

143. Die Molrefraktion von Aquo-Ionen metallischer Elemente und die Auswertung von Lichtbrechungsmessungen in der anorganischen Chemie

von **Jean-Jacques Salzmänn** und **Christian Klixbüll Jørgensen**

Cyanamid European Research Institute, 1223 Cologne (GE)

(31. V. 68)

Summary. It is shown that molar polarisabilities α of aqueous solutions of electrolytes previously measured by HEYDWEILLER and other authors, and here of lanthanide (III) and bismuth (III) perchlorates, can be brought in much better agreement with α values for crystalline substances than usually thought, and that additivity of α for each constituent is a remarkably good approximation, except in the case of complexes having very intense electron transfer bands. In an isoelectronic series, α normally decreases from M(I) to M(II) but frequently increases in direction of M(III) and M(IV). The oscillator strength and contributions from inner shells are discussed, and an effect of half-filled shells on excitation energies pointed out.

Oszillatorenstärke und Polarisierbarkeit. – Die Unzugänglichkeit des Spektralbereiches zwischen 1000 Å im Vakuum-Ultraviolett und 10 Å im Bereich der weichen RÖNTGEN-Strahlen war vor mehr als 40 Jahren ein Grund für das Interesse der Physiker an der Messung von elektrischen Polarisierbarkeiten α von Atomen, Molekeln, und von ein- und mehratomigen Ionen. Die Bestimmung von α war wegen der Beziehung (1) eine Art indirekte Spektroskopie für diesen Bereich. In (1) ist über die angeregten

$$\alpha = \sum_k \frac{P_k a_0^3}{\hbar^2 (\nu_k^2 - \nu^2)} \quad (1)$$

Zustände k summiert, zu denen die Übergänge der Wellenzahl ν_k und der Oszillatorenstärke P_k gehören. Die Energiedifferenz $\hbar \nu_k$ ist in der atomaren Einheit 1 Hartree angegeben¹⁾.

Es ist eine allgemeine Summenregel, dass $\sum P_k$ von (1) für ein q -Elektronensystem gleich q ist. Dabei gilt [1]

$$P = 4,32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon \, d\nu, \quad (2)$$

wobei der molare Extinktionskoeffizient ε über den entsprechenden Wellenzahlenbereich integriert wird. Für eine Absorptionsbande von der Form einer GAUSS'schen Fehlerkurve mit Maximum ε_0 und einer Halbwertsbreite (einseitig) δ in cm^{-1} vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$P = 9,20 \cdot 10^{-9} \varepsilon_0 \delta. \quad (3)$$

Die Oszillatorenstärke P der meisten Absorptionsbanden ist schwach; nur wenige Übergänge besitzen $P > 0,5$. Die schweren Elemente, deren $1s$ -, $2s$ - und $2p$ -Anregungen im harten RÖNTGEN-Strahlengebiet eine Oszillatorenstärke von $P = 2$ und 8 aufweisen, besitzen folglich die restliche Oszillatorenstärke ($Z-10$) im Gebiet von 2000 bis 10 Å.

¹⁾ 1 Hartree = 2 Rydberg = 219,5 kK (Kilo-Kayser) = 219500 cm^{-1} , und $a_0^3 = 0,1482 \text{ \AA}^3$.

Das Wasserstoffatom ist über quantenmechanische Rechnungen sehr gut bekannt, und damit auch α , welches genau $(9/2) a_0^3$ oder $0,667 \text{ \AA}^3$ beträgt. Wäre die Oszillatorenstärke für den $1s \rightarrow 2p$ Übergang, dem 1. Glied der LYMAN-Serie, gleich 1, so würde dies für α einen Wert von $(64/9) a_0^3$ bedingen; wäre andererseits die Oszillatorenstärke an der Seriengrenze konzentriert, so ergäbe sich für α $4a_0^3$. Es ist nun bekannt, dass die erste LYMAN-Linie $P = 0,416$, alle höheren diskreten Energieniveaus $P = 0,148$, und Übergänge ins Kontinuum $P = 0,436$ besitzen. Aus dieser Verteilung von P folgt, dass der durch Mittelwertbildung erhaltbare repräsentative Übergang bei $103,3 \text{ kK}$, d. h. kurz vor der Seriengrenze auftritt.

Die Beschreibung von α als Funktion einer Frequenz ν (1) steht in enger Beziehung mit der experimentell einfachsten Bestimmung von α , nämlich über die Messung des Lichtbrechungsindex n , aus dem für reine Verbindungen die Grösse²⁾ der Molrefraktion R abgeleitet werden kann [2]:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4\pi}{3} N_0 \alpha. \quad (4)$$

Der Faktor $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$, welcher mit dem Molvolumen V (in g/cm^3) zu multiplizieren ist, geht für Gase gegen Null und nähert sich Eins für stark brechende Verbindungen.

Im folgenden konzentrieren wir uns, unter Vernachlässigung des relativ unwichtigen Terms ν^2 im Nenner von (1), auf den Mittelwert der zwei gelben Natrium-Linien (16967 cm^{-1}), auf den alle α -Werte aus Lichtbrechungsmessungen zurückgeführt wurden. Es soll noch hervorgehoben werden, dass die Messungen von n im sichtbaren Bereich die Elektronenpolarisation liefern, im Gegensatz zu den Bestimmungen von α aus Dielektrizitätskonstanten oder aus n im Infrarot, welche den von den Schwingungsfrequenzen mehratomiger Gebilde herrührenden Anteil der sog. Atompolarisation enthalten.

Allgemeine Probleme. – Zur Bestimmung der Molrefraktion R und der Polarisierbarkeit α existieren drei Hauptquellen: 1. *neutrale Molekeln* im gasförmigen, flüssigen oder festen Zustand, 2. *kristalline, aus Ionen aufgebaute Verbindungen*, welche noch Kristallwasser enthalten können, und 3. *wässrige Lösungen*³⁾. In der organischen Chemie, welche sich viel mehr mit individuellen, isolierten Molekeln befasst als dies in der anorganischen Chemie möglich ist, konnten empirische Regeln über die Additivität der Polarisierbarkeit von einzelnen Gruppen in grösseren Molekeln aufgestellt werden. Diese Probleme sollen hier nicht diskutiert werden [3]. Die Möglichkeiten dieser Methode, welche in der anorganischen Chemie wenig angewandt wird, sollen in dieser Arbeit kritisch untersucht werden.

Die Nichtadditivität der Polarisierbarkeit von Ionen in Kristallen ist von FAJANS mit Nachdruck betont worden [4], z. B. sind die α -Werte für CsBr ($7,27 \text{ \AA}^3$) und CsJ ($9,58 \text{ \AA}^3$) um $0,4$ bis $0,6 \text{ \AA}^3$ grösser als diejenigen, die bei einem Vergleich der α -Werte der vier Lithiumhalogenide mit CsF erhalten werden. Die Werte der Tabelle 1 sind jedoch erstaunlich additiv, sofern eine Korrektur berücksichtigt wird, nämlich die α -Werte der Anionen mit vollständig aufgefüllten Schalen beim Einbringen in die

²⁾ 1 cm^3 von R entspricht $(1/2,55) \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 = 0,392 \text{ \AA}^3$ von α .

³⁾ Für Teilchen in Lösungen oder Kristalle werden römische Zahlen wie Be(II) verwendet, im Gegensatz zu Be^{2+} für gasförmige Teilchen.

Umgebung eines stark negativen MADELUNG-Potentials [5] [6] zu erniedrigen. Diese Verminderung muss um so grösser sein, je kleiner das Kation und je grösser dessen Ladung ist. Qualitativ ist dies in Übereinstimmung mit FAJANS' Argument, dass sich die Anionen in Gegenwart von Kationen kontrahieren und letztere sich bezüglich zum gasförmigen Zustand lockern. Den Schritt einer Extrapolation vom beobachteten α -Wert für das Halogenid X(-I) zurück auf das korrespondierende gasförmige Ion X⁻, wie von FAJANS & JOOS [4] durchgeführt, machen wir jedoch nicht, denn der theoretische α -Wert von z. B. F⁻ ist $\sim 1,9 \text{ \AA}^3$, d. h. höher als für F(-I) [7] [8], was in Anbetracht der tiefen Ionisierungsenergie von 27,8 kK für F⁻ (d. h. Elektronenaffinität des gasförmigen Fluoratoms) nicht erstaunlich ist. In der Tat wäre q_2 (Tabelle 2) für F⁻ nur 0,204 (s. n. Abschnitt).

Die Aufspaltung von α in Kristallen in einen vom Kation und einen vom Anion herrührenden Anteil stellt viele analoge Probleme zur Auftrennung von kristallographisch bekannten Kern-Abständen in Ionenradien. Wie der Jodid-Jodid Kontakt in LiJ (und unglücklicherweise die Sauerstoff-Sauerstoff-Überlappung im kubischen ZrO₂) als ein Standard für Ionenradien benützt wird, werden oft die vernachlässigbar kleinen α -Werte von Li(I), Be(II) und Al(III) zur Standardisierung verwendet. Somit würde z. B. für PO₄³⁻ im Beryllonit NaBePO₄ mit $\alpha = 5,60 \text{ \AA}^3$ ein α -Wert von $5,3 \text{ \AA}^3$ folgen. Für MgF₂ ($\alpha = 1,83 \text{ \AA}^3$), welches wegen des ungewöhnlich tiefen Brechungsindex $n = 1,384$ für das Überziehen von Linsen verwendet wird, könnte ein α für F(-I) von $0,9 \text{ \AA}^3$ wie in MF-Verbindungen postuliert werden, während der α -Wert für Mg(II) verschwindend wäre. Viele Beobachtungen deuten jedoch darauf hin, dass Mg(II) ein α -Wert von $0,2 \text{ \AA}^3$ zuzuschreiben ist (Tabelle 1). Extreme Fälle sind CF₄ mit $\alpha = 2,85 \text{ \AA}^3$ und CCl₄ mit $\alpha = 10,5 \text{ \AA}^3$. Da fast alle Verbindungen Zwischenglieder zwischen den Grenzfällen rein ionischer und rein kovalenter Bindung sind [1], ist es sicher nicht inkonsistent, wenn in MX₄-Verbindungen für F(-I) $\alpha = 0,7 \text{ \AA}^3$ und für Cl(-I) $\alpha = 2,6 \text{ \AA}^3$ gesetzt wird. Andere Beispiele sind SiF₄ mit $\alpha = 3,3 \text{ \AA}^3$ und SF₆ mit $\alpha = 4,47 \text{ \AA}^3$. Die Frage, warum der α -Wert von TiCl₄ ($15,0 \text{ \AA}^3$) so gross ist, wird im Abschnitt über Zentralionen der d-Gruppe behandelt. In Tabelle 1 sind die näherungsweise additiven Werte von C-X in organischen Verbindungen [3] zusammengestellt, wobei in dieser Näherung jedem Kohlenstoffatom $\alpha = 0,95 \text{ \AA}^3$ zuzuschreiben ist. (Werden diese Werte mit denjenigen in MX₄-Verbindungen verglichen, so müssen die ersteren um $0,25 \text{ \AA}^3$ erhöht werden.)

Tabelle 1. Polarisierbarkeiten (in \AA^3) von Kationen in Kristallen und von Halogenid-Ionen in binären Salzen, in Tetrahalogeniden, in wässrigen Lösungen und in organischen Verbindungen (unter Annahme von $0,95 \text{ \AA}^3$ pro Kohlenstoffatom)

Li(I)	0,03	Ag(I)	2,25	Sr(II)	1,4
Na(I)	0,3	Tl(I)	4,3	Ba(II)	2,4
K(I)	1,2	Be(II)	0,0	Cd(II)	1,7
Rb(I)	1,9	Mg(II)	0,2	Pb(II)	(4)
Cs(I)	2,9	Ca(II)	0,9		
	MX	MX ₂	MX ₄	aq.	C-X
F(-I)	0,9	0,8	0,7	(0,7)	0,5
Cl(-I)	3,0	2,8	2,6	3,2	2,3
Br(-I)	4,2	–	–	4,6	3,4
J(-I)	6,3	–	–	7,1	5,4

Die Wahl von $\alpha = 0,95 \text{ \AA}^3$ für Kohlenstoff in Kohlenwasserstoffen ist im Vergleich mit dem experimentellen α -Wert des Diamanten ($0,83 \text{ \AA}^3$) nicht unvernünftig. Es sei hier der Wert von $\alpha = 3,21 \text{ \AA}^3$ für Be_2C (Fluorit-Gitter) [9] erwähnt, der ausschliesslich dem seltenen C(-IV) zugeschrieben werden kann.

Bei einatomigen Teilchen ist α viel grösser für Anionen als für neutrale Atome, um für positive Ionen sehr kleine Werte anzunehmen. Dies wird offensichtlich bei Betrachtung der Abhängigkeit von α vom reziproken Wert des Quadrates der Ionisierungsenergie (1). Die quantenmechanische Rechnung ergibt für den ^1S -Grundzustand des Heliumatoms [10] $\alpha = 0,2051 \text{ \AA}^3$, in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Das isoelektronische Li^+ besitzt $\alpha = 0,0271 \text{ \AA}^3$ und Be^{2+} $\alpha = 0,0078 \text{ \AA}^3$. Es ist viel schwieriger, einen theoretischen Wert für H^- zu bestimmen, obwohl der berechnete Wert von $30,5 \text{ \AA}^3$ in Übereinstimmung mit dem allerdings unsicheren experimentellen Wert von 34 \AA^3 ist.

Eines der wichtigsten Ergebnisse des Studiums der Polarisierbarkeit in der Chemie ist die Tatsache, dass die starke Abnahme von α mit der Erhöhung der Ionenladung normalerweise für Zentralionen bei Erhöhung derer Oxydationsstufe nicht auftritt [11] [12]. In verschiedenen Fällen geht α sogar durch ein Minimum, wenn die Oxydationsstufe in einer isoelektronischen Reihe variiert wird. Kristallines LiH , NaH und KH z. B. deuten auf $\alpha = 1,8 \text{ \AA}^3$ hin, welches viel näher am Wert für He als an dem von gasförmigem H^- liegt. Schon FAJANS [3] wies auf die viel kleinere Polarisierbarkeit der Hydride gegenüber H^- hin, im Extremfall liefert $\alpha = 2,60 \text{ \AA}^3$ von CH_4 höchstens einen Wert von $0,65 \text{ \AA}^3$ für jedes Wasserstoffatom.

Edelgaskonfigurationen. – Die Edelgase sind zusammen mit dem Hg-Atom die einfachsten Beispiele ungestörter Atome; deren α -Werte sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Darin bedeutet ν_1 die Energie des ersten symmetrie-erlaubten Überganges [13], der eine untere Grenze für die Lage der angeregten Zustände, die die Polarisierbarkeit bedingen, angibt. q_1 ist der Wert für P , der in Gleichung (1) nötig wäre, wenn das beobachtete α vollständig von diesen angeregten Zuständen herrühren würde. ν_2 ist das Gewichtsmittel $2/3 ({}^2P_{3/2}) + 1/3 ({}^2P_{1/2})$ der zwei Ionisierungsgrenzen der schwereren Edelgase und für Helium die Ionisierungsenergie selbst, wobei q_2 der dazugehörige Wert für P wäre, um α erklären zu können. Da die zwei 1s-Elektronen des Heliums

Tabelle 2. *Polarisierbarkeiten der Edelgase*

q_1 ist die berechnete Oszillatorenstärke, in der Annahme, dass die gesamte Polarisierbarkeit vom ersten angeregten symmetrie-erlaubten Übergang bei der Wellenzahl ν_1 herrührt.

q_2 ist die, für die Ionisierungsenergie ν_2 (2P -Schwerpunkt ausser für He), berechnete Oszillatorenstärke.

q_3 ist die Zahl der Elektronen in der äussersten Schale.

ν_3 ist die aus α und q_3 berechnete Wellenzahl.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
α (in \AA^3)	0,205	0,39	1,63	2,46	4,0
ν_1 (in kK)	171,13	134,46	93,75	80,92	68,05
q_1	0,84	0,99	2,00	2,24	2,59
ν_2 (in kK)	198,3	174,2	127,6	114,7	101,3
q_2	1,13	1,66	3,71	4,53	5,78
ν_3 (in kK)	264	331	162	132	103,5
q_3	2	6	6	6	6

und die sechs p -Elektronen der schwereren Edelgase die Hauptverantwortung für die Polarisierbarkeit tragen, ist, im Gegensatz zum Wasserstoffatom, ersichtlich, dass bei den Edelgasen die durchschnittliche Anregungsenergie höher liegt als die Ionisierungsenergie. Diese Anregungsenergie ν_3 ist unter der Annahme, dass q_3 die Zahl der Elektronen in der äussersten Schale ist, berechnet worden.

Es besteht kein Zweifel, dass im Neon (mit ν_3 höher als beim Helium) der Hauptteil der Polarisierbarkeit von Übergängen ins Kontinuum herrührt. Dies gilt wahrscheinlich auch für die schwereren Edelgase, da P für die beiden $4p \rightarrow 5s$ -Übergänge im Krypton 0,27 und für die beiden $5p \rightarrow 6s$ -Übergänge im Xenon 0,33 beträgt [14]. Ein gewisser Anteil zur Polarisierbarkeit wird jedoch auch von inneren Schalen beigetragen. Die Ionisierungsenergie von 187 kK für die $5s$ -Schale von Xenon (vgl. [15]) bedingt nämlich in der q_2 -Näherung der Tabelle 2 einen Beitrag von $0,41 \text{ \AA}^3$ zu α , während die mittlere Ionisierungsenergie von 551 kK eines $4d$ -Elektrons im Xenon ($q = 10$) einen Beitrag von $0,23 \text{ \AA}^3$ liefert. Die weiter innen liegenden Schalen sind in dieser Beziehung weniger wichtig; z. B. ist der Beitrag der $3d$ -Schale des Xenons, der aus RÖNTGEN-Spektren [16] eine Ionisierungsenergie von 5400 kK zugemessen wird, von $0,002 \text{ \AA}^3$. Die erste Bande von Jodid in wässriger Lösung [15] bei 44,2 kK besitzt $P = 0,24$ in starker Analogie zum ersten $5p \rightarrow 6s$ -Übergang in Xenon; der Beitrag zur Polarisierbarkeit ist $0,87 \text{ \AA}^3$. Der andere $5p \rightarrow 6s$ -Übergang hat eine zum ersten vergleichbare Intensität, es ist aber nur ein Viertel des α -Wertes von J(-I) damit erklärbar.

Spezielle Probleme in wässrigen Lösungen. – Viele Messungen von n und R von Elektrolyten in wässrigen Lösungen wurden vor allem von HEYDWEILLER [17] und später von FAJANS und Mitarbeitern [18] [19] durchgeführt. Die experimentelle Hauptschwierigkeit liegt in der hohen Polarisierbarkeit ($\alpha = 1,458 \text{ \AA}^3$) von Wasser im Vergleich zu seinem niedrigen Molekulargewicht M . Das Verhältnis α/M beträgt für Wasser 0,081; für J(-I) und Cl(-I) findet man 0,050 und 0,085, d. h. in der gleichen Grössenordnung wie für Wasser (Tabelle 1). Die Dichtebestimmung dieser wässrigen Lösungen ist deshalb sehr wichtig, um der Erniedrigung der molaren Wasserkonzentration c_0 in (5) Rechnung zu tragen.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot 392 = 1,458 c_0 + c_1 \alpha_1 + c_2 \alpha_2 + c_3 \alpha_3 + \dots \quad (5)$$

Die Konstante 392 ist das Verhältnis zwischen 1000 cm^3 und 2,55; c_1, c_2, \dots sind die molaren Konzentrationen der gelösten Teilchen mit den entsprechenden Polarisierbarkeiten $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ in \AA^3 . Da n_0 für Wasser bei 20° C praktisch gleich $4/3$ ist, kann geschrieben werden:

$$\frac{(n_0 + \delta)^2 - 1}{(n_0 + \delta)^2 + 2} = \frac{7}{34} + \frac{162}{289} \delta + \dots, \quad (6)$$

wobei für verdünnte Lösungen die Glieder in δ^2 vernachlässigt werden können.

In der Annahme, dass sich die α -Werte der einzelnen Ionen in wässrigen Lösungen vernünftiger Konzentration ungefähr additiv verhalten, was in einer Analyse der in Tabelle 7 von [17] zusammengefassten Resultate bestätigt werden kann, wurden oft auch negative α -Werte berechnet. Ein physikalischer Grund kann z. B. die Erniedrigung von $\alpha = 0,01 \text{ \AA}^3$ für jede Wassermolekel in verdünnten Lösungen (Wasserkonzentration $\sim 55 \text{ M}$) sein, was in einer 1M-Lösung den scheinbaren α -Wert der restli-

chen Zusammensetzung um $0,55 \text{ \AA}^3$ erniedrigen würde. Eine andere Möglichkeit besteht in der Verminderung von α pro Wasserligand in den bekannten Hexaquo-Ionen von Mg(II), Al(III), Mn(II) und Ni(II) [20] um $0,1 \text{ \AA}^3$, was in einer Erniedrigung des scheinbaren α -Wertes des Zentralions um $0,6 \text{ \AA}^3$ resultieren würde. Experimentelle Beobachtungen, welche auf negative α -Werte hinweisen, wurden von HEYDWEILLER [17] bei der Messung von AlCl_3 -Lösungen (0,5 bis 1M) mit $R = 24,58 \text{ ml}$ und $\alpha = 9,64 \text{ \AA}^3$, LiCl -Lösungen (0,5 bis 2M) mit $R = 8,70 \text{ ml}$ und $\alpha = 3,41 \text{ \AA}^3$ und HCl -Lösungen (0,5 bis 1M) mit $R = 8,50 \text{ ml}$ und $\alpha = 3,33 \text{ \AA}^3$ gemacht⁴⁾. Sofern die Additivität genau ist, so ergibt sich aus obigen Messungen $\alpha_{\text{Al}} - 3 \alpha_{\text{Li}} = -0,59 \text{ \AA}^3$ und $\alpha_{\text{Al}} - 3 \alpha_{\text{H}} = -0,35 \text{ \AA}^3$, und nach Extrapolation $\alpha_{\text{Al}} = -1,2 \text{ \AA}^3$, sowie in einem weiteren Beispiel $\alpha_{\text{Mg}} = -0,75 \text{ \AA}^3$. Diese Werte wurden von FAJANS [18] in eine allgemeine Theorie der gegenseitigen Beeinflussung von Wasser und Kation übernommen. Es ist jedoch bemerkenswert, dass bei Erhöhung der Werte von FAJANS um $0,35 z$ [11] diese sehr nahe an die Kristallwerte herankommen⁵⁾. Den meisten α -Werten für Kationen der Tabelle 1 können dann die Kristallwerte zugeordnet werden, wobei allerdings Na(I) der Wert $0,45 \text{ \AA}^3$, Li(I) $0,2 \text{ \AA}^3$ und H(I) $0,1 \text{ \AA}^3$ zukommt. Dies führt fast alle Abweichungen vom kristallinen Zustand auf die Anionen zurück.

Es ist noch hervorzuheben, dass z. B. für CsCl, von dem in wässrigen Lösungen keine Komplexbildung vermutet wird, in 5M-Lösungen ein α von $6,2 \text{ \AA}^3$ gefunden wird, welches höher ist als das von HEYDWEILLER gemessene und von uns bestätigte $\alpha = 6,05 \text{ \AA}^3$ für verdünnte 1M-Lösung. Der Kristallwert liegt bei $5,98 \text{ \AA}^3$. Der aus Tabelle 1 zusammengesetzte Wert für den Festkörper beträgt $5,9 \text{ \AA}^3$ und für wässrige Lösungen $6,1 \text{ \AA}^3$. Weiter ist zu bemerken, dass der α -Wert von $0,7 \text{ \AA}^3$ für F(-I) in wässrigen Lösungen vermutlich wegen starker Wasserstoffbrückenbindungen, die die experimentelle Bestimmung erschweren, unsicher ist. Der α -Wert von $3,2 \text{ \AA}^3$ für Cl(-I) in wässrigen Lösungen scheint hingegen in Übereinstimmung mit mehreren Messungen.

Eine ausgezeichnete Basis für die Additivität der α -Werte in wässrigen Lösungen kann erhalten werden, wenn der von WOLF und BROWN [21] eingeführte Term der «relative specific refractivity» einer Verbindung durch den Term für Wasser $(18,02/1,458) = 12,37$ dividiert wird (7) (alle Werte gelten für wässrige Lösungen):

Cl^-	3,44	CO_3^{2-}	4,6	H^+	0,0	Mg^{2+}	0,19	
Br^-	4,92	SO_4^{2-}	5,5	Li^+	0,01	Ca^{2+}	0,9	
I^-	7,65	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	9,2	Na^+	0,32	Sr^{2+}	1,28	
OH^-	1,93	CrO_4^{2-}	10,9	K^+	1,12	Ba^{2+}	2,5	
NO_3^-	4,2	MoO_4^{2-}	10,0	Cs^+	2,89	Mn^{2+}	1,17	(7)
HCO_3^-	4,3	WO_4^{2-}	9,2	NH_4^+	1,94	Ni^{2+}	1,05	
H_2PO_4^-	5,8			Ag^+	2,30	Zn^{2+}	0,94	
						Pb^{2+}	4,2	

Somit sind fast alle Abweichungen von einer Additivität in nicht komplexierenden wässrigen Lösungen in der Grössenordnung von $0,1\text{--}0,2 \text{ \AA}^3$. Um diese Werte noch

4) Die R -Werte wurden von HEYDWEILLER in zwei Richtungen, nämlich gegen kleine Frequenzen $\nu \rightarrow 0(1)$ und gegen kleine Konzentrationen, extrapoliert. Wir sind der Meinung, dass beide Extrapolationen etwas unsicher sind.

5) Da die Elektroneutralität dieser Lösungen erfüllt ist, ist es im Prinzip erlaubt, eine willkürliche Grösse Cz (z Ladung) allen Grössen, für die die Additivitätsregel gilt, beizufügen.

näher an den Kristallwert zu bringen, kann, wie bereits einmal ausgeführt wurde, zu jedem α -Wert 0,1 \AA addiert werden, und es besteht dann kein zwingender Grund, negative effektive Polarisierbarkeiten einzuführen.

Das Problem der Oxide. – Im gasförmigen Zustand ist O^{2-} instabil und verliert spontan ein Elektron; aber auch $\text{O}(-\text{II})$ ist bei schwachem MADELUNG-Potential nur zu einem geringen Grad stabilisiert. Das orange Cs_2O z. B. wird leicht zu Cs_2O_2 und CsO_2 oxydiert. Auch die Oxide mit nur teilweise aufgefüllter d - und f -Schale besitzen, wie es die Absorptionsspektren zeigen, eine starke Tendenz zu kovalenter Bindung und zu markantem nephelauxetischem Effekt [22] [23]. Andererseits sind Oxide mit kleinen Kationen und hoher Oxydationsstufe wie MgO , Al_2O_3 , ThO_2 , sehr stabil, ihr erster angeregter Zustand des $2p \rightarrow 3s$ -Typs liegt bei sehr hohen Energien. Sie sind deshalb in dieser Beziehung mit Fluoriden vergleichbar. Aus diesen Gründen ist es nicht verwunderlich, wenn die α -Werte der Oxide stärker variieren als z. B. diejenigen der Halogenide. TESSMAN, KAHN und SHOCKLEY [24] verglichen die α -Werte einer grösseren Zahl von Oxiden. Diese Daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt, wobei die Werte für die Kationen nach der Methode, welche für Tabelle 1 angewandt wurde, fixiert sind. Dies erlaubt, den spezifischen Effekt des Oxid-Sauerstoffes besser zu verstehen. Diese Daten wurden noch mit Werten von Oxo-Anionen und für B_2O_3 , $\text{CO}_2(\text{g})$, SiO_2 , ZrO_2 , $\text{OsO}_4(\text{g})$ und ThO_2 ergänzt. Die letzteren drei Beispiele sowie TiO_2 werden im Abschnitt über Verbindungen der d - und f -Gruppe diskutiert. Die Werte, welche mit «kryst.» bezeichnet sind, wurden von uns aus bekannten Brechungsindices und Dichten von verschiedenen Verbindungen wie CaCO_3 , SrCO_3 , KNO_3 , CsNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AlPO_4 , KH_2PO_4 , Na_2SO_3 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , SrSO_4 , Cs_2SO_4 , KClO_4 , RbClO_4 , CsClO_4 , KClO_3 , KH_2AsO_4 , K_2SeO_4 , CaWO_4 berechnet. Die Werte mit der Bezeichnung «aq.» wurden über unsere neue Interpretation aus HEYDWEILLER's Daten ermittelt.

Tabelle 3. Molare Polarisierbarkeiten α (in \AA^3) von binären Oxiden mit einem daraus berechneten vernünftigen α -Wert für den Sauerstoff im Oxid, sowie α für Oxo-Anionen in Kristallen und wässrigen Lösungen

Li_2O	2,12	2,05	TiO_2	4,65	–	CO_3^{2-}	krist.	4,0	ClO_4^-	krist.	4,9
BeO	1,29	1,25	ZnO	2,70	(1,8)	NO_3^-	krist.	3,9		aq.	(5,0)
B_2O_3	4,07	1,35	SrO	3,44	2,05		aq.	3,95	CrO_4^{2-}	aq.	9,8
$\text{CO}_2(\text{g})$	2,65	1,3	ZrO_2	4,88	(1,5)	PO_4^{3-}	krist.	6,0	H_2AsO_4^-	krist.	6,5
MgO	1,74	1,55	CdO	3,96	(2,3)	H_2PO_4^-	krist.	5,3	SeO_4^{2-}	krist.	6,5
Al_2O_3	4,10	1,35	BaO	4,55	2,15	SO_3^{2-}	krist.	5,1	BrO_3^-	aq.	5,9
SiO_2	2,71	1,3	$\text{OsO}_4(\text{g})$	6,3	–	SO_4^{2-}	krist.	5,1	JO_3^-	aq.	7,4
CaO	2,84	1,95	ThO_2	5,9	(1,6)		aq.	5,3	WO_4^{2-}	krist.	7,9
						ClO_3^-	krist.	4,3			
							aq.	4,7			

Im Vergleich mit (7) ist für Oxo-Anionen beim Überführen in eine wässrige Lösung eine deutliche Zunahme der Polarisierbarkeit feststellbar. Bei Protonierung von Carbonaten, Phosphaten und Arsenaten, d. h. bei der Bildung von gemischten Hydroxo-oxo-Komplexen, wird der α -Wert erniedrigt. Die α -Werte von $\text{C}(\text{IV})$, $\text{N}(\text{V})$, $\text{P}(\text{V})$, $\text{S}(\text{VI})$ und $\text{Cl}(\text{VII})$ in Oxo-Anionen können in befriedigender Weise erklärt werden, wenn α für jedes Sauerstoff-Ion im Intervall 1,2–1,3 \AA^3 angenommen wird. Die-

ser Wert stimmt mit solchen von Oxiden mit hohem MADELUNG-Potential überein, wobei dort kein spezifischer Beitrag des Zentralions erfasst werden kann, obwohl dieser $\sim 0,2 \text{ \AA}^3$ ausmachen könnte. Das einsame Elektronenpaar von Cl(V), Br(V) und J(V) scheint einen Beitrag von $1\text{--}2 \text{ \AA}^3$ zu liefern (s. Abschnitt über Hauptgruppenelemente).

Komplexe der *d*-Übergangsgruppenelemente. – Im Gegensatz zu der isoelektronischen Reihe von gasförmigen Ionen kann in einer Reihe wie Cl(I), Ar, K(I), Ca(II) nicht erwartet werden, dass die α -Werte unbeschränkt weiter abnehmen. Effektiv weisen die α -Werte um M(III) ein Minimum auf. Die zwei physikalischen Gründe dieses Ganges von α in Funktion der Oxydationsstufe sind gut verständlich. Erstens erniedrigt die teilweise kovalente Bindung die partielle Ladung des Zentralions auf einen kleineren Wert als die Oxydationszahl [25]. Die Zentralionen Cr(VI) und Mn(VII) von CrO_4^{2-} und MnO_4^- sind z.B. nicht exakt vergleichbar mit Cr^{6+} und Mn^{7+} . Weiter kann eindeutig gezeigt werden [26], dass ein Zentralion wie Cr(III) in $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ und $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ eine partielle Ladung zwischen +1 und +2 trägt. Der zweite Grund ist die Oszillatorenstärke von Elektrontransferbanden hoher Intensität.

Aus den Tabellen von CAUCHOIS [16] ist ersichtlich, dass die $3p$ -Ionisierungsenergie von 200 kK (25 eV) für Ca(II) auf 600 kK für Zn(II) zunimmt. Diese Zunahme weist aber bei halbgefüllter $3d$ -Schale einen Wechsel in der Steigung auf. Der Hauptgrund dafür ist der, dass angeregte Konfigurationen $3p^5 3d^x$ (x ist ein entfernteres Elektron) einen Energieanteil $-2 S' K_{av}(3p, 3d)$ für die Terme $S = S' + 1/2$ (S' = totale Spinquantenzahl des Zentralatoms im Grundzustand) und $+K_{av}(3p, 3d)$ für die Terme $S = S' - 1/2$ besitzen. Da die Anzahl der Terme jeder Gruppe proportional $2S + 1$ ist, beträgt der gemittelte Energieanteil $-S' K_{av}(3p, 3d)$; in der Schreibweise von CONDON und SHORTLEY [27]:

$$K_{av}(p, d) = 2 G_1 + 21 G_3 = \frac{2}{15} G^1 + \frac{3}{35} G^3, \quad (8)$$

$$K_{av}(p, f) = 15 G_2 + 12 G_4 = \frac{3}{35} G^2 + \frac{4}{63} G^4.$$

Diese Beiträge sind nicht vernachlässigbar; WATSON [28] gibt die Werte für den Fall Fe^+ zu $G^1 = 103,3 \text{ kK}$ und $G^3 = 61,7 \text{ kK}$ an, was für $K_{av}(3p, 3d)$ $19,1 \text{ kK}$ ausmacht. Der Grund, dass diese Parameter der interelektronischen Wechselwirkung so gross sind, liegt in der räumlichen Koinzidenz der Elektronendichten der $3p$ - und $3d$ -Schalen, was auch grosse Korrelationseffekte bedingt [5] [29]. In den Annahmen, dass die Einelektron-Ionisierungsenergie von Ca(II) zu Zn(II) linear zunimmt, $K_{av} = 20 \text{ kK}$ und P für die korrigierte Ionisierungsenergie ν_{korrr} (in kK) 6 ist, werden für die Übergangsmetall-Ionen folgende α_{ber} -Werte (in \AA^3) erhalten:

	Ca(II)	V(II)	Cr(II)	Mn(II)	Fe(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
ν_{korrr}	200	290	320	350	400	450	500	550	600
α_{ber}	1,04	0,51	0,42	0,35	0,27	0,21	0,17	0,14	0,12
α_{exp}	0,9	–	–	1,3	1,1	1,1	1,0	1,0	0,9

(9)

Ein Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, dass α_{ber} die absolut obere Grenze des $3p$ -Beitrag zur Polarisierbarkeit liefert. Die Mittelwertbildung aus Daten von HEYDWEIL-

LER [17] für Lösungen von Chloriden, Bromiden, Nitraten und Chloraten der Übergangsmetall-Ionen ergeben für das Metall-Ion α_{exp} . Eine analoge Reihe kann aus den Werten von WOLF und BROWN in (7) aufgestellt werden, wobei zu beachten ist, dass deren Werte fast alle aus Sulfat-Lösungen stammen, für die Mg(II) einen scheinbaren α -Wert von $0,1 \text{ \AA}^3$ zeigt. Es besteht jedoch kein Zweifel, dass alle Aquo-Ionen in (9) eine vergleichbare oder höhere Polarisierbarkeit als Ca(II) besitzen. Die Differenz $\alpha_{exp} - \alpha_{ber}$ von $\sim 0,8 \text{ \AA}^3$ muss der Gegenwart von d -Elektronen, und zwar entweder direkten $d \rightarrow p$ - oder $d \rightarrow f$ -Übergängen oder Elektrontransferbanden zugeschrieben werden. Der letztere Grund scheint für M(II)-Aquo-Ionen weniger wichtig zu sein, da bezüglich der Elektrontransferbanden von z. B. Cu(II)- (bei 50 kK) und Zn(II)-Aquo-Ionen (keine Bande, deren Ursache $3d$ -Löcher wären) kein signifikanter Unterschied besteht. Die Herkunft dieses fast konstanten Beitrages von $0,8 \text{ \AA}^3$ von den $3d$ -Elektronen wird weiter verständlich, wenn daran erinnert wird, dass die Ionisierungsenergie dieser Teilchen in wässrigen Lösungen kleiner ist als 100 kK [25].

Aus $\text{NH}_4[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, 6 H_2O kann für V(III) der relativ unsichere Wert $\alpha = 1,4 \text{ \AA}^3$ abgeleitet werden. Aus den Resultaten von HEYDWEILLER für Cr(III)- und Fe(III)-Hexaquo-Ionen können die α -Werte von $1,6 \text{ \AA}^3$ für Cr(III) und von $2,2 \text{ \AA}^3$ für Fe(III) berechnet werden. Fe(III) besitzt sicher eine grössere Polarisierbarkeit als Fe(II) oder als das isoelektronische Mn(II). Der α -Wert ist in kristallinen Fe(III)-Verbindungen sogar höher, in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ist α z. B. $21,9 \text{ \AA}^3$, woraus der wahrscheinlichste Wert für Fe(III) um 3 \AA^3 berechnet wird, obwohl Fälle bekannt sind, in denen SO_4^{2-} einen grösseren α -Wert als $5,1 \text{ \AA}^3$ besitzt. Thortveitit ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) besitzt einen α -Wert von $12,0 \text{ \AA}^3$; wird dem Pyrosilicat-Anion $9,8 \text{ \AA}^3$ zugeschrieben, d. h. $0,6 \text{ \AA}^3$ höher als für $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, so resultiert für Sc(III) $\alpha \sim 1,1 \text{ \AA}^3$. TiCl_4 ist ein eindeutiger Fall in dem Ti(IV) einen starken Beitrag von $\alpha = 4,0 \text{ \AA}^3$ oder sogar $4,6 \text{ \AA}^3$ zum gemessenen α -Wert von $15,0 \text{ \AA}^3$ liefert, d. h. ungefähr viermal so viel wie das isoelektronische K(I). Dies ist der Grund, weshalb dem Sauerstoff-Ion in TiO_2 kein definierter Wert zugeordnet werden kann (Tabelle 3). Die physikalischen Eigenschaften von Rutil weisen für den Sauerstoff auf $\alpha \sim 1,4 \text{ \AA}^3$ hin, was für Ti(IV) $\sim 1,85 \text{ \AA}^3$ bedingt, d. h. bereits den zweifachen Wert von Ca(II). Im Falle von CrO_4^{2-} ist die Differenz der Kern-Abstände verglichen mit SO_4^{2-} nicht so gross, dass eine Zunahme des α -Wertes des Sauerstoffes von 1,3 auf 2 \AA^3 gerechtfertigt wäre; vielmehr sollte dem Zentralion Cr(VI) ein α -Wert von mindestens 4 \AA^3 zugeordnet werden.

Nach HEYDWEILLER zeigen Lösungen von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ für $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ eine Abnahme des α -Wertes von stark verdünnten Lösungen ($21,8 \text{ \AA}^3$) zu konzentrierteren Lösungen (2M, $\alpha = 21,2 \text{ \AA}^3$), was mit der Bildung von Ionenpaaren erklärt werden kann. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ besitzt in wässrigen Lösungen $\alpha = 20,1 \text{ \AA}^3$, während in kristallinem $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ der Beitrag des Komplex-Ions $18,8 \text{ \AA}^3$ beträgt. $18,5 \text{ \AA}^3$ für $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$ und $20,7 \text{ \AA}^3$ für $\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$ in wässrigen Lösungen sind unsichere α -Werte. Es muss hier bemerkt werden, dass keine Korrelation dieser Werte mit der Lage von Elektrontransferbanden besteht. HCN hat $\alpha = 2,59 \text{ \AA}^3$ und kristallines KCN $\alpha = 2,95 \text{ \AA}^3$ für CN^- . Wird dieser letztere Wert 6-fach vom Wert der Hexacyanokomplexe abgezogen, so beträgt der Anteil der Kationen $3,8 \text{ \AA}^3$ für Fe(II), $2,4 \text{ \AA}^3$ für Fe(III), $0,8 \text{ \AA}^3$ für Co(III) und $3,0 \text{ \AA}^3$ für Rh(III). Diese α -Werte könnten in der Annahme, dass die starke σ -Bindung des CN^- -Liganden diesen der Blausäure ähnlicher macht, noch grösser sein.

Nicht alle mehratomigen Anionen besitzen hohe α -Werte; festes KBF_4 und K_2SiF_6 ergeben für BF_4^- und SiF_6^{2-} α -Werte von 2,78 und 4,36 \AA^3 , welche denen der isoelektronischen CF_4 und SF_6 sehr ähnlich sind.

$\alpha = 29,95 \text{ \AA}^3$ von $\text{Y}_2(\text{SO}_4)_3$, 8 H_2O ergibt für Y(III) $\alpha = 1,5 \text{ \AA}^3$; dieser Wert ist höher als α für Sr(II) (1,4 \AA^3) und fast so hoch wie der Wert für Rb(I) (1,9 \AA^3). Für Zr(IV) wird aus ZrF_4 ($\alpha = 4,6 \text{ \AA}^3$) und K_2ZrF_6 ($\alpha = 8,45 \text{ \AA}^3$) mit der Annahme von 0,7 \AA^3 für F(-I) ein Wert von 1,8 \AA^3 erhalten, während für ZrO_2 (Tabelle 3) $\alpha = 4,88 \text{ \AA}^3$ ist. STARITZKY und SINGER [30] fanden für $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, 4 H_2O einen α -Wert für Zr(IV) von 2,06 \AA^3 . Der Übergang zu Nb(V) ergibt eine Erhöhung des α -Wertes, berechnet aus NbCl_5 ($\alpha = 19,1 \text{ \AA}^3$) [31] mit α für Cl(-I) von 2,6 \AA^3 , auf 6,1 \AA^3 . Diese plötzliche Zunahme steht, wie später diskutiert wird, in Zusammenhang mit der Lage der Elektrontransferbanden [15].

$\text{Cs}[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$, 6 H_2O mit $\alpha = 30,5 \text{ \AA}^3$ ergibt für Rh(III) im Hexaquokomplex einen etwas unsicheren α -Wert von 2,8 \AA^3 . $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ besitzt $\alpha = 21,7 \text{ \AA}^3$. In der Annahme, dass der α -Wert von $\text{NH}_3(\text{g})$ von 2,26 \AA^3 in der kondensierten Phase auf mindestens 2,2 \AA^3 kommt, dass der α -Wert für das ionische Chlorid 2,9 \AA^3 und derjenige für das komplexgebundene Chlorid 2,7 \AA^3 beträgt, resultiert für Rh(III) ein α -Wert von 2,2 \AA^3 . Unter den gleichen Annahmen wird für Co(III) in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ mit $\alpha = 20,95 \text{ \AA}^3$ der Wert $\alpha = 1,45 \text{ \AA}^3$ erhalten.

Kristallines $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ ergibt für PdCl_4^{2-} den unsicheren Wert von 15,0 \AA^3 , und nach Subtraktion von viermal 2,8 \AA^3 für Chlorid resultiert für Pd(II) $\alpha = 3,8 \text{ \AA}^3$. Der grösste Teil dieser Polarisierbarkeit rührt von den starken Elektrontransferbanden bei 35,8 und 44,9 kK her, die 1,0 bzw. 2,3 \AA^3 zu α beitragen (s. (11)). Weitere Bestimmungen von α werden im Rahmen unserer Arbeiten über Palladiumkomplexe durchgeführt [32].

Hafniumverbindungen wie HfF_4 und K_2HfF_6 besitzen α -Werte, die um 0,1 \AA^3 kleiner sind als die analogen Zirkoniumverbindungen. Dies ergibt für Hf(IV) $\alpha = 1,7 \text{ \AA}^3$.

Von den Verbindungen der 5d-Gruppe sind diejenigen des Pt(IV) am besten untersucht. Die α -Werte (in \AA^3) stammen aus einer neueren Zusammenstellung [33]:

K_2PtF_6	9,64	PtF_6^{2-}	7,24	K_2PtCl_6	23,85	PtCl_6^{2-}	21,45	
Rb_2PtF_6	10,83	PtF_6^{2-}	7,03	Rb_2PtCl_6	24,85	PtCl_6^{2-}	20,95	
Cs_2PtF_6	12,77	PtF_6^{2-}	6,97	Cs_2PtCl_6	25,9	PtCl_6^{2-}	20,1	(10)
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	24,45	PtCl_6^{2-}	20,4	Cs_2PtBr_6	35,6	PtBr_6^{2-}	29,8	

Die Kaliumsalze besitzen die höchsten α -Werte für PtX_6^{2-} , was mit dem kürzeren Pt-X-Abstand und den damit nach tieferen Wellenzahlen verschobenen Elektrontransferbanden [34] erklärt werden kann. Wird der α -Wert von C-X in Tabelle 1 um 0,3 \AA^3 vergrössert, so folgt aus dem Wert von 7,0 \AA^3 für PtF_6^{2-} der α -Wert von 2,5 \AA^3 für Pt(IV) , während aus $\alpha = 20,2 \text{ \AA}^3$ von PtCl_6^{2-} α von Pt(IV) auf 4,6 \AA^3 , und in PtBr_6^{2-} α von Pt(IV) auf 7,6 \AA^3 kommt. Diese starke Variation von α für Pt(IV) ist aus den Elektrontransferbanden erklärlich, deren Beiträge (in \AA^3) zur Polarisierbarkeit $P_k(81,6/\nu)^2$ in Abhängigkeit ihrer Oszillatorenstärke P_k und Wellenzahl ν_k (in kK) in (11) zusammengestellt sind [15] [35]:

PtCl ₆ ²⁻			PtBr ₆ ²⁻		
ν_k	P_k	α_k	ν_k	P_k	α_k
38,0	0,52	2,41	27,0	0,15	1,37
49,0	1,4	3,81	32,5	0,5	3,15
		6,22	44,5	1,3	4,42
			52,1	0,76	1,84
					10,78

Die Summe dieser Beiträge ist nun grösser als die ermittelte Polarisierbarkeit des Zentralions. Offenbar ist in diesen Komplexen mit Elektrontransferbanden hoher Intensität keine rigorose Trennung der Beiträge in Ligand- und Zentralion-Anteil möglich. Es ist noch hervorzuheben, dass die Differenzen in (10) nicht in Zusammenhang mit der Tatsache stehen, dass PtF₆²⁻ farblos und PtCl₆²⁻ gelb ist; die Farbe des letzteren rührt vom inneren 5*d*-Übergang ($P = 0,007$) bei 28,3 kK mit einem Beitrag zu α von 0,06 Å³ und vom zehnmal schwächeren spin-verbotenen Übergang bei 22,1 kK her [1] [36].

Das stark anisotrope K₂PtCl₄ besitzt $\alpha = 17,3$ Å³ [9]. Unter Berücksichtigung von $\alpha = 1,2$ Å³ für K(I) und $\alpha = 2,8$ Å³ für Cl(-I) erhält man für Pt(II) den α -Wert von 3,7 Å³, der mit der Situation in PdCl₄²⁻ vergleichbar ist. Während aber die PdCl₄²⁻-Elektrontransferbanden tiefer liegen als in PtCl₄²⁻, weist letzterer Pt(II)-Komplex intensive 5*d* → 6*p*(*z*)-Übergänge etwas oberhalb 50 kK auf [2] [36].

Komplexe der f-Übergangsgruppenelemente. – STARITZKY [37] verglich die Molrefraktionen von Nd₂O₃ (A-Typ), Sm₂O₃ (B-Typ) und Dy₂O₃, Er₂O₃, welches auch von SWANSON [38] bestimmt wurde ($\alpha = 4,15$ Å³), und Yb₂O₃ (alle kubisch, C-Typ) und fand eine leichte lineare Abnahme von Nd zu Yb in Abhängigkeit der Ordnungszahl. Yttrium liegt in dieser Reihe zwischen Er und Yb, d. h. nach der Stellung zwischen Dy und Ho, welche bei Vergleich der Ionenradien und chemischen Eigenschaften resultiert. Wichtiger für uns sind die Vergleiche von STARITZKY & ASPREY [39] der Fluoride der dreiwertigen Ionen La, Nd, Sm, Yb und Y (Tabelle 4). Verglichen mit den α -Werten der Oxide und Aquo-Ionen muss als höchster α -Wert von F(-I) 0,7 Å³ angenommen werden. HASS, RAMSEY & THUN [40] haben Messungen des Brechungsindex an sehr feinen Filmen durchgeführt; die daraus berechneten α -Werte (in Å³) sind in (12) zusammengestellt:

$$\text{LaF}_3 \ 4,25 \quad \text{CeF}_3 \ 4,45 \quad \text{NdF}_3 \ 4,17 \quad \text{NdO}_{1,5} \ 4,67 \quad (12)$$

Die durchwegs kleineren Werte in (12) verglichen mit denjenigen von STARITZKY & ASPREY [39] rühren vermutlich aus zu kleinen Werten für die Dichte her (Fehlstellen in den sehr dünnen Filmen). Es ist jedoch auffallend, dass Ce(III) überall einen höheren α -Wert besitzt als La(III). Weitere kristalline Verbindungen sind La₂(SO₄)₃ · 9 H₂O (32,9 Å³), woraus sich $\alpha = 2,25$ Å³ für La(III) berechnen lässt, Pr₂(SO₄)₃ · 8 H₂O (31,5 Å³) mit 2,27 Å³ für Pr(III), Nd₂(SO₄)₃ · 8 H₂O (31,3 Å³) mit 2,17 Å³ für Nd(III) und Sm₂(SO₄)₃ · 8 H₂O (31,4 Å³) mit 2,22 Å³ für Sm(III). STARITZKY & CROMER [41] geben für Nd₂(SO₄)₃ · 5 H₂O 26,9 Å³ und für NH₄Nd(SO₄)₂ · 4 H₂O 20,3 Å³ an, woraus sich α -Werte für Nd(III) von 2,15 und 2,25 Å³ ergeben. Von den Phosphatmineralien MPO₄ wie Monazit und Xenotim sind wohl die Brechungsindices gemessen worden, doch fehlen Daten über Dichte oder Molvolumen der ge-

gemessenen Kristalle. Die ungefähren Werte von 7,4 und 7,3 Å³ sind in Übereinstimmung mit Tabelle 4, wenn für PO₄³⁻ ein etwas kleinerer Wert als 6 Å³ angenommen wird, was bezüglich des Wertes in Li₃PO₄ (5,7 Å³) vernünftig scheint. Die Daten von JAFFE [42] für Lanthanit M₂(CO₃)₃, 8 H₂O ergeben für M α = 1,72 Å³, in Bastnäsit M(CO₃)F α von M 2,17 Å³ und in Parisit M₂Ca(CO₃)₃F₂ für M α = 2,35 Å³. Daraus kann höchstens abgeleitet werden, dass der Mittelwert von α für M um 2 Å³ liegt.

Tabelle 4. Molare Polarisierbarkeiten von Fluoriden, Oxiden und wässrigen Lösungen der Seltenen Erden

α (in Å³) von M(III) sind gemittelte Werte.

	MF ₃	MO _{1,5}	M(III) aq.	M(III)		MF ₃	MO _{1,5}	M(III) aq.	M(III)
Y(III)	3,61	4,14	–	1,5	Gd(III)	–	–	1,7	1,9
La(III)	4,43	–	2,4	2,35	Tb(III)	–	–	1,4	1,8
Ce(III)	4,65	–	3,5	2,6	Dy(III)	–	4,39	1,3	1,75
Pr(III)	4,3	–	–	2,3	Er(III)	–	4,21	1,2	1,7
Nd(III)	4,29	4,84	–	2,3	Tm(III)	–	–	1,2	1,65
Sm(III)	4,15	4,67	2,3	2,2	Yb(III)	3,69	4,04	1,1	1,6
Eu(III)	–	–	2,3	2,2					

Wir haben versucht, die α-Werte für Aquo-Ionen der Lanthanide [43] mit Hilfe der in [44] beschriebenen Methode zu bestimmen. Diese Polarisierbarkeiten müssen aber als Differenz von zwei grossen Zahlen berechnet werden. Zu dieser Unsicherheit kommt noch die Inkonsistenz der α-Werte für ClO₄⁻ in wässrigen Lösungen hinzu. Unsere Messungen ergaben für α von HClO₄ 5,17 Å³, von NaClO₄ 5,37 Å³ und für Ba(ClO₄)₂ den erstaunlich hohen Wert von 13,02 Å³. Es resultiert daraus ein α-Wert für ClO₄⁻ von 5,0–5,1 Å³. Diese Unsicherheit von 0,1 Å³ macht aber in den Lanthaniden eine Unsicherheit von 0,3 Å³ aus. Auch die relativen Werte von 0,5, 1 und 2M-Lösungen von M(ClO₄)₃ in 0,1M HClO₄ ergaben im Mittel keine genaueren Angaben. In Tabelle 4 wurde der α-Wert von 4,8 Å³ für ClO₄⁻ angenommen, um einen vernünftigen Vergleich mit den Fluoriden ziehen zu können. Für CeCl₃ ergaben unsere Messungen [43] in 0,5, 1 und 2M-Lösungen α-Werte von 13,2, 13,0 und 10,7 Å³. Die starke Abnahme von α bei Erhöhung der Konzentration ist auf eine Chloro-Komplexbildung zurückzuführen. Man erhält für α von Ce(III) in verdünnten Lösungen 3,5 Å³, was erheblich höher ist als α = 2,4 Å³ von La(III).

Die Reihe der Aquo-Ionen der Lanthanide zeigt von La(III) bis Yb(III) eine stärkere und nicht lineare Abnahme von α (1,3 Å³) als in der Reihe der kristallinen Fluoride (0,74 Å³) [39], während von La(III) zu Ce(III) immer ein Aufstieg von α beobachtet wird. SCHUMANN [45] fand für die Reihe von kristallinen M(H₂O)₉(BrO₃)₃ von La(III) bis Er(III) (ohne Ce(III)) einen leichten Anstieg des Brechungsindex (~0,001 pro Ordnungszahl), jedoch sind die Dichten nicht bestimmt worden. Kleine Abweichungen in der Linearität von α in diesen Reihen sind theoretisch verständlich. Die Lagen der 4f → 5d-Übergänge und der Elektrontransferbanden der Lanthanide sind ziemlich gut ermittelt worden [22] [46]. Im Ce(III)-Aquo-Ion sind die Banden bei 34–48 kK fünf 4f → 5d-Übergängen zugeordnet, deren Oszillatorenstärke P = 0,014 einen Beitrag zu α von 0,06 Å² liefert. Eu(III) hat eine breite Elektrontransferbande O (2p) → Eu (4f) bei 53,2 kK mit P = 0,011, was für α 0,028 Å³ ausmacht. In

Gd(III) liefern diese Übergänge einen kleineren Beitrag zu α als bei den benachbarten Ionen. Ein fundamentalerer Unterschied liegt jedoch darin, dass, – im Gegensatz zu La(III) –, Ce(III) ein f -Elektron besitzt. Es ist zwar erstaunlich, dass Hf(IV) mit vierzehn f -Elektronen eine Polarisierbarkeit von nur $1,7 \text{ \AA}^3$ aufweist, was verglichen mit dem Beitrag von $0,55 \text{ \AA}^3$ pro $5p$ -Elektron in Xenon oder $0,3 \text{ \AA}^3$ in Ba(II), pro f -Elektron einen Beitrag von weniger als $0,12 \text{ \AA}^3$ zu α bedeutet. Der Beitrag eines f -Elektrons scheint also sehr klein zu sein. Die $5p$ -Ionisierungsenergie (aus RÖNTGEN-Spektren [16]) nimmt von $\sim 150 \text{ kK}$ für La(III) auf $\sim 220 \text{ kK}$ für Lu(III) zu. Mit den gleichen Argumenten wie in (9), jedoch mit den Annahmen $K_{av}(4f, 5p) = 3 \text{ kK}$ und dem Beitrag von $5,4 \text{ \AA}^3 (100 \text{ kK}/\nu_{\text{korr}})^2$ erhält man die Werte von (14). Dr. R. E. WATSON hat uns $K_{av}(4f, 5p)$, in (8) definiert, für analytische HARTREE-FOCK Funktionen [47] angegeben:

$$\text{Ce}^{3+} 3,31 \text{ kK}, \quad \text{Eu}^{2+} 3,05 \text{ kK}, \quad \text{Gd}^{3+} 3,04 \text{ kK}, \quad \text{Yb}^{3+} 3,16 \text{ kK}.$$

Bei der Annahme von $K_{av} = 3 \text{ kK}$ ergibt sich:

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
ν_{korr}	150	153,5	157	160,5	167,5	171	174,5
α_{ber}	2,40	2,29	2,19	2,10	1,92	1,85	1,78
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
ν_{korr}	181	187,5	194	200,5	207	213,5	220
α_{ber}	1,65	1,54	1,44	1,35	1,26	1,19	1,12

(14)

Diese Rechnung weist darauf hin, dass eine obere Grenze des Beitrages zu α von 4 f -Elektronen für Yb(III) und Hf(IV) bei $\sim 0,5 \text{ \AA}^3$ liegt. Da in Hf(IV) die Ionisierungsenergie der 4 f -Schale $\sim 130 \text{ kK}$ beträgt [16], entspricht ein Beitrag von $0,04 \text{ \AA}^3$ pro f -Elektron dem $q_2 (= 0,1)$ der Tabelle 2. Dieser kleine Wert ist in Zusammenhang mit der Tatsache, dass der grösste Beitrag zur Polarisierbarkeit durch Übergänge in Orbitale, die im Kontinuum liegen, d. h. mit angeregten Zuständen um 500 kK , bedingt wird.

ThO_2 besitzt einen α -Wert von $5,9 \text{ \AA}^3$, und es ist hier vernünftig, für den Sauerstoff $\alpha = 1,6 \text{ \AA}^3$ zu setzen, woraus dann für Th(IV) $\alpha = 2,7 \text{ \AA}^3$ resultiert. Dies steht in Übereinstimmung mit den Messungen an wässrigen ThCl_4 -Lösungen [17], welche für Th(IV) $\alpha = 2,73 \text{ \AA}^3$ liefern. Aus $\text{Rb}_2\text{Th}(\text{NO}_3)_6$ ($\alpha = 76,5 \text{ \AA}^3$) bestimmten WALKER und Mitarbeiter [48] für Th(IV) den α -Wert von $2,8 \text{ \AA}^3$. Vergleiche von STARITZKY [49], an $\text{M}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ durchgeführt, ergaben α -Werte für $\text{M} = \text{Ce } 27,5 \text{ \AA}^3$, $\text{Th } 25,8 \text{ \AA}^3$, $\text{Pu } 26,4 \text{ \AA}^3$, woraus sich für die Zentralionen α -Werte von $4,6$, $2,9$ und $3,5 \text{ \AA}^3$ bestimmen liessen; doch ist der relativen Variation mehr Bedeutung beizumessen als den Absolutwerten. $\text{Ce}(\text{JO}_3)_4$ besitzt $\alpha = 32,8 \text{ \AA}^3$ [50]; mit einem α -Wert von $7,4 \text{ \AA}^3$ für JO_3^- ergibt sich für Ce(IV) $\alpha = 3,2 \text{ \AA}^3$. JAFFE [42] leitete hingegen für JO_3^- in $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ ($\alpha = 14,8 \text{ \AA}^3$) einen Wert von $7,0 \text{ \AA}^3$ für kristallines JO_3^- ab. UP_2O_7 zeigt $\alpha = 12,8 \text{ \AA}^3$ [51]; es lässt sich mit der Kenntnis von $\alpha = 9,2 \text{ \AA}^3$ für $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ aus $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, der α -Wert von $3,6 \text{ \AA}^3$ für U(IV) berechnen. Aus UF_3 ($\alpha = 5,17 \text{ \AA}^3$) [52] erhält man für U(III) $\alpha = 3,07 \text{ \AA}^3$; die α -Werte von UCl_3 und des stark gefärbten UCl_4 liegen bei $12,2$ und $15,1 \text{ \AA}^3$ [53]. $\alpha = 9,14 \text{ \AA}^3$ in UO_2CO_3 [54] ergibt für UO_2^{2+} $\alpha = 5,14 \text{ \AA}^3$, während höhere Werte von $6,4 \text{ \AA}^3$ aus $\text{Na}_4\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2$ ($\alpha = 19,7 \text{ \AA}^3$) [55] und $5,5 \text{ \AA}^3$ aus

$(\text{NH}_4)_2(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3, 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\alpha = 37,6 \text{ \AA}^3$) [56] ermittelt werden. Die zwei Sauerstoffatome in UO_2^{2+} sind denjenigen der Tetroxo-Komplexe von Tabelle 3 sehr ähnlich, woraus dann für U(VI) ein bezüglich UO_2^{2+} um $2,6 \text{ \AA}^3$ erniedrigter α -Wert abgeleitet werden kann. Die α -Werte der in diesem Abschnitt behandelten Verbindungen ergeben folgende Zusammenstellung (in \AA^3):

Ce(IV)	4	UO_2^{2+}	5,6	U(IV)	3,2	
Th(IV)	2,7	U(III)	3,2	U(VI)	3,0	(15)
				Pu(IV)	3,4	

Es wird daraus ersichtlich, dass die Polarisierbarkeiten der $5f$ -Zentralionen mittlere Werte einnehmen und sie bei Erhöhung der Oxydationsstufe kaum variieren. Ce(IV), U(IV) und Pu(IV) besitzen genügend tief liegende Elektrontransferzustände, so dass erwartet werden kann, dass α mit dem reduzierenden Charakter («optical electronegativity») der Liganden, wie bei Pt(IV) in (10), variiert.

Verbindungen der Hauptgruppenelemente. – Die Untersuchung der d^{10} -Systeme erbringt nicht viel neue Aspekte. GeCl_4 hat $\alpha = 12,5 \text{ \AA}^3$; obwohl der α -Wert von $2,6 \text{ \AA}^3$ für Cl^- zu klein scheint, liegt α von Ge(IV) ($\sim 2,1 \text{ \AA}^3$) höher als α von Zn(II). Arsenate und Selenate besitzen α -Werte, die $\sim 1,3 \text{ \AA}^3$ grösser sind als α der analogen Phosphate und Sulfate (Tabelle 3). Gasförmiges SeF_6 ($\alpha = 5,25 \text{ \AA}^3$) und TeF_6 ($\alpha = 5,78 \text{ \AA}^3$) ergeben für die entsprechenden Zentralionen α -Werte von $1,0$ und $1,5 \text{ \AA}^3$. Der in Tab. 1 verzeichnete Wert für Cd(II) von $1,7 \text{ \AA}^3$ (etwas unsicher) dürfte in CdF_2 tiefer liegen ($1,4 \text{ \AA}^3$). Dieses Zentralion ist in vielen Beziehungen dem Pb(II) (16) ähnlich. STARITZKY [37] bestimmte für $\text{InO}_{1,5}$ einen α -Wert von $4,00 \text{ \AA}^3$. Das analoge Verhalten dieser Verbindung zu $\text{YbO}_{1,5}$ erlaubt es, für In(III) einen α -Wert von $1,6 \text{ \AA}^3$ festzulegen. Die α -Werte von SnCl_4 ($13,8 \text{ \AA}^3$), SnBr_4 ($19,5 \text{ \AA}^3$) und SnJ_4 ($26,1 \text{ \AA}^3$) sind sicher stark durch Elektrontransferbanden beeinflusst. Mit den Werten der Tabelle 1 für MX_4 wird für Sn(IV) $3,4 \text{ \AA}^3$ (Chlorid) und $4,9 \text{ \AA}^3$ (Bromid) berechnet. In flüssigem SbCl_5 ($\alpha = 17,3 \text{ \AA}^3$) wird mit $2,6 \text{ \AA}^3$ pro Cl für Sb(V) $\alpha = 4,3 \text{ \AA}^3$ gefunden. Kristallines KJO_4 ($\alpha = 8,9 \text{ \AA}^3$) liefert für das tetraedrische JO_4^- $\alpha = 7,7 \text{ \AA}^3$. Dies ist, verglichen mit ClO_4^- , ein sehr hoher Wert, und es zeigt sich, dass, obwohl J(VII) kein einsames Elektronenpaar besitzt, dessen Polarisierbarkeit sehr hoch ist. Aus FAJANS' Daten für das Hg(II)-Aquo-Ion wird nach Addition von $0,35 z$ für Hg(II) $\alpha = 2,9 \text{ \AA}^3$ erhalten; $\alpha = 9,0 \text{ \AA}^3$ für das lineare HgCl_2 ergibt in diesem Fall $\alpha = 3,4 \text{ \AA}^3$ für Hg(II). Leider existieren keine Daten für Tl(III).

Die Elemente der s^2 -Gruppe, welche in den chemischen Verbindungen ein einsames Elektronenpaar besitzen, zeigen durchwegs eine hohe Polarisierbarkeit. $\alpha = 2,26 \text{ \AA}^3$ von $\text{NH}_3(\text{g})$ ist bereits höher als das Mittel von CH_4 ($2,60 \text{ \AA}^3$) und von H_2O ($1,46 \text{ \AA}^3$). Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass die partielle Ladung des Wasserstoffes in diesen Verbindungen einen grossen Einfluss auf α besitzt; z. B. zeigt $\text{B}_2\text{H}_6^{2-}$ ein $\alpha = 6,3 \text{ \AA}^3$, welches bedeutend grösser ist als $\alpha = 4,47 \text{ \AA}^3$ des isoelektronischen C_2H_6 . Eindeutige Fälle liegen für P(III) vor. Die α -Werte für $\text{PCl}_3(\text{l})$ $10,3 \text{ \AA}^3$ und für PBr_3 $14,3 \text{ \AA}^3$ ergeben für P(III) $\alpha = 2,5 \text{ \AA}^3$. Für POCl_3 mit $\alpha = 9,85 \text{ \AA}^3$ resultiert für P(V) unter der Annahme der minimalen Werte von $1,2 \text{ \AA}^3$ für Sauerstoff und $2,6 \text{ \AA}^3$ für Cl ein maximaler α -Wert von $0,85 \text{ \AA}^3$; gasförmiges PF_5 [2] besitzt sogar ein α von nur $3,6 \text{ \AA}^3$. Übereinstimmende Resultate ergeben sich auch für viele Oxokomplexe der Tabelle 3, z. B. SO_2 ($\alpha = 3,72 \text{ \AA}^3$) und α von SO_3^{2-} in Na_2SO_3 ergeben beide für S(IV)

$\alpha \sim 1 \text{ \AA}^3$, was auch dem Wert von Cl(V) in ClO_3^- entspricht. $\text{AsCl}_3(\text{l})$ mit $\alpha = 11,6 \text{ \AA}^3$ ergibt $2,7 \text{ \AA}^3$ für Cl(-I) und $3,5 \text{ \AA}^3$ für As(III). Die hohen Werte von BrO_3^- und JO_3^- stehen sicher in Zusammenhang mit der hohen Polarisierbarkeit des Zentralions (s. JO_4^-), da das einsame Elektronenpaar nicht unbedingt den alleinigen Beitrag liefern kann. Die einzigen Daten für Sb(III) sind aus Sb_2O_3 (Senarmontit, kubisch) $\alpha = 11,0 \text{ \AA}^3$ und Valentinit $\alpha = 12,35 \text{ \AA}^3$ erhältlich. Wird in diesen Verbindungen dem Sauerstoff $1,8 \text{ \AA}^3$ zugeschrieben, so erhält man für Sb(III) $\alpha = 2,8$ bzw. $3,5 \text{ \AA}^3$, wobei der erste Wert wegen der angegebenen niedrigen Dichte weniger gut scheint.

Das gasförmige Hg-Atom hat den erstaunlich hohen α -Wert von $5,0 \text{ \AA}^3$ [2], vermutlich wegen des starken Überganges ($54,07 \text{ kK}$) nach 1P_1 der angeregten Konfiguration $6s6p$, der eine Oszillatorenstärke etwas grösser als 1 besitzt. Die Polarisierbarkeit der isoelektronischen Tl(I) und Pb(II) ist kompliziert; sicher ist nur, dass sie bei Erhöhung der Oxydationsstufe wenig abnimmt. Die Resultate von HEYDWEILLER [17] von wässrigen TlF- und Tl_2SO_4 -Lösungen ergeben für Tl(I) $\alpha = 4,25$ bzw. $4,3 \text{ \AA}^3$. $\alpha = 4,35 \text{ \AA}^3$ für Pb(II) in wässrigen $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen konnte von uns bestätigt werden. Für kristalline Verbindungen existieren folgende α -Werte (in \AA^3):

Tl_2SO_4	13,26	Tl(I)	4,1	PbCO_3	7,83	Pb(II)	3,8	
TlCl	7,72		4,7	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	12,02		4,2	
Tl_2SeO_4	15,28		4,4	PbSO_4	8,82		3,7	(16)
TlJ	12,65		6,3	PbCl_2	10,62		5,0	
				$\text{Pb}(\text{JO}_3)_2$	18,5		4,5	

Die α -Werte für Pb(II) in Verbindungen mit stark polarisierbaren Anionen wie Cl(-I), Br(-I) sind am höchsten; das Gleiche gilt für gelbes TlJ, was durch die Verschiebung der Übergänge zu den 3P_1 - und 1P_1 -Zuständen der $6s6p$ -ähnlichen Konfigurationen gegen niedrigere Energien begründet ist [1] [57].

Für Bi(III) wird aus BiAsO_4 ($\alpha = 10,45 \text{ \AA}^3$) der ziemlich unsichere Wert von $\alpha = 3,2 \text{ \AA}^3$ berechnet. Von uns durchgeführte Messungen an $\text{Bi}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen ergaben für Konzentrationen von 0,5, 1 und 2 M α -Werte von 17,54, 18,26 und $19,36 \text{ \AA}^3$, was für Bi(III) einen α -Wert zwischen 2,5 und $4,3 \text{ \AA}^3$ ergibt. Die einzig mögliche Aussage in der isoelektronischen Reihe Hg(0), Tl(I), Pb(II) und Bi(III) ist die, dass die Abnahme der Polarisierbarkeit von Werten um 5 \AA^3 zu Werten zwischen 3 und $4,5 \text{ \AA}^3$ stark vom Liganden abhängt. Dies ist die Konsequenz der Verschiebung in dieser Reihe des intensiven $6s \rightarrow 6p$ -Überganges gegen kleinere Wellenzahlen sowie des nephelauxetischen Effektes der Liganden [1] [57]. Die beiden Absorptionsbanden von Bi(III) in konz. HCl bei 30,5 und 45,0 kK besitzen $P = 0,17$ und 0,79; deren Beitrag zu α ist damit 1,33 und $2,77 \text{ \AA}^3$. Diese Beiträge sind im Bi(III)-Aquo-Ion ungefähr halb so gross.

Schlussfolgerungen. – Die elektrische Polarisierbarkeit α scheint für chemische Probleme nicht von zu grosser Wichtigkeit zu sein. Es können in chemischen Verbindungen Fälle auftreten, in denen die gegenseitige Polarisierung signifikant zur Bindungsenergie beiträgt [58] [59]. Die Wechselwirkung zwischen der elektrischen Ladung eines kleinen Ions wie Li^+ , Be^{2+} oder F^- mit einem stark polarisierbaren Ion wie J^- oder Cs^+ kann zum kleinen Dipolmoment von gasförmigen zweiatomigen Molekeln wie LiJ oder CsF beitragen [59]. Der von FAJANS eingeführte Begriff der «Deformierbarkeit» von z. B. Ag^+ ist vielmehr hauptsächlich mit kugelsymmetrischen

Effekten [12] in Zusammenhang zu bringen, da Kristalle wie NaCl und AgCl wegen der lokalen Symmetrie O_h nur elektrische Multipol-Momente 1., 16. und höherer Ordnung besitzen. Auf alle Fälle besteht kein Zusammenhang mit den Begriffen von «hard and soft» von PEARSON [60], da z. B. Ag(I) viel weicher als Cs(I) und In(III) weicher als La(III) ist, während die α -Werte umgekehrt verlaufen.

Die Additivität der α -Werte ist viel besser als normalerweise hätte erwartet werden können. Die chemischen Teilchen (im Kristall oder in Lösung) zeigen bei Zunahme der Oxydationsstufe in einer isoelektronischen Reihe eine viel kleinere Abnahme von α als gasförmige Teilchen. In einigen Fällen besitzen M(III) und M(IV) sogar höhere Polarisierbarkeiten als M(II). Dafür scheinen zwei Gründe verantwortlich: Die partielle Ladung des Zentralions kann in Zusammenhang mit dem nephelauxetischen Effekt [26], bei Erhöhung der Oxydationsstufe abnehmen; weiter werden, wegen der höheren optischen Elektronegativität [5] des Zentralions, die Elektrontransferbanden gegen niedrigere Wellenzahlen verschoben.

Die Existenz von Elektrontransferbanden macht es unmöglich, eine scharfe Unterteilung von α in einen Zentralion-Beitrag und in einen Beitrag der Liganden durchzuführen. Die Ligandelektronen sind gewissermassen die Hauptquelle der Oszillatorenstärke P , und man kann sagen, dass α dann erhöht wird, wenn ein kleiner Teil von P der Ligandelektronen eine niedrigere Anregungsenergie ν_k (1) besitzt. Es ist überraschend zu sehen, wie wenig interatomare Anregungen zu α beitragen. [Ausnahmen sind z. B. PtBr_6^{2-} in (11)]. Der grösste Teil der Oszillatorenstärke kann aber in befriedigender Weise den einzelnen Gebilden einer Verbindung zugeordnet werden.

Unsere Resultate bestätigen auch die Gültigkeit des Ausdrucks in (4), in dem die Refraktion in Beziehung zu $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ gebracht wird.

Wir haben in dieser Arbeit die interessante Frage der Variation der molaren Dispersion [17] [19], d. h. die Variation von n mit ν nicht diskutiert. Eine solche Untersuchung kann eine Auskunft über die Lage von ν_k in (1) im ultravioletten Bereich liefern [61].

Experimentelles. – Die Lösungen der Seltenen Erden (99,9%, AMERICAN POTASH CO., West Chicago) und Bi_2O_3 (MERCK, Substanz 1862) wurden durch Auflösen der Oxide in konzentrierte Perchlorsäure hergestellt. Die totale Perchloratkonzentration wurde durch Ausfällen mit Tetraäthylammoniumchlorid bestimmt.

Die Dichte der Lösungen wurde bei 20°C pyknometrisch ermittelt.

Die Methode der Messung des Brechungsindex von konzentrierten Lösungen wird an anderer Stelle ausführlich beschrieben [44]; n von verdünnten Lösungen wurde auch mit einem ABBÉ-Refraktometer gemessen. Alle Messungen wurden bei 20°C und bei der Wellenlänge der Natrium-D-Linien ausgeführt. Die stark gefärbten Lösungen von Pr und Nd wurden auch mit Licht maximaler Intensität höher als 740 nm gemessen, diese Resultate konnten jedoch nicht mit denjenigen der anderen Lanthanidlösungen verglichen werden.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. K. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford 1962.
- [2] LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte ...», Band I, 1. Teil, p. 399, und Band I, 3. Teil, p. 509, Springer-Verlag, Berlin 1950 und 1951.
- [3] K. FAJANS, in «Physical Methods of Organic Chemistry» (Ed. A. WEISSBERGER), 3d Edition, 1, part II, p. 1169, Interscience, New York 1960.
- [4] K. FAJANS & G. JOOS, Z. Physik 23, 1 (1924).

- [5] C. K. JØRGENSEN, «Orbitals in Atoms and Molecules», Academic Press, London 1962.
- [6] C. K. JØRGENSEN, S. M. HORNER, W. E. HATFIELD & S. Y. TYREE, *Int. J. Quantum Chemistry* **1**, 191 (1967).
- [7] P. W. LANGHOFF & R. P. HURST, *Physic. Rev.* **139**, A 1415 (1965).
- [8] R. S. BERRY, *J. chem. Educ.* **43**, 283 (1966).
- [9] E. STARITZKY, *Analyt. Chemistry* **28**, 915 (1956).
- [10] K. T. CHUNG & R. P. HURST, *Physic. Rev.* **152**, 35 (1966).
- [11] C. K. JØRGENSEN, *Structure and Bonding* **1**, 234 (1966), Springer-Verlag, Berlin.
- [12] C. K. JØRGENSEN, *Structure and Bonding* **3**, 106 (1967).
- [13] C. E. MOORE, «Atomic Energy Levels», *Nat. Bur. Standards*, Circular No. 467, Vols. 1, 2, 3, Washington D.C. 1949, 1952 & 1958.
- [14] J. D. DOW & R. S. KNOX, *Physic. Rev.* **152**, 50 (1966).
- [15] C. K. JØRGENSEN, in «Halogen Chemistry» (Ed. V. GUTMANN) **1**, 265 (1967), Academic Press, London.
- [16] Y. CAUCHOIS, *J. Physique Radium* **13**, 113 (1952); **16**, 253 (1955).
- [17] A. HEYDWEILLER, *Physik. Z.* **26**, 526 (1925).
- [18] K. FAJANS, *Z. physik. Chem. B* **24**, 103 (1934); K. FAJANS & R. LÜHDEMANN, *Z. physik. Chem. B* **29**, 150 (1935).
- [19] N. BAUER & K. FAJANS, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 3023 (1942).
- [20] C. K. JØRGENSEN, «Inorganic Complexes», Academic Press, London 1963.
- [21] A. V. WOLF & M. G. BROWN, in «Handbook of Chemistry and Physics» (Ed. R. C. WEAST), 48th Ed., p. D-144, Chemical Rubber Co., Ohio 1967.
- [22] C. K. JØRGENSEN, R. PAPPALARDO & E. RITTERSHAUS, *Z. Naturforsch.* **20a**, 54 (1965).
- [23] C. K. JØRGENSEN & E. RITTERSHAUS, *Mat. fys. Medd. Dan. Vid. Selskab* **35**, no. 15 (1967).
- [24] J. R. TESSMAN, A. H. KAHN & W. SHOCKLEY, *Physic. Rev.* **92**, 890 (1953).
- [25] C. K. JØRGENSEN, «Oxidation Numbers and Oxidation States», Springer-Verlag, Berlin 1968.
- [26] C. K. JØRGENSEN, *Helv. Fasc. extraord. Alfred Werner*, p. 131 (1967).
- [27] E. U. CONDON & G. H. SHORTLEY, «Theory of Atomic Spectra» (2d. Ed.), Cambridge University Press 1953.
- [28] R. E. WATSON, «Iron-Series Hartree-Fock Calculations», Technical Report No. 12 from Solid-State and Molecular Theory Group, M.I.T. 1959; *idem*, *Physic. Rev.* **118**, 1036 (1960).
- [29] R. E. TREES & C. K. JØRGENSEN, *Physic. Rev.* **123**, 1278 (1961).
- [30] E. STARITZKY & J. SINGER, *Analyt. Chemistry* **28**, 553 (1956).
- [31] R. M. DOUGLASS & E. STARITZKY, *Analyt. Chemistry* **29**, 315 (1957).
- [32] L. RASMUSSEN & C. K. JØRGENSEN, *Acta chem. scand.* **22**, im Druck (1968); J.-J. SALZMANN, in Vorbereitung.
- [33] LANDOLT-BÖRNSTEIN, «Zahlenwerte ...», Band II, 8. Teil, p. 43, Springer-Verlag, Berlin 1962.
- [34] C. K. JØRGENSEN, *Acta chem. scand.* **17**, 1034 (1963).
- [35] C. K. JØRGENSEN & J. S. BRINEN, *Molec. Physics* **5**, 535 (1962).
- [36] C. K. JØRGENSEN, *Advances chem. Physics.* **5**, 33 (1963).
- [37] E. STARITZKY, *Analyt. Chemistry* **28**, 2023 (1956).
- [38] H. E. SWANSON *et al.*, «Standard X-ray Diffraction Powder Patterns», *Nat. Bur. Standards*, Circular No. 539, Vol. 8, p. 25, Washington D.C. 1959.
- [39] E. STARITZKY & L. B. ASPREY, *Analyt. Chemistry* **29**, 855, 856 (1957).
- [40] G. HASS, J. B. RAMSEY & R. THUN, *J. Opt. Soc. Amer.* **49**, 116 (1959).
- [41] E. STARITZKY & D. T. CROMER, *Analyt. Chemistry* **28**, 554, 555 (1956).
- [42] H. W. JAFFE, *Amer. Mineral.* **41**, 757 (1956).
- [43] J.-J. SALZMANN & C. K. JØRGENSEN, in Vorbereitung.
- [44] J. A. DÉVERIN & J.-J. SALZMANN, *J. chem. Educ.*, im Druck.
- [45] H. SCHUMANN, *Z. anorg. Chem.* **271**, 29 (1952).
- [46] C. K. JØRGENSEN & J. S. BRINEN, *Molec. Physics* **6**, 629 (1963).
- [47] A. J. FREEMAN & R. E. WATSON, *Physic. Rev.* **127**, 2058 (1962).
- [48] D. I. WALKER, D. T. CROMER & E. STARITZKY, *Analyt. Chemistry* **28**, 1635 (1956).
- [49] E. STARITZKY, *Analyt. Chemistry* **28**, 2021 (1956).
- [50] E. STARITZKY & D. T. CROMER, *Analyt. Chemistry* **28**, 913 (1956).
- [51] R. M. DOUGLASS & E. STARITZKY, *Analyt. Chemistry* **28**, 1211 (1956).

- [52] E. STARITZKY & R. M. DOUGLASS, *Analyt. Chemistry* 28, 1056 (1956).
 [53] E. STARITZKY, *Analyt. Chemistry* 28, 1055, 1056 (1956).
 [54] E. STARITZKY & D. T. CROMER, *Analyt. Chemistry* 28, 1211 (1956).
 [55] R. M. DOUGLASS, *Analyt. Chemistry* 28, 1635 (1956).
 [56] E. STARITZKY, D. T. CROMER & D. I. WALKER, *Analyt. Chemistry* 28, 1634 (1956).
 [57] R. A. WALTON, R. W. MATTHEWS & C. K. JØRGENSEN, *Inorg. chim. Acta* 1, 355 (1967).
 [58] C. S. G. PHILLIPS & R. J. P. WILLIAMS, «*Inorganic Chemistry*», Clarendon Press, Oxford 1965
 1966.
 [59] K. FAJANS, *Structure and Bonding* 3, 88 (1967).
 [60] R. G. PEARSON, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3533 (1963); *Science* 151, 172 (1966).
 [61] E. KORDES, *Z. physik. Chem.* 8, 318 (1956).

144. Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen

69. Mitteilung [1]

Über das Venturicidin B, das Botrycidin und die Zuckerbausteine der Venturicidine A und B

von M. Brufani, W. Keller-Schierlein, W. Löffler, I. Mansperger und H. Zähler

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich
und Institut für Biologie, Lehrstuhl für Mikrobiologie, der Universität Tübingen

(11. VI. 68)

Summary. The known antibiotic Venturicidin A and two new antifungal compounds, Venturicidin B and Botrycidin, have been isolated from a strain of *Streptomyces aureofaciens* DUGGAR. Venturicidin B gave on methanolysis the methyl glycoside of 2-deoxy-D-rhamnose, Venturicidin A the corresponding 3-O-carbamate.

Das antifungische Antibioticum Venturicidin wurde erstmals 1961 von RHODES und Mitarb. [2] als eine farblose, lipophile, neutrale Verbindung $C_{43}H_{71}NO_{12}$ beschrieben. Im Verlaufe unserer Untersuchungen über antifungische Antibiotica haben wir aus einem Stamm der Art *Streptomyces aureofaciens* DUGGAR (1948) [3] (Stamm Tü 342) u. a. 2 miteinander nahe verwandte Antibiotica isoliert. Das eine davon, das in Form farbloser Nadeln vom Smp. 140–142° erhalten wurde, erwies sich als identisch mit Venturicidin¹⁾ und wird im folgenden Venturicidin A genannt. Das zweite Antibioticum, Venturicidin B, liess sich durch CRAIG-Verteilung abtrennen und wurde nach chromatographischer Reinigung als farbloses amorphes Pulver erhalten. Im Dünnschichtchromatogramm an Kieselgel zeigt es einen etwas kleineren Rf-Wert als Venturicidin A, verhält sich aber bei der CRAIG-Verteilung etwas weniger polar. Im Gegensatz zum Venturicidin A enthält es keinen Stickstoff.

Unsere Analysen des *Venturicidins A* bestätigen die Formel $C_{43}H_{71}NO_{12}$, schliessen aber Formeln mit 1 CH_2 mehr oder weniger nicht aus. Da im Massenspektrum kein Molekel-Ion und keine grösseren, aus dem Molekel-Ion leicht ableitbaren Fragmente erkannt werden konnten, muss die Frage nach der genauen Bruttoformel vorläufig offengelassen werden. Für das *Venturicidin B* lässt sich aus den Analysen eine

¹⁾ Herrn Dr. A. RHODES, Glaxo Laboratories Ltd., Stoke Poges, England, danken wir bestens für eine Vergleichsprobe.