ. 467, Vol. 1 [1949], 3 [1958].

## Anisotropie der $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Verschiebungen kristalliner Tetracyanoplatinate(II) und des $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O}$

H. H. RUPP

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg  
(Z. Naturforsch. 26 a, 1937–1939 [1971]; eingeg. am 20. Oktober 1971)

The principle values of the  $^{195}\text{Pt}$ -shift tensor in a series of tetracyanoplatinates(II) crystallizing in columnar stacks do not depend essentially on the platinum-platinum distance. Knight-shifts and line broadening of  $^{195}\text{Pt}$  resonances in  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O}$  prove the existence of a one-dimensional metallic state.

Im Rahmen von Untersuchungen an quadratisch koordinierten Übergangsmetallkomplexen mit sogenannter Kolumnarstruktur wurde kürzlich die Anisotropie der  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Verschiebungen von kristallinen Chloro-, Oxalato-, Ammin- und Cyano-Komplexen des Platin(II) bestimmt<sup>1, 2</sup>. Dabei zeigte sich, daß die  $\sigma_{||}$ -Komponente des Verschiebungstensors mit zunehmender Stärke der äquatorialen Liganden bei deutlich höherem Magnetfeld auftritt, während die  $\sigma_{\perp}$ -Komponente nur wenig von dem Charakter dieser Liganden abhängt.

Um den Einfluß einer möglichen Wechselwirkung zwischen den Zentralmetallionen benachbarter Komplexeinheiten einer Kette auf die chemische Verschie-

bung zu ermitteln, wurden die  $^{195}\text{Pt}$ -Messungen an einer Reihe von Tetracyanoplatinaten(II) fortgeführt (Tab. 1). Bei diesen Verbindungen variiert der Pt-Pt-Abstand zwischen 3,09 und 3,60 Å<sup>3</sup>. Die bemerkenswerte Vertiefung der Farbe mit abnehmender Distanz<sup>4</sup> zwischen den Platinionen wurde schon früher einer merklichen Überlappung der Metall-d-Orbitale entlang der Kette zugeschrieben<sup>5, 6</sup>. Wie aus den in Tab. 1 angeführten Ergebnissen hervorgeht, verschiebt sich die  $\sigma_{\perp}$ -Komponente mit abnehmendem Pt–Pt-Abstand nur unwesentlich nach tieferem Magnetfeld, d. h. die elektronische Umgebung eines Platinkerns ändert sich dabei relativ wenig.

Kürzere Pt–Pt-Abstände werden möglich durch Verringerung der Elektronendichte zwischen den Komplexebenen einer Säule durch partielle Oxidation. So entsteht z. B. aus Kaliumtetracyanoplatinat(II) durch Behandeln mit Brom<sup>7</sup> die Verbindung  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0.3} \cdot 2.3 \text{ H}_2\text{O}$ , in der dem Zentralmetallion eine mittlere Oxidationszahl von 2,3 zukommt<sup>8</sup>. Der Pt–Pt-Abstand erreicht mit 2,887 Å<sup>8</sup> fast den Wert von metallischem Platin (2,78 Å)<sup>9</sup>. Durch wirksame Überlappung der hier nur teilweise besetzten  $d_{z^2}$ -Bahnfunktionen entlang der Platinkette ist mit der Ausbildung eines Leitungsbandes zu rechnen. Eine metallische Leitfähigkeit entlang der kristallographischen c-Achse ist allerdings wegen der unvermeidlichen Kristallbaufehler nicht zu erwarten und auch bislang nicht beobachtet wor-

<sup>4</sup> S. YAMADA, Bull. Chem. Soc. Japan **24**, 125 [1951].

<sup>5</sup> R. E. RUNDLE, J. Phys. Chem. **61**, 45 [1957].

<sup>6</sup> J. R. MILLER, J. Chem. Soc. **1965**, 713.

<sup>7</sup> W. KNOT, Ann. **43**, 112 [1842].

<sup>8</sup> K. KROGMANN u. H. D. HAUSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **358**, 67 [1968].

<sup>9</sup> E. A. OWEN u. E. L. YATES, Phil. Mag. [7], **15**, 477 [1933].

<sup>10</sup> H. H. RUPP, Dissertation, TU München, Januar 1971.

Reprint requests to Dr. H. H. RUPP, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7.

<sup>1</sup> H. J. KELLER u. H. H. RUPP, Z. Naturforsch. **25 a**, 312 [1970].

<sup>2</sup> H. J. KELLER u. H. H. RUPP, Z. Naturforsch. **26 a**, 785 [1971].

<sup>3</sup> K. KROGMANN u. D. STEPHAN, Z. Anorg. Allg. Chem. **362**, 290 [1968].

Tab. 1.  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Verschiebungen einiger kristalliner Erdalkalitetracyanoplinate (II).

M	$\text{M}[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Farbe	Pt—Pt <sup>d</sup> Å	$\sigma_{\perp}^a$ [ $^0/\text{oo}$ ]	$\sigma_{\parallel}^a$ [ $^0/\text{oo}$ ]
Mg	7	rot	3,155	$5,52 \pm 0,25$ <sup>b</sup>	$3,8 \pm 0,4$ <sup>b</sup>
Mg	4,5	gelb	3,36	$5,73 \pm 0,25$ <sup>b</sup>	—
Sr	5	farblos	3,60	$6,12 \pm 0,15$ <sup>c</sup>	$3,32 \pm 0,25$ <sup>c</sup>
Sr	3	violett	3,09	$5,87 \pm 0,25$ <sup>b</sup>	—
Ba	4	grünbel	3,32	$5,93 \pm 0,15$ <sup>c</sup>	$3,40 \pm 0,25$ <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Chemische Verschiebung relativ zum  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Signal einer 1-m. wäßrigen Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

<sup>b</sup> Polykristalline Probe.

<sup>c</sup> Orientierte Kristalle.

<sup>d</sup> Ref. <sup>3</sup>.

den <sup>8, 10-12</sup>. Die Delokalisierung der Elektronen kann somit vorerst nur mit der metallartigen, in Richtung der Platinketten polarisierten Reflexion von sichtbarem Licht belegt werden.

Als empfindliche Sonde für diesen eindimensional-metallischen Charakter sollte die kernmagnetische Resonanz geeignet sein. Deshalb wurden die  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Untersuchungen auf die sogen. „kupferfarbenen“ Platinverbindungen ausgedehnt <sup>13</sup>.

Obwohl mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer ohne große Schwierigkeiten von jeder polykristallinen Platin(II)-verbindung  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Signale zu erhalten sind, blieben Messungen an polykristallinen Proben von partiell oxidierten Verbindungen dieses Typs selbst nach tausendfacher Spektrenakkumulation erfolglos. Erst nachdem die Züchtung genügend großer Kristalle von  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Br}_{0,3} \cdot 2,3 \text{ H}_2\text{O}$  gelang, ergaben sich die in Tab. 2 angeführten Verschiebungswerte. Sowohl  $\sigma_{\perp}$  als auch  $\sigma_{\parallel}$  treten — verglichen mit den  $^{195}\text{Pt}$ -Resonanzen von Tetracyanoplatinaten(II) — um rund drei Promille nach tieferem Feld verschoben auf. Die Linienbreite erhöht sich auf mindestens den vierfachen Wert (ungefähr 20 Oe), womit sich auch die Schwierigkeiten bei der Untersuchung der polykristallinen Proben erklären. Die großen Verschiebungen lassen sich nicht durch die verringerte elektronische Abschirmung nach der partiellen Oxidation deuten; denn beim Übergang von Pt(II)- zu Pt(IV)-Komplexen treten erfahrungsgemäß nur Verschiebungen von weni-

ger als zwei Promille zu tieferen Feldwerten auf. Es handelt sich vielmehr um eine von den Leitungselektronen verursachte Knight-Verschiebung <sup>14</sup>. Die Verbreiterung der  $^{195}\text{Pt}$ -Signale wird durch die starke Kopplung der im Leitungsband delokalisierten Elektronen an die Kernspins, d. h. die dadurch stark verkürzte Kernspin-Gitter-Relaxationszeit bewirkt. Daß die damit nachgewiesene metallische Elektronendelokalisierung nur auf einen engen Bereich entlang der Platinketten beschränkt ist, geht aus den  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Kristallwasserprotonen hervor: Es bestehen keine grundsätzlichen Unterschiede zwischen den  $^1\text{H}$ -Spektren der Komplexe mit zweiwertigen und den mit partiell oxidiertem Platin.

Durch teilweise Dehydratisierung verliert das „kupferfarbene“ Tetracyanoplatinat seine metallischen Eigenschaften. Neben der grundlegenden Änderung im optischen Verhalten (Verschwinden der metallischen Reflexion sowie der Farbe) zeigt sich dies auch im  $^{195}\text{Pt}$ -Spektrum: Die Verschiebungskomponenten  $\sigma_{\perp}$  und  $\sigma_{\parallel}$  des Platin(II) treten praktisch bei den gleichen Feldwerten auf wie beim  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$  (Tab. 1). Ebenso wird die Linienbreite auf einen „normalen“ Wert (ungefähr 5 Gauß) reduziert. Das farblose Pulver nimmt in wasserdampfhaltiger Atmosphäre Wasser auf und wandelt sich vollständig in die „kupferfarbene“ Verbindung zurück. Die Wiedergewinnung des eindimensionalen Metallcharakters zeigt sich im „Verschwinden“ des  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Spektrums.

Tab. 2.  $^{195}\text{Pt}$ -KMR-Verschiebungen von Kaliumtetracyanoplatinaten.

	Farbe	Pt—Pt <sup>e</sup> Å	<sup>a</sup> [ $^0/\text{oo}$ ]	<sup>a</sup> [ $^0/\text{oo}$ ]
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	farblos	— <sup>f</sup>	$5,6 \pm 0,3$ <sup>b</sup>	$3,4 \pm 0,4$ <sup>b</sup>
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \text{Br}_{0,3} \cdot 2,3 \text{ H}_2\text{O}$	kupfer-glänzend	2,887	$2,6 \pm 0,4$ <sup>c</sup>	$0,0 \pm 0,5$ <sup>c</sup>
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \text{Br}_{0,3} \cdot x \text{ H}_2\text{O}$	farblos	— <sup>f</sup>	$5,7 \pm 0,3$ <sup>b</sup>	$3,5 \pm 0,4$ <sup>b</sup>

<sup>a-d</sup> siehe Tab. 1.

<sup>e</sup> Ref. <sup>8</sup>.

<sup>f</sup> Struktur unbekannt.

<sup>11</sup> J. H. MINOT u. M. J. PERLSTEIN, Phys. Rev. Letters **26**, 371 [1971].

<sup>12</sup> P. S. GOMM u. A. E. UNDERHILL, Chem. Comm. **1971**, 511.

<sup>13</sup> Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Platin [c], S. 121, 124.

<sup>14</sup> W. D. KNIGHT, Phys. Rev. **76**, 1259 [1949].

Bei zukünftigen präparativen Arbeiten kann dieses „Ausbleiben“ der  $^{195}\text{Pt}$ -Resonanz von polykristallinen Proben zusammen mit der metallischen Reflexion als sicherer Nachweis des eindimensionalen Metallcharakters gewertet werden<sup>3</sup>. Bei günstigen Relaxationsverhältnissen lässt sich dieser Zustand zusätzlich an einem charakteristischen ESR-Signal erkennen<sup>15</sup>.

Die KMR-Messungen erfolgten mit einem Varian VF 16-Breitliniengerät, das mit einem PAR „lock in“-

Verstärker HR 8 und einem Spektrenakkumulator Varian C 1024 ausgestattet ist, bei einer Senderfrequenz von 7,3 MHz. Das Magnetfeld wurde mit 21 Hz moduliert.

Herrn Professor Dr. H. P. FRITZ, Technische Universität München, gilt besonderer Dank für die Überlassung des Spektrometers. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sei für großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeiten gedankt.

<sup>15</sup> W. GITZEL, H. J. KELLER, H. H. RUPP u. K. SEIBOLD, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

## Calculation of the Quadrupole Coupling Constant of $^{17}\text{O}$ in the Oxygen Molecule

T.-K. HA and H. LABHART

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich  
CH-8001 Zürich

(Z. Naturforsch. 26 a, 1939—1940 [1971]; received 24 September 1971)

The purpose of this note is to examine the quality of the molecular wavefunction of the oxygen molecule, constructed by the Nesbet-open-shell-approximation<sup>1</sup> and to study the electronic charge distribution around the oxygen atom by evaluating the field gradient at the site of an oxygen nucleus from the molecular wavefunctions. This quantity may be compared with the nuclear quadrupole coupling constant recently deduced by GERBER<sup>2</sup> from the hyperfine structure of the ESR spectrum of  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ .

Very accurate molecular wavefunctions which are beyond the Hartree-Fock limit are reported by SCHAEFFER and HARRIS<sup>3</sup>. However, no field gradients have been evaluated by these authors. We consider it worthwhile to check the degree of accuracy in the field gradient which can be reached with simpler ab initio methods suitable for the application to larger molecules.

We started with the approximate Hartree-Fock SCF atomic orbitals obtained by WHITTEN<sup>4</sup> which we designate as the frozen basis set (I). It consists of three contractions of 4, 3, and 3 primitive Gaussians respectively for s-orbitals and 5 pairs of primitive Gaussians for each of the three p-orbitals of each oxygen atom. In order to study the influence of the basis on the result we first extended the frozen basis set by including a further s-type contraction of 3 Gaussians which is orthogonal to the previous ones on each oxygen atom (II: frozen +3s). Secondly we have split the p-functions<sup>5</sup> into two contractions of 3 and 2 pairs (III:

split p). Finally both modifications were applied at once (IV: split p +3s).

Table 1 summarizes the contribution to the electric field gradient from each occupied molecular orbital to the total electric field gradient in the principal axis

Table 1.  $q_{\text{mol}}$  values for  $^{17}\text{O}$  in the oxygen molecule <sup>a</sup>.

MO	(I)	(II)	(III)	(IV)
$1\sigma_g$	-0.0845	-0.0845	-0.0846	-0.0846
$1\sigma_u$	-0.0838	-0.0838	-0.0841	-0.0840
$2\sigma_g$	-0.3308	-0.3301	-0.3551	-0.3570
$2\sigma_u$	-0.1502	-0.1493	-0.1030	-0.1024
$3\sigma_g$	-1.7334	-1.7040	-2.5671	-2.5565
$\pi_u$	0.7734	0.7733	1.0004	1.0002
$\pi_g$	1.1665	1.1664	1.4936	1.4921
Electronic contribution	0.6611	0.7227	0.6010	0.6161
Nuclear contribution	1.3473	1.3473	1.3473	1.3473
Net contribution	2.0084	2.0700	1.9483	1.9634
$E_T$	-149.4888	-149.4955	-149.5234	-149.5287
$e^2 Q q_{\text{mol}}$ (MHz)	-12.429	-12.810	-12.057	-12.150

<sup>a</sup> Atomic units. For basis set (I) to (IV) see text for explanation.

system ( $q_{\text{mol}}$ ) for  $^{17}\text{O}$  in the oxygen molecule. For the sake of comparison we include the total molecular electronic energy ( $E_T$ ). The quadrupole coupling constant ( $e^2 Q q_{\text{mol}}$ ) of  $^{17}\text{O}$  is evaluated with the use of

$$Q(^{17}\text{O}) = -0.0263 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2,$$

reported by KELLY<sup>6</sup>. All calculations are carried out at the experimental geometry with  $R(\text{O}-\text{O}) = 2.2815$

<sup>1</sup> R. K. NESBET, Proc. Roy. Soc. London A **230**, 312, 322 [1955]. — W. H. FINK, J. Chem. Phys. **49**, 5054 [1968]. — J. A. HORSELEY and W. H. FINK, J. Chem. Phys. **50**, 750 [1969].

<sup>2</sup> P. GERBER, to be published.

<sup>3</sup> H. F. SCHAEFFER III and F. E. HARRIS, J. Chem. Phys. **48**, 4946 [1968]. — H. F. SCHAEFFER III, J. Chem. Phys. **54**, 2207 [1971].

<sup>4</sup> J. WHITTEN, J. Chem. Phys. **44**, 359 [1966].

<sup>5</sup> C. T. O'KONSKI and T.-K. HA, J. Chem. Phys. **49**, 5354 [1968]. — T.-K. HA and C. T. O'KONSKI, J. Chem. Phys. **51**, 460 [1969].

<sup>6</sup> H. P. KELLY, Phys. Rev. **180**, 55 [1969].