

# Das Ramanspektrum komplexer anorganischer Anionen in Salzpulvern.

Von  
**O. Theimer.**

296. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 16. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

## 1. Einleitung.

Die Ramanspektren komplexer Anionen in Pulvern von wasserfreien und kristallwasserhaltigen Salzen wurden schon von verschiedenen Autoren untersucht<sup>1-7</sup>. Bereits die ersten Arbeiten ließen einen scheinbar regelmäßigen Einfluß der Kationen und des Kristallwassers auf die Eigenschwingungen des komplexen Anions erkennen. Das bis 1944 vorhandene Material reichte aber weder bezüglich seines Umfanges noch bezüglich seiner Genauigkeit aus, um aus den zum Teil recht geringfügigen Effekten eine allgemeine Gesetzmäßigkeit quantitativ abzuleiten und theoretisch zu deuten. Aus diesem Grund wurden in den vergangenen fünf Jahren im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz zahlreiche Salzspektren systematisch aufgenommen. Das unmittelbare Ziel dieser umfangreichen Arbeiten war es, im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten durch Variation der Kationen und des Kristallwassergehaltes einige möglichst komplette Serien von Salzen ein und desselben Anions unter annähernd gleichen Versuchsbedingungen zu spektroskopieren.

<sup>1</sup> H. Nisi, Japan J. Physics **5**, 119 (1929); **6**, 1 (1930); **7**, 1 (1931).

<sup>2</sup> P. Krishnamurti, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **5**, 1, 183, 633 (1930).

<sup>3</sup> W. Gerlach, Ann. Physik **5**, 196 (1930).

<sup>4</sup> V. N. Thatte und A. N. Ganesan, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **8**, 341 (1934).

<sup>5</sup> Th. G. Kujumzelis, Z. Physik **109**, 586 (1938).

<sup>6</sup> L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Mh. Chem. **77**, 180 (1946).

<sup>7</sup> R. Heerdt und J. Goubeau, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 309 (1948).

Dieses Ziel konnte bei den Nitraten, Sulfaten und wasserfreien Aziden befriedigend, bei zahlreichen anderen Anionen nur unvollkommen erreicht werden. Eine vollständige Durchführung des Programmes wurde durch präparative Schwierigkeiten sowie durch die Unbeständigkeit und schlechte Spektroskopierbarkeit zahlreicher, für die Untersuchung vorgesehener Substanzen verhindert. Trotz dieser Lücken reichte das erarbeitete Material aus, den Kationeneinfluß auf das Anionenspektrum wasserfreier Salze quantitativ so weit zu erfassen, daß er einer theoretischen Behandlung zugänglich wurde. Desgleichen konnte ein Überblick über den Einfluß des Kristallwassers auf das Anionenspektrum gewonnen werden, welcher an Hand der bei den wasserfreien Salzen entwickelten Modellvorstellungen qualitativ verstanden werden kann.

Die experimentellen Untersuchungen wurden meist im Rahmen bisher unveröffentlichter Diplomarbeiten und Dissertationen von *Ruth Högler*, *H. Casotti* und *R. und O. Theimer* durchgeführt. Die Daten über wasserfreie Azide sind einer Arbeit von *Kahovec-Kohlrausch*<sup>6</sup> entnommen. Diese Institutsarbeiten wurden zum erstenmal von *K. W. F. Kohlrausch* auf der Tagung der Molekülspektroskopiker, Konstanz 1947, zusammenfassend mitgeteilt und theoretisch zu deuten versucht. Mittlerweile habe ich das experimentelle Material und die theoretischen Vorstellungen noch etwas erweitert und die Untersuchung des Ramanspektrums komplexer Anionen wenigstens vorläufig so weit abgeschlossen, daß die Ergebnisse einen ganz interessanten Einblick in die Bindungsverhältnisse bei Kristallen gewähren und veröffentlicht werden können.

Wegen des großen Umfanges des mitzuteilenden Stoffes kann die Veröffentlichung nur in einzelnen Abschnitten erfolgen. Geplant ist zunächst die vorliegende Mitteilung über die Ramanspektren anorganischer Anionen, anschließend eine weitere Mitteilung über die Ramanspektren organischer Anionen und zwei weitere Abhandlungen, die der theoretischen Aufklärung der beobachteten Effekte gewidmet sind. Über den Zusammenhang des Anionenspektrums mit der Struktur von Lösungen und über den Kationeneinfluß auf die Intensität des Anionenspektrums wurde schon in früheren Arbeiten berichtet<sup>8,9</sup>.

## 2. Experimentelle Ergebnisse.

Die in Tabelle 1 angeführten Substanzen wurden mit wenigen Ausnahmen je zweimal immer mit den beiden gleichen Apparaturen aufgenommen, von denen die eine nach der Aufstrahlungsmethode mit Hg-e-Erregung und Vor- und Nachzerlegung arbeitet<sup>10</sup>, die andere nach der Durchstrahlungsmethode

<sup>8</sup> *O. Theimer*, Acta physica Austriaca **1**, 384 (1947).

<sup>9</sup> *O. Theimer*, Proc. Indiana Acad. Sci. **28**, 506 (1948).

<sup>10</sup> *K. W. F. Kohlrausch*, Ramanspektren. Hand- u. Jahrb. d. Chem. Physik IX/6.

Tabelle 1. Versuchsergebnisse.

Salz	H <sub>2</sub> O	t	Ugd	Sp	
H 1) LiCl . . . . .	1	48	s	m	3373 (7) 3470 (0)
H 2) MgCl <sub>2</sub> . . . . .	6	41	ms	m	3352 (5b) 3497 (4)
C, H 3) MgCl <sub>2</sub> KCl . . . . .	6	40	m	m	3258 (1/2) 3408 (10)
H 4) MgCl <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	6	54	s	m	2812 (3)* 3042 (8b)* 3137 (6b)* 3416 (8b)
H 5) CaCl <sub>2</sub> . . . . .	6	30	s	m	3415 (5)
H 6) SrCl <sub>2</sub> . . . . .	6	38	m	m	3378 (1) 3433 (5)
H 7) SrCl <sub>2</sub> . . . . .	2	54	m	m	3254 (2b) 3434 (5) 3523 (1/2) 3632 (1)
H 8) BaCl <sub>2</sub> . . . . .	2	72	m	m	3294 (1d) 3335 (4b) 3540 (4)
H 9) CdCl <sub>2</sub> . . . . .	2	50	s	m	3477 (6)
H 10) CdCl <sub>2</sub> . . . . .	1	47	mst	m	3467 (7b)
H 11) SnCl <sub>2</sub> . . . . .	2	57	m	mst	3157 ± 150 (3) 3431 (5b) 3495 (8)
H 12) AlCl <sub>3</sub> . . . . .	6	57	m	m	3057 (4b) 3272 (2)
C 13) NaBr . . . . .	2	47	s	st	3414 (8) 3523 (2)
H 14) MgBr <sub>2</sub> . . . . .	6	55	s	m	3371 (6) 3497 (4) 3675 (1?)
C 15) SrBr <sub>2</sub> . . . . .	6	24	st	m	3384 (0) 3437 (8)
C 16) BaBr <sub>2</sub> . . . . .	2	48	ms	m	3387 (8) 3431 (3b)
H 17) CdBr <sub>2</sub> . . . . .	4	62	ms	m	3141 (3b) 3254 (1?) 3456 (5) 3572 (7)
C 18) NaJ . . . . .	2	83	s s	s s	3420 (1/2)
C 19) Sr(OH) <sub>2</sub> . . . . .	8	12	st	m	3295 (1) 3410 (1) 3488 (10)
C 20) Ba(OH) <sub>2</sub> . . . . .	8	48	m	s	3477 (2) 3516 (1/2)
C, H 21) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	1	23	m	m	448 (1b) 495 (1b) 637 (1/2) 1012 (10) 1107 (2) 3439 (8b) 3595 (1)
C 22) Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	—	72	s	s	1018 (2)
H 23) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	10	63	s	m	990 (7) 3368 (4) 3457 (4sb)
C 24) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	7	48	m	st	996 (6) 3424 (4sb)
C 25) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	—	120	s	s	998 (1)
C 26) NaHSO <sub>4</sub> . . . . .	1	34	m	st	877 (3) 1047 (6) 3459 (7)
T 27) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	—	72	s, st	m	975 (4) 3098—3192 (2)
C 28) BeSO <sub>4</sub> . . . . .	4	36	m	m	504 (0) 610 (0) 999 (8) 1078 (1) 2869—2996 (2) 3091—3370 (4)
C 29) BeSO <sub>4</sub> . . . . .	2	70	s	s	998 (4)
H 30) MgSO <sub>4</sub> . . . . .	7	56	s	m	988 (7) 3179—3346 (2) 3393 bis 3506 (2)
C 31) MgSO <sub>4</sub> . . . . .	6	61	s	st	989 (10) 1069 (1) 1146 (1) 3240 (3b) 3410 (6 sb)
C 32) MgSO <sub>4</sub> . . . . .	5	56	s	m	1007 (5) 3242—3382 (2) 3462 (1)
C 33) MgSO <sub>4</sub> . . . . .	4	60	s	m	1005 (6) 3287 (1) 3395 (5) 3553 (1)
C 34) MgSO <sub>4</sub> . . . . .	2	56	s	m	1049 (3) 3207—3470 (1) 3611 (1/2)
C 35) MgSO <sub>4</sub> . . . . .	1	46	st	s	1042 (3) 2805—3735 (kont.)
C 36) MgSO <sub>4</sub> . . . . .	—	80	st	s	1029 (1)
H 37) CaSO <sub>4</sub> . . . . .	2	47	m	m	730 (1/2) 815 (1) 1009 (8) 1134 (4) 3393 (6) 3488 (7)
C 38) CaSO <sub>4</sub> . . . . .	1/2	94	s	s	1015 (2) 3563 (1/2)

Salz	H <sub>2</sub> O	t	Ugd	Sp	
C 39) CaSO <sub>4</sub> .....	—	80	s	m	<b>1020</b> (6) 1134 (1)
H 40) ZnSO <sub>4</sub> .....	7	9	s	m	<b>990</b> (7) 3292—3353 (1) 3407 (3)
C 41) ZnSO <sub>4</sub> .....	6	47	m	m	<b>990</b> (10) 3245 (3b) 3406 (4b)
C 42) ZnSO <sub>4</sub> .....	1	72	m	s	619 (0) <b>1025</b> (4) 1094 (1)
C 43) ZnSO <sub>4</sub> .....	—	60	m	s s	<b>1051</b> (1/2)
H 44) CdSO <sub>4</sub> .....	8/3	22	m	m	<b>1009</b> (2) 1115 (5) 1161 (3) 3008(3) 3318 (4) 3412 (10) 3451 (7)
C 45) CdSO <sub>4</sub> .....	1	72	s	s	<b>1007</b> (2)
C 46) CdSO <sub>4</sub> .....	—	72	s	s	<b>1027</b> (3) 1064 (1)
T 47) PbSO <sub>4</sub> .....	—	96	s	st	<b>983</b> (5)
H 48) Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .....	18	57	m	m	<b>994</b> (8) 2957—3528 (3, kont.)
H 49) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ...	24	7	s st	m	<b>989</b> (3) 3329 (8ssb) 3515 (2)
H 50) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	24	8	st	m	<b>992</b> (4) 3134 (2b)* 3311 bis 3375 —3436 (4)
H 51) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> .....	6	63	s	ms	<b>989</b> (8) 1084 (1) 1128 (1/2) 3181 bis 3373 (3)
C 52) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> .....	—	72	s	s	716 (1) <b>1001</b> (1)
H 53) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> ...	6	56	s	m	<b>988</b> (4) 1081 (0) 3079 (1b)* 3292 (2b) 3369 (2b)
H 54) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MgSO <sub>4</sub> .....	2	16	s	m	<b>1004</b> (8) 1071 (0) 1134 (2) 3237(4) 3334 (2)
C 55) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> ..	6	47	s	m	452 (1) 502 (1) 615 (1/2) <b>988</b> (6) 1079 (0) 1270 (0) 2822 (0)* 2918(0)3050—3145(2)* 3239— —3399 (3)
C 56) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> .....	4	60	m	m	<b>989</b> (5) 3361—3458 (2)
C 57) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> .....	—	60	s	s	<b>1023</b> (1)
C 58) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> .....	6	60	m	st	<b>989</b> (6) 3182—3391 (4)
C 59) K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ZnSO <sub>4</sub> .....	—	55	s	s	<b>997</b> (2)
H, C 60) Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	5	40	m	st	306 (1/2) 432 (1) 488 (1) 1021 (3) 1122 (2) 1167 (2) 3280 (1/2) 3342 (1) 3398 (7) 3441 (8)
C 61) Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .....	7	24	m	m	3230—3409 (2) 3452 (5)
H 62) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> .....	1	67	mst	s	962 (4) 2831 (2b)* 3047 (2b) 3345 (2b)
C 63) LiNO <sub>3</sub> .....	3	42	s	st	<b>1061</b> (10) 1336 (2) 1417 (3) 3377 (4) 3467 (2) 3541 (7)
C 64) LiNO <sub>3</sub> .....	1/2	40	s	s st	240 (3) 735 (5) 1053 (4) <b>1068</b> (14) 1383 (10) 3359 (1) 3468 (1/2) 3525 (6)
T 65) NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> .....	—	72	s	st	<b>1050</b> (9) 1354 (0) 3132—3182 (1)
H, C 66) Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	6	40	m	st	<b>1063</b> (8) 1355 (1/2) 1428 (3) 3252 (0) 3381—3456 (4) 3561 (5)
C 67) Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	2	68	s	m	<b>1064</b> (8) 1362 (1) 1431 (2) 3247 (1/2) 3367—3476 (3) 3573 (3)
C 68) Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	—	96	s	s	<b>1106</b> (2)

Salz	H <sub>2</sub> O	t	Ugd	Sp	
H 69) Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	4	38	m	m	1052 (2) 1353 (4) 1422 (3) 3489 (4 sb)
C 70) Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	—	68	m	m	742 (1) 807 (2) 1070 (b)
C 71) Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	4	47	s	m	1058 (10) 1363 (2) 1432 (2) 3271—3409 (2) 3501 (2)
C 72) Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	6	24	st	m	1051 (7) 1333 (3) 1466 (3) 3242 (1) 3390 (3b) 3515 (0)
C 73) Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	—	60	s	m	1013 (1) 1232 (1/2)? 1322 (1/2)?
H 74) Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	4	36	m	mst	1054 (10) 1357 (2) 1435 (3) 3276—3498 (6ssb)—3562
C 75) Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	—	60	s	m	1073 (6) 1379 (1/2) 1403 (1/2)
T 76) Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	—	96	s	st	731 (0) 800 (2) 1048 (10)
H 77) Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	9	8	m	m	1056 (12) 1382 (1/2) 1420 (1/2) 2973—3384 (2)—3471 3554 (2)
C 78) Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	—	51	s	s	1054 (4)
T 79) Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	—	96	s	m	1092 (2)
H 80) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	1?	54	st	m	1047 (9) 1257 (5) 1387 (2) 2124(0)* 2537(1/2 b)* 2842(3b)* 3070 (6b)*
H 81) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	10	6	s st	s	1075 (6) 3232 (2) 3380 (2) 3552 (2)
T 82) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	7	48	s	s	1074 (1) 2932 (1)
T 83) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	2	72	s	st	1074 (8) 1207 (0) 1395 (0) 2965 bis 3435 (1)
C 84) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	1	48	s	s	1072 (4) 2932—3418—4017 (kont.)
C 85) Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	—	48	m	m	1084 (10) 1410 (2)
H 86) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	3/2	58	m	m	1064 (8) 3157 (2b)
C 87) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	—	72	s	s	1068 (2)
T 88) CaCO <sub>3</sub> .....	—	4	m	m	1083 (3) 1125 (1) 1209 (2) 1320 (2)
T 89) CdCO <sub>3</sub> .....	—	96	s	s	1087 (2)
T 90) PbCO <sub>3</sub> .....	—	96	s	m	1055 (4) 1384 (1)
C 91) Ba(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	1	73	m	s	1238 (0) 1331 (7) 3370 (1) 3498 (2)
C 92) Na <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> .....	12	48	s	m	463 (1) 508 (1) 792 (3) 818 (2) 3330 (3b) 3623 (2)
H, C 93) Na <sub>2</sub> HAsO <sub>4</sub> .....	7	48	m	m	724 (1/2) 846 (5) 2599 (0) 3242 (3b) 3431 (6) 3457 (2)
C 94) NaH <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> .....	2	62	st	m	792 (6) 916 (4) 2824 (0?) 3264 (4) 3447 (3)
H 95) (NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	3	48	m	m	943 (6) 1485 (1) 1986 (1) 2240 (1)* 2768 (4b)* 2862 (3/2)* 3037 (6sb)* 3387 (1)
H 96) Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	12	47	s	s	3228—3483 (3) 3642 (2)
C 97) Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	7	48	m	s	3549 (4)
H 98) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....	12	48	m	ms	859 (1/2) 981 (4) 3243—3441 (4)
C 99) Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .....	2	58	st	st	990 (3) 3284 (3) 3385 (4) 3441 (4) 3563 (6)
H 100) NH <sub>4</sub> NaHPO <sub>4</sub> .....	4	42	s st	m	991 (4) 2690 (0)* 2902 (1) 3078 (3)* 3261 (3) 3406 (3)

Salz	H <sub>2</sub> O	t	Ugd	Sp	
H 101) MgHPO <sub>4</sub> . . . . .	3	18	m	s	989 (2) 3264 (3) 3364 (1) 3466 (3)
H 102) CaHPO <sub>4</sub> . . . . .	2	62	mst	s	987 (1) 3466 (1)
H 103) NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	1	47	s	m	919 (6) 950 (3) 995 (4) 2675 bis 2895 (1/2) 3299 (2b) 3420 (2b) 3571 (3)
C 104) KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	—	48	m	m	921 (4) 1545 (1/2?)
H 105) Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	72	m	m	915 (7) 958 (0?) 1020 (3) 1113 (5) 3006—3216 (4) 3455 (6)
H 106) Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	10	24	s	m	1025 (7) 1119 (1) 3251 (5b) 3429 (5b)
C 107) Ba(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	80	m	s	500 (1/2) 940 (3) 982 (1) 1119 (1/2)
C 108) Pb(ClO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	39	m	s	942 (3) 983 (1) 1051 (1)
C 109) Mg(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	6	72	s	s	525 (1) 798 (2) 986 (2) 3184 bis 3312 (2) 3441 (2)
C 110) Ca(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	80	s	m	519 (1) 788 (6) 832 (6) 3460 (3) 3518 (1)
C 111) Sr(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	72	s	m	791 (4) 854 (3) 3402 (3) 3439 (1)
C 112) Ba(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	40	s	st	787 (7) 823 (7) 3451 (4) 3492 (1)
C 113) Zn(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	6	58	m	s	794 (2) 3278 (1)
C 114) Pb(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	38	s	s st	762 (7) 801 (13) 3367 (5b)
C 115) Sr(JO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	60	s	m	765 (6) 825 (4)
H 116) K <sub>2</sub> J <sub>2</sub> O <sub>9</sub> . . . . .	9	59	s	m	624 (2) 717 (3) 761 (4) 791 (2) 3381 (3) 3460 (4)
H 117) Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	10	56	m	m	3158 (1) + 3309 (1) + 3426 (5) + + 3572 (4)
H 118) Na(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) . . . . .	3	24	ms	mst	932 (6) 1106 (1/2) 1351 (3) 1415 (6) 2930 (8)* 3001 (1)* 3173 (1) 3291 (1) 3416 (7)b
H 119) Mg(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	4	31	st	m	874 (1/2?) 948 (3) 1351 (3) 1436 (6) 2929 (8)* 2984 (1/2)* 3015 (1/2)* 3514 (3)
H 120) Ca(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	32	s	s	951 (3) 1343 (1/2) 1417 (4) 1467 (4) 2928 (8)* 3011 (2)*
H 121) Ba(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	1	34	st	s	664 (1/2) 935 (4) 1337 (1/2) 1424 (2b) 2922 (5)* 2992 (1/2)* 3413 (1/2)
H 122) Zn(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2	30	m	m	955 (6) 1348 (1) 1444 (4) 2713 (0?)* 2932 (8)* 3033 (2)*
H 123) Cd(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	2	31	s	m	680 (1) 952 (6) 1345 (2) 1417 (2) 1443 (6) 2674 (0)* 2856 (0)* 2932 (10)* 3211 (1/2) 3336 (0) 3505 (0)
H 124) Pb(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	3	47	ms	mst	662 (3) 938 (6) + 955 (3) 1072 (1/2) 1349 (8) 1423 (10) 1455 (7) 1538 (3) 2034 (2)* 2688 (2)* 2843 (3)* 2928 (14)* 2475 (9) + + 3002 (9)* 3117 (8) 3358 (8)

Salz	H <sub>2</sub> O	t	Ugd	Sp	
H 125) (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	1	77	m	st	900(2) 1317(2) 1445(6) 1475(3) 2871 ± 33 (5b)* 3027 ± 51 (6b)* 3245 (3)
H 126) K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	1	66	m	m	879 (4) 1345 (1) 1447 (7) 1600 (3) 2885 (1) 3238 (3b) 3401 (3/2b)
H 127) NH <sub>4</sub> HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	1/2	70	m	m	881 (4) 1138 (1) 1230 (3) 1395 (8) 1460 (8) 1920 (0?) 2829 (3b)* 2870 (1/2)* 3049 (8b)* 3168 (8b) 3288 (6) 3392 (6)
K 128) LiN <sub>3</sub> . . . . .	—	50	m	st	1277 (0) <b>1368,7</b> (7)
K 129) NaN <sub>3</sub> . . . . .	—	48	m	m	1267 (00) <b>1358,4</b> (6)
K 130) KN <sub>3</sub> . . . . .	—	52	m	st	1273 (3) <b>1343,6</b> (9)
K 131) RbN <sub>3</sub> . . . . .	—	54	m	m	1271 (1) <b>1338,8</b> (4)
K 132) CsN <sub>3</sub> . . . . .	—	56	m	m	1267 (0) <b>1328,6</b> (3)
K 133) ZnOHN <sub>3</sub> . . . . .	—	96	m	s	603 (1) 678 (1/2?) 1269 (0) <b>1334,0</b> (2) 3558 (00?)
K 134) Ca(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	—	56	m	s	592 (1/2) 1267 (0) <b>1380,5</b> (3)
K 135) Sr(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	—	46	m	st	507 (1) 1273 (1)? <b>1372,7</b> (10)
K 136) Ba(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	—	54	m	s	795 (0) 1278 (00) <b>1354,4</b> (3)
K 137) Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	—	46	m	m	628 (1/2) 1254 (0)? <b>1350,6</b> (12) 2006 (1/2).

Die CH- und NH-Frequenzen sind mit Sternchen bezeichnet.

mit Hg-k-Erregung und flüssigen Komplementärfiltern. Sämtliche Spektren wurden von drei verschiedenen Bearbeitern unabhängig gemessen, so daß der Meßfehler bei allen scharfen Linien, deren Intensität größer als 1/2 angegeben ist, höchstens ± 3 cm<sup>-1</sup> beträgt. Die für die Aufnahmen verwendeten Salze sind teils Präparate von Merck, Schering-Kahlbaum und de Haën, teils wurden sie nach Vorschriften aus dem „Neuen Gmelin“ hergestellt. Der Wassergehalt wurde in allen Fällen sorgfältig bestimmt, so daß die Identität der untersuchten, in chemisch-präparativer Hinsicht meist harmlosen Salze, praktisch sichergestellt war.

Die Resultate der Untersuchungen sind in Tabelle 1 angeführt. Sie enthält: Am Zeilenanfang den Bearbeiter (H . . . Högler, C . . . Casotti, K . . . Kahovec, T . . . Theimer) und die fortlaufende Nummer; dann die Substanzformel und die Angabe des Wassergehaltes, also z. B. H 1) LiCl·1H<sub>2</sub>O. Hierauf Expositionszeit t in Stunden und Angaben über den kontinuierlichen Untergrund (Ugd) und das Ramanspektrum (Sp), wobei s . . . schwach, m . . . mittel, st . . . stark bedeutet. Schließlich die gemessenen Frequenzwerte; bei ihnen sind die Frequenzen der totalsymmetrischen Anionenschwingungen fettgedruckt<sup>11</sup>. Die Tabelle enthält auch die Frequenzen des Kristallwassers, und zwar nicht nur von den Salzhydraten mit komplexen Anionen, sondern auch von den Hydraten der Halogene; sie kann daher auch als Grundlage für eine Diskussion des Kristallwasserspektrums dienen. Von dieser Möglichkeit wird jedoch hier zunächst kein Gebrauch gemacht.

<sup>11</sup> Bezüglich der Normalschwingungen der hier untersuchten Anionen und der Zuordnung der Ramanlinien siehe K. W. F. Kohlbrausch<sup>10</sup>.

## 3. Diskussion der Ergebnisse.

Die experimentellen Ergebnisse können natürlich nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewertet werden. Hier soll nur der Einfluß a) des Kations und b) des Kristallwassers auf die Frequenz der totalsymmetrischen Schwingung von Anionen mit Zentralatom untersucht werden, da einerseits die zur totalsymmetrischen Schwingung gehörige Ramanlinie immer wesentlich stärker und besser beobachtbar ist als die übrigen Linien des Anionenspektrums und da andererseits die Anionen mit Zentralatom ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{N}_3^-$ ) präparativ und spektroskopisch am leichtesten zugänglich und wegen ihres einfachen Baues für eine modellmäßige Deutung der Effekte am besten geeignet sind. Die nicht zur totalsymmetrischen Schwingung gehörigen Ramanlinien werden mit der naturgemäß lichtschwachen Versuchsanordnung für Kristallpulver meist zu schwach und nicht genau genug meßbar erhalten, um daraus einen Kationeneinfluß quantitativ richtig abzuleiten. Aus diesem Grund begnüge ich mich mit dem Hinweis, daß der Kationeneinfluß auf die nicht totalsymmetrischen Schwingungen von der gleichen Größenordnung aber bedeutend unregelmäßiger ist als jener auf die totalsymmetrische und daß er sehr oft zur Aufspaltung entarteter Schwingungen führt.

a) *Der Einfluß des Kations auf die totalsymmetrische Schwingung komplexer Anionen in wasserfreien Salzen.*

Eine zweckmäßige Darstellung und modellmäßige Deutung dieses Einflusses gehört zu den Grundlagen für die Behandlung der meisten mit Salzspektren zusammenhängenden Probleme. Am deutlichsten tritt ein regelmäßiger Kationeneinfluß bei den Salzen der Alkali- und Erdalkalimetalle in Erscheinung. Bei diesen nimmt die Frequenz annähernd linear mit abnehmendem Kationenradius um Beträge bis zu  $60 \text{ cm}^{-1}$  zu. Tabelle 2 und Abb. 1 vermitteln ein ungefähres Bild dieser Abhängigkeit.

Tabelle 2. Anionenfrequenzen  $\omega$  in wasserfreien Salzkristallen.

Ia	r	$\text{N}_3$	$\text{NO}_3$	$\text{SO}_4$	$\text{CO}_3$
Li	0,78	1369	1086	1018	1092
Na	0,98	1358	1069	998	1084
K	1,33	1344	1050	981	1068
$\text{NH}_4$	1,43	—	1050	975	—
Rb	1,49	1339	1056	976	—
Cs	1,65	1329	1050	972	—
$\omega_0$	$\infty$	1338	1048	981	1063



II a	r	N <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>
Be	0,34	—	—	1061 <sup>12</sup>	—
Mg	0,78	—	1106	1029	—
Ca	1,06	1381	1070	1020	1083
Sr	1,27	1373	1054	999	—
Ba	1,43	1354	1049	985	—
$\omega_0$	$\infty$	1338	1048	981	1063
II b	r		NO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>
Zn	0,83	—	1013	1051	—
Cd	1,03	—	1073	1027	1087
Hg	1,12	—	1030	1014	—
Pb	1,32	—	1048	983	1055
$\omega_0$	$\infty$	—	1048	981	1063

Von Salzen, bei denen statt der Frequenz ein Strich in der Tabelle steht, konnte, zum Teil trotz mehrmaliger Versuche, aus präparativen oder spektroskopischen Gründen kein Ramanspektrum gewonnen werden.

Auf der Abszisse der Abb. 1 sind die *Goldschmidtschen* Ionenradien aufgetragen und auf der Ordinate die Frequenzunterschiede  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  zwischen kristallisiertem Salz ( $\omega$ ) und *verdünnter* Lösung ( $\omega_0$ ). Dieser Unterschied ist für den Kationeneinfluß deshalb charakteristisch, weil die Frequenz  $\omega_0$  in *verdünnten* Lösungen vollkommen unabhängig vom Kation ist<sup>8,13</sup> und wahrscheinlich als die Frequenz des unbeeinflussten, ideal verdünnt gelösten Anions, zumindest aber als vernünftiger Bezugspunkt gewertet werden kann.

Betrachtet man auf Abb. 1 die Frequenzen von Salzen des gleichen Kations mit verschiedenen Anionen, dann erkennt man, daß die Werte bei den Alkalimetallen eng beisammen liegen und daher eine sinnvolle Zusammenfassung zu mittleren, für jedes einzelne Kation charakteristischen Frequenzverschiebungen ermöglichen. Bei den Erdalkalien erscheint der gleiche Vorgang wegen der größeren Streuung der Meßwerte etwas gezwungen. Ich habe die Mittelung trotzdem durchgeführt, da auf diese Weise ein leicht einprägsames Bild des Kationeneinflusses gewonnen wird. Faßt man nun die Alkali- und Erdalkalisalze zu je einer Gruppe zusammen und verbindet die Mittelwerte, dann erhält man zwei Linienzüge, die sich ungefähr auf der Abszisse an der Stelle des Rubidiums schneiden. Zu den Erdalkalien gehört eine nahezu gerade Linie; die „Einflußkurve“<sup>14</sup> der Alkalisalze ist eine schwach nach oben gekrümmte

<sup>12</sup> Der für BeSO<sub>4</sub> angegebene Wert ist äußerst unsicher.

<sup>13</sup> P. Graßmann, Z. Physik 77, 616 (1932).

<sup>14</sup> Dieser Ausdruck ist dem Vortrag von K. W. F. Kohlrausch entnommen.

Kurve, die die Abszisse in einem bedeutend kleineren Winkel schneidet als die Erdalkalikulve und erst bei kleineren Ionenradien mit letzterer parallel läuft. In Worten ausgedrückt heißt das: Der Kationeneinfluß, dargestellt durch die Frequenzverschiebung  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  zwischen kristallisiertem und gelöstem Salz, verschwindet im Mittel bei Ionen mit einem Radius von ungefähr 1,5 Å. Er ist bei größeren Ionen (Cs) negativ

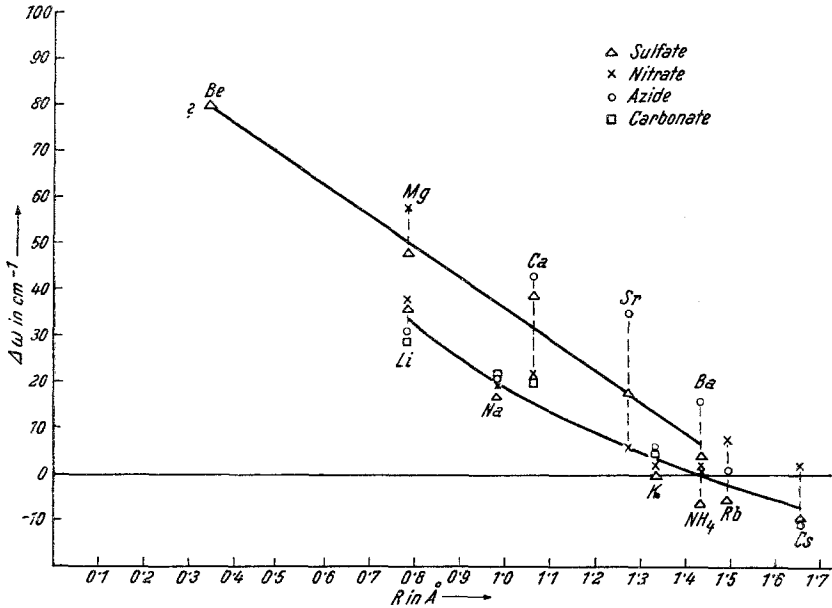


Abb. 1. Die Frequenzverschiebung  $\Delta\omega = \omega - \omega_0$  als Funktion des Kationenradius: „Einflußkurve“.

(Frequenzerniedrigung), bei kleineren positiv und wächst *ungefähr* linear mit abnehmendem Ionenradius. Der Betrag der charakteristischen Frequenzverschiebung hängt von der Wertigkeit des Kations ab und ist mit wenigen Ausnahmen bei zweiwertigen Ionen im Durchschnitt etwa doppelt so groß wie bei einwertigen. Die Wertigkeit des Anions scheint keine systematische Wirkung zu haben. Zum Einfluß der Kationenwertigkeit auf die Frequenzverschiebungen ist noch zu bemerken, daß  $\Delta\omega$  bei den isomorphen Verbindungen  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{CaCO}_3$  trotz verschiedener Ionenladung nahezu gleich groß ist. Da diese beiden Salze praktisch gleich gebaut sind (die einander entsprechenden Atomabstände unterscheiden sich nur um wenige hundertstel Å), zeigt dieser Umstand besonders deutlich, daß verschiedene Ionenladung nicht unmittelbar zu verschiedenen Frequenzverschiebungen führen muß, was bei der theoretischen Interpretation eine große Rolle spielen wird.

Die Darstellung des regelmäßigen Kationeneinflusses durch Angabe eines Zusammenhanges zwischen Ionenradius und Frequenzverschiebung läßt sich physikalisch nicht begründen. Im Gegenteil, es erscheint im vorhinein sinnvoller, etwa eine Beziehung zwischen  $\Delta\omega$  und der Kationefeldstärke am Anionenschwerpunkt oder ähnliches zu suchen. Ich habe eine solche Darstellung absichtlich vermieden, um der Theorie nicht vorzugreifen, die übrigens  $\Delta\omega$  als Funktion von mehreren verschiedenen Variablen liefern wird (nicht nur von der Feldstärke am Anionenschwerpunkt), und weil sich bei anderen Darstellungen keine so einfache empirische Gesetzmäßigkeit ergibt.

Eine Ausnahme von der beschriebenen Regelmäßigkeit bilden in vielen Fällen die Salze der 18er-Ionen [ebenso  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  und einige organische Magnesiumsalze]. Bei ihnen liegt die Anionenfrequenz meist bedeutend tiefer (oft unter dem Wert verdünnter Lösungen), als man auf Grund von Ionenradius und Ladung erwarten sollte.

b) *Der Einfluß des Kristallwassers auf die totalsymmetrische Schwingung komplexer Anionen.*

Die hervorstechendste Wirkung des Kristallwassers besteht in der Abschirmung des oben beschriebenen Kationeneinflusses. Dies erkennt man am besten, wenn man die Frequenzen  $\omega'$  von Salzen mit hohem Kristallwassergehalt zusammenstellt (Tabelle 3). Bei diesen verschwindet der Kationeneinfluß fast vollständig. Die Verhältnisse ähneln bezüglich Frequenzhöhe und verringertem individuellem Verhalten der einzelnen Stoffe den Verhältnissen bei konzentrierten Salzlösungen.

Tabelle 3. Verschwinden des Kationeneinflusses bei hohem Kristallwassergehalt.

Nitrate: $\text{MeNO}_3 + x \text{H}_2\text{O}$ ; $\omega_0 = 1048$									
Me =	Mg	Zn	Cu	Ca	Cd	Sr	Mn	Al	Mittel
$x =$	6	6	9	4	4	4	4	9	
$\omega' =$	1063	1051	1044	1052	1054	1058	1040	1056	1052
Sulfate: $\text{Me}_2\text{SO}_4 + x \text{H}_2\text{O}$ ; $\omega_0 = 981$									
Me =	Na	Be	Mg	Zn	Cu	Mn	Al		Mittel
$x =$	10	4	7	7	5	5	18		
$\omega' =$	990	999	988	990	983	994	994		991

Die Abschirmung hängt vom Kristallwassergehalt ab (Tabelle 4). Sie nimmt im Durchschnitt bei stufenweisem Abbau der Hydrate ab; das heißt die Frequenzverschiebung  $\Delta\omega' = \omega' - \omega_0$  ( $\omega' =$  Hydratfrequenz) geht mit zunehmendem Wassergehalt erst schnell, dann langsamer gegen Null. Dieser Gang beschreibt nur ein Durchschnittsverhalten, das um so

deutlicher zum Vorschein kommt, je größer die Frequenzverschiebung des Anhydrides ist, die abgebaut werden kann. Im Einzelfall sind mit der stufenweisen Entwässerung der Hydrate ziemlich unregelmäßige Frequenzsprünge verbunden, deren Vorzeichen mitunter sogar der mit steigendem Wassergehalt zunehmenden Abschirmtendenz widerspricht. In Tabelle 4 nehmen z. B. die  $\Delta\omega'$  entsprechend dieser Tendenz stetig von oben nach unten ab, mit Ausnahme von  $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

Tabelle 4. Der allmähliche Abbau des Kationeneinflusses bei zunehmendem Gehalt an Kristallwasser.

Nitrate: $\text{MeNO}_3 + x\text{H}_2\text{O}$													
Al		Sr		Ca		Cd		Li		Mg		Zn	
$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$
0	6	0	6	0	22	0		0	38	0	58	0	—34
1	5	4	10	4	4	4		$\frac{1}{2}$	20	2	16	6	3
9	8							3	13	6	15		

Sulfate: $\text{MeSO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$																	
Na		Li		Ca		Cd		Mg		Zn		MgK <sub>2</sub>		ZnNa <sub>2</sub>		ZnK <sub>2</sub>	
$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$	$x$	$\Delta'$
0	19	0	37	0	39	0	46	0	50	0	68	0	19	0	43	0	15
7	15	1	31	$\frac{1}{2}$	34	1	26	1	61	1	44	6	8	4	12	6	9
10	9			2	28	$\frac{8}{3}$	28	2	68	6	9						
								4	24	7	9						
								5	27								
								6	8								
								7	7								

### Zusammenfassung.

Es werden die Ramanspektren von 137 verschiedenen Salzpulvern mitgeteilt. Der Einfluß von edelgasähnlichen Kationen auf die totalsymmetrische Schwingung komplexer Anionen mit Zentralatom ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{N}_3^-$ ) erweist sich als besonders regelmäßig und gut beobachtbar. Er besteht in einer Frequenzverschiebung  $\Delta\omega$ , die ungefähr linear mit abnehmendem Kationenradius zunimmt und bis zu  $60\text{ cm}^{-1}$  beträgt.  $\Delta\omega$  ist nahezu unabhängig von der Frequenz der Anionen, dagegen mit wenigen Ausnahmen ungefähr proportional der Wertigkeit der Kationen; es verschwindet bei Kationen mit einem Radius von zirka  $1,5\text{ \AA}$  und ist bei Salzen von Cäsium und von 18er-Ionen oft negativ. Das Kristallwasser schirmt den Kationeneinfluß ab, und zwar im allgemeinen um so stärker, je mehr Kristallwasser das Salz enthält.