

Der Kationeneinfluß auf das Schwingungsspektrum komplexer Anionen in wasserfreien kristallisierten Salzen.

Von
O. Theimer.

298. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Juli 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

I. Einleitung.

Die Eigenschwingungen komplexer Anionen in kristallisierten Salzen werden durch die umgebenden Kationen in regelmäßiger Weise beeinflußt. Diese Tatsache ist schon seit längerer Zeit bekannt und hat mehrfach Anlaß zu experimentellen Untersuchungen¹ und theoretischen Deutungen² gegeben. Da die Meßergebnisse verschiedener Autoren nicht genügend genau übereinstimmen, um aus ihnen einen mitunter nur schwachen Kationeneinfluß verläßlich abzuleiten, wurde das Gebiet der Salzspektren im Laufe der letzten Jahre im physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz ausführlich bearbeitet³. Dabei konnte ein umfangreiches und einheitliches experimentelles Material gewonnen werden, das in Verbindung mit den Ergebnissen anderer Autoren eine einigermaßen ausreichende Grundlage für die theoretische Deutung der beobachteten Effekte darstellt.

¹ *H. Nisi*, Jap. J. Physics **5**, 119 (1929); **6**, 1 (1930); **7**, 1 (1931). — *P. Krishnamurti*, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **5**, 1, 183, 633 (1930). — *W. Gerlach*, Ann. Physik **5**, 196 (1930). — *V. N. Thatte* und *A. N. Ganesan*, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **8**, 341 (1934). — *Th. G. Kujumzetis*, Z. Physik **109**, 586 (1938). — *R. Heerdt* und *J. Goubeau*, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 309 (1948).

² *K. W. F. Kohtrausch*, Vortrag, gehalten auf der Tagung der Molekülspektroskopiker. Konstanz 1947. — *R. Heerdt* und *J. Goubeau*, Z. anorg. allg. Chem. **255**, 309 (1948). — *K. Schäfer*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **52**, 98 (1948).

Die Resultate dieser experimentellen Untersuchungen wurden schon in früheren Arbeiten³ mitgeteilt. Hier seien sie nur mehr kurz zusammengefaßt, soweit es für das Verständnis der kommenden Ausführungen notwendig ist.

Der erste eingehendere Versuch, den beobachteten Kationeneinfluß modellmäßig zu erklären, stammt von *K. W. F. Kohlrusch*². Er begnügt sich im wesentlichen mit einer qualitativen Deutung und läßt einem quantitativen Ausbau der Theorie Raum. Einen weiteren Erklärungsversuch unternahm *Klaus Schäfer*². Er erzielt mit Hilfe eines Ansatzes, dessen Unzulänglichkeit in der vorliegenden Arbeit erwiesen wird, eine geradezu verblüffende numerische Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, die wohl als Zufall gewertet werden muß.

Unter diesen Umständen schien es mir gerechtfertigt, eine neue, möglichst umfassende und quantitative Theorie der Erscheinungen aufzustellen, die über den Rahmen der bisherigen Deutungsversuche hinausgeht. Diese Theorie stützt sich soweit wie möglich auf bewährte klassische Molekül- und Kristallmodelle. Nur dort, wo diese Modelle sichtlich nicht mehr ausreichen, z. B. beim Lockerungseffekt (III, 3), werden sie nach einer bisher nicht gebräuchlichen Methode quantenmechanisch ergänzt.

Die numerische Abschätzung der verschiedenen frequenzverschiebenden Einflüsse ist auf Grund der entwickelten Theorie zwar möglich, aber beim derzeitigen Stand unseres Wissens nicht genau genug durchführbar, um eine vollständige Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment erwarten zu können. Die unvermeidlichen Fehler bei der numerischen Ermittlung der für den Kationeneinfluß maßgebenden Faktoren sind in ihren spektroskopischen Auswirkungen von der gleichen Größenordnung wie die zu erklärenden Effekte selbst. Ich werde mich daher von vornherein damit begnügen zu zeigen, daß die Theorie die beobachteten Erscheinungen sowohl qualitativ als auch größenordnungsmäßig recht gut wiedergibt, ohne den an sich möglichen Versuch zu machen, eine genaue numerische Übereinstimmung zwischen theoretisch abgeleiteten und experimentell bestimmten Werten durch „Hinfrisieren“ der mit einer gewissen Unsicherheit behafteten Ausgangsdaten zu erzwingen. Das Ziel dieser Arbeit ist in erster Linie, nicht die genaue Reproduktion der experimentellen Werte auf theoretischem Wege, sondern der Versuch, unter Führung des spektroskopischen Experiments möglichst alle mit den heutigen Modellvorstellungen verträglichen Mechanismen eines Kationeneinflusses auf das Anionenspektrum zu finden und quantitativ zu untersuchen. Die mehr oder weniger gute

³ *L. Kahovec* und *K. W. F. Kohlrusch*, Mh. Chem. 77, 180 (1946). — *O. Theimer*, Mh. Chem. 81, 301 (1950). — *R. und O. Theimer*, Mh. Chem. 81, 313 (1950).

zahlenmäßige Übereinstimmung mit dem Experiment hat dabei nur insofern Bedeutung, als sie die entwickelten Vorstellungen bestätigt und über den Rang einer bloßen Spekulation hinaushebt.

II. Überblick über die experimentell ermittelten charakteristischen Merkmale des Kationeneinflusses.

1. Am deutlichsten tritt ein regelmäßiger Kationeneinfluß bei solchen kristallisierten Salzen in Erscheinung, die aus edelgasähnlichen Kationen und komplexen Anionen mit Zentralatom gebildet sind (Alkali- und Erdalkalinirate, -karbonate, -chlorate, -sulfate und -acide). Die Frequenz der totalsymmetrischen Valenzschwingung ω_T der Anionen nimmt in diesen Fällen mit abnehmendem Kationenradius um Beträge bis zu 60 cm^{-1} zu. Die charakteristische Frequenzverschiebung $\Delta\omega_T$ wird von der Frequenz *verdünnter* Salzlösungen aus gemessen, da diese unabhängig vom Kation ist und vielleicht als die Frequenz des freien „gasförmigen“ Anions, zumindest aber als vernünftiger Bezugspunkt gewertet werden kann. $\Delta\omega_T$ ist nahezu unabhängig von der Wertigkeit der Anionen und mit wenigen Ausnahmen (NaNO_3 , Na_2CO_3 , CaCO_3 !) direkt proportional der Wertigkeit der Kationen. Es verschwindet im Mittel bei Kationen mit einem Radius von zirka $1,5 \text{ \AA}$.

2. Auch die übrigen, nicht totalsymmetrischen Schwingungen der unter 1 behandelten Salze werden in ähnlicher Weise beeinflusst; das heißt die Frequenzen wachsen im allgemeinen mit abnehmendem Kationenradius um Beträge der gleichen Größenordnung wie bei ω_T . Die entarteten Schwingungen spalten manchmal in ihre Komponenten auf.

3. In vielen Fällen bilden die 18er-Ionen (manchmal auch Al^{+++} und Mg^{++}) eine Ausnahme von der bisher besprochenen Regel, dergestalt, daß die Anionenfrequenzen in Salzen dieser Kationen meistens bedeutend tiefer (oft unter dem Wert verdünnter Lösungen) liegen, als man auf Grund von Ionenradius und Ladung erwarten sollte.

Der Kationeneinfluß auf die *Intensität* des Ramanspektrums von Kristallpulvern wurde schon in einer früheren Arbeit⁴ ausführlich behandelt und wird hier nicht mehr zur Diskussion gestellt.

III. Modellmäßige Deutung des Kationeneinflusses.

Der eben beschriebene Kationeneinfluß kann am einfachsten verstanden werden, wenn man die an sich einheitliche Erscheinung formal als das Ergebnis des Zusammenwirkens verschiedener Effekte auffaßt. Als solche kommen vor allem in Frage:

⁴ O. Theimer, Proc. Indian Acad. Sci. 28, 506 (1948).

1. Winkeldeformation.

Unter dem Einfluß der zwischen Kation und Anion wirkenden elektrostatischen Kräfte kann es zu einer Deformation des Anionengerüsts kommen, die besonders dann, wenn es sich um Winkelveränderungen handelt, die Frequenz der Normalschwingungen unter Umständen ziemlich stark beeinflußt, auch wenn eine Änderung der Federkräfte im Anion nicht damit verbunden ist oder zunächst vernachlässigt wird. Im folgenden Kapitel wird gezeigt, daß Winkeldeformation für den Kationeneinfluß auf ω_T nur von sehr geringer Bedeutung ist.

2. Kopplungsverstimmung.

Wenn das Anion unter Ausbildung größerer schwingungsfähiger Gebilde an andere Massen gebunden ist, dann resultiert eine Kopplungsverstimmung der Anionenfrequenzen, ebenfalls ohne Änderung der Federkräfte des Anions.

3. Federverstimmung.

Die zwischen Kation und Anion herrschenden Kräfte können Deformationen des Anionengerüsts und der Anionenhülle bewirken, die zu einer unmittelbaren Veränderung der Federkräfte im Anion und damit zu Frequenzänderungen führen, die unabhängig sind von den unter 1 und 2 angegebenen Mechanismen.

1. Winkeldeformation.

Will man den Anteil der Winkeldeformation an dem hier diskutierten Kationeneinfluß untersuchen, dann muß man vor allem zwei Fragen beantworten:

- a) Liegen überhaupt Winkeldeformationen vor und wie groß sind sie?
- b) Welchen Einfluß hat eine bestimmte Winkeldeformation auf die Frequenzen eines bestimmten Anions?

Frage a läßt sich im Prinzip mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse beantworten. Es ist aber nicht leicht zu erkennen, wie groß die mit dieser Methode im Einzelfall tatsächlich erreichte (nicht im Prinzip erreichbare!) Genauigkeit ist. Da von den Röntgenographen in vielen Fällen kleine Deformationen des Anions im Kristall festgestellt wurden und da auch dann, wenn solche Deformationen nicht ausdrücklich angegeben wurde, eine mehr oder weniger bewußte Vernachlässigung vorliegen kann, werden ich entsprechend der Frage b untersuchen, wie sich eine mögliche Winkeldeformation — es kann sich nur um wenige Grade handeln — auf die Frequenzen auswirkt. Die Wirkung einer solchen Winkeländerung läßt sich in einfachen Fällen mit Hilfe der von den Molekülspektroskopikern oft gebrauchten Frequenzformeln⁵ abschätzen. Ich habe den wichtigen Fall des zentral-symmetrischen, ebenen Sternes mit vier Massen (CO_3^{--} , NO_3^- , ClO_3^-) und

⁵ K. W. F. Kohlrusch, Der *Smekal-Raman*-Effekt. Ergänzungsband. 1931 bis 1937.

den des symmetrischen, linearen Dreimassensystems ($N=N=N$) durchgerechnet. Die Ergebnisse für ein Sternmodell, das ungefähr die Frequenzen des Nitrations besitzt, sind in Abb. 1 angegeben.

Man erkennt, daß durch eine Variation von α die totalsymmetrische Schwingung ω_T nicht verändert wird. Die Verstimmung der übrigen Schwingungen ist dem Betrag nach groß genug, um die Winkeldeformation mit in den Kreis der möglichen Ursachen aufzunehmen, die für den beobachteten Kationeneinfluß in Frage kommen. Ob die Winkeldeformation im Einzelfall

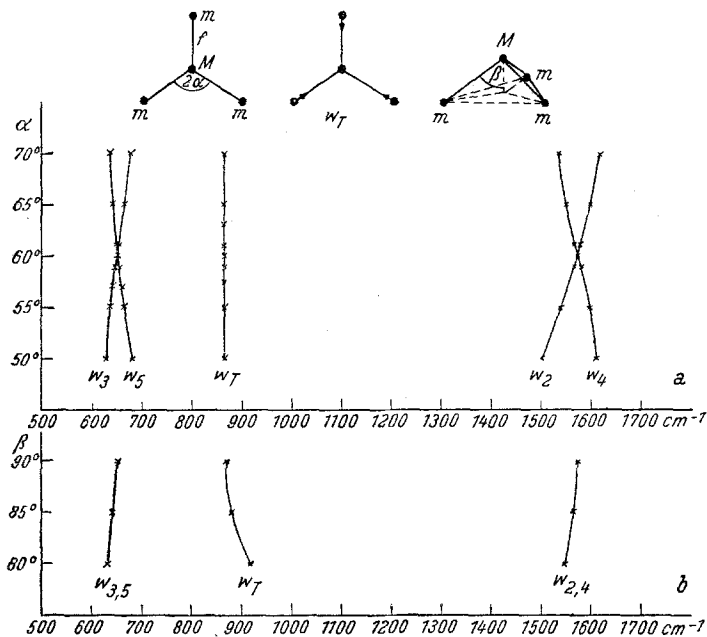


Abb. 1. Die Frequenzen des Sternmodells in Abhängigkeit von a) dem Innenwinkel α , b) dem Pyramidenwinkel β .

tatsächlich wirksam ist, läßt sich prinzipiell dadurch entscheiden, daß dann die entarteten Schwingungen aufspalten müssen, wobei im Gegensatz zur Kopplungs- und Federverstimmung die Frequenz der einen Schwingung zu- und die der anderen abnimmt (siehe Abb. 1a).

Eine geringe Änderung des Winkels β bewirkt eine Erhöhung von ω_T um Beträge, die wesentlich kleiner sind als die im Kristall beobachteten. (Einer Änderung von β um 5° entspricht z. B. ein $\Delta\omega_T$ von 11 cm^{-1} .)

Man sieht daraus, daß der Kationeneinfluß auf die totalsymmetrische Schwingung ω_T des Sternmodells durch Winkeldeformation allein nicht erklärt werden kann. Dies schließt eine Winkeldeformation natürlich nicht aus. Die zu den übrigen Schwingungen gehörenden Linien und Frequenzverschiebungen sind fast immer derart schlecht zu beobachten, daß es sich nicht lohnt zu untersuchen, wie weit die Winkeldeformation an den beobachteten Effekten ursächlich beteiligt ist, obwohl dies im Prinzip möglich wäre.

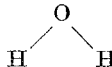
Das gleiche folgt aus der Modellrechnung für das Acidion und darf aus Symmetriegründen auch vom Sulfation erwartet werden.

Damit ist die Bedeutung der Winkeldeformation für unser Problem klargestellt. Sie spielt als Ursache für den experimentell gut faßbaren und daher vor allem interessierenden Kationeneinfluß auf die totalsymmetrische Schwingung der untersuchten Anionen keine oder höchstens eine sehr geringfügige Rolle.

2. Kopplungsverstimmung.

A. Allgemeine, modellmäßige Behandlung der Kopplungsverstimmung.

Ein System elastisch gebundener Massenpunkte kann man sich immer aus zwei oder mehreren Teilsystemen zusammengesetzt denken, die durch einzelne Massenpunkte des Systems aneinandergesetzt sind;

 ist z. B. ein System von zwei durch das O-Atom gekoppelten OH-Gruppen. Zwischen den Eigenfrequenzen $n_{0,i}$ der ursprünglich unabhängigen Teilsysteme und den durch die Kopplung verstimmteten Eigenfrequenzen n_i des Gesamtsystems bestehen bestimmte Beziehungen, die sich durch eine von *Mecke*⁶ angegebene Näherungsformel darstellen lassen:

$$n_i^2 = n_{0,i}^2 \left[1 + \sum_k' \frac{\mu_i \mu_k n_{0,k}^2 \cos^2 \alpha_{ik}}{m_{ik}^2 (n_{0,i}^2 - n_{0,k}^2)} \right] \quad (1)$$

μ_i und μ_k sind die reduzierten Massen, die zu der i -ten und k -ten Normalschwingung der unabhängigen Teilsysteme gehören. m_{ik} ist die Masse, durch die jene beiden Teilsysteme aneinander gekoppelt sind, α_{ik} ist der Winkel zwischen den beiden Schwingungsrichtungen der Masse m_{ik} bei der i -ten bzw. k -ten Normalschwingung der entsprechenden Teilsysteme.

Der Summenausdruck in der eckigen Klammer stellt jene Kopplungsverstimmung quantitativ dar, die zur Aufklärung des Kationeneinflusses näher untersucht werden soll. Dies ist folgendermaßen zu verstehen:

Die Eigenschwingungen eines Kristalls, die in optischen Effekten 1. Ordnung aktiv sein können, lassen sich bekanntlich formal als die Eigenschwingungen eines endlichen Moleküls auffassen, das den gleichen Bau hat wie die Elementarzelle des betreffenden Kristalls (die Rotationen dieses „Hilfsmoleküls“ führen zu Kippschwingungen der ganzen Elementarzellen gegeneinander). Enthält die Elementarzelle unter anderem eine in sich abgeschlossene Atomgruppe, z. B. ein komplexes Anion, dann ist es naheliegend, die Zelle aus mehreren Teilsystemen aufzubauen, von denen eines das komplexe Anion ist. Als restliche Teilsysteme wählt man bei Salzen zweckmäßigerweise zweiatomige Gruppen, bestehend aus je einem Kation und einem benachbarten Anionsauerstoff, die durch dieses Sauerstoffatom an das Anion gekoppelt sind. Gelingt es nun

⁶ R. Mecke, Z. Physik 104, 291 (1937).

auf irgendeine Weise die Eigenfrequenz dieser zweiatomigen Gruppen abzuschätzen, dann kann bei bekannter Kristallstruktur, das heißt bei bekannten α_{ik} die Änderung der Anionenfrequenzen im Kristall mit Meckes Formel näherungsweise ermittelt werden.

Grundsätzlich ist es möglich, die Eigenschaften der zweiatomigen Teilsysteme aus den Frequenzen der Gitterschwingungen des betreffenden Salzes experimentell zu bestimmen. Ich werde diesen Weg auch bei einem konkreten Beispiel einschlagen, um halbwegs verlässliche numerische Ergebnisse zu erhalten.

Vorerst werde ich jedoch versuchen, die fraglichen Eigenschaften an Hand des Modells der Abb. 2 abzuleiten, da dies ein besseres Verständnis der dynamischen Verhältnisse im Salzkristall ermöglicht.

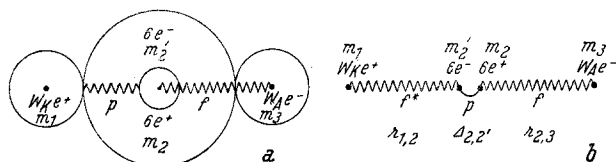


Abb. 2. a) Einfachstes Modell der Elementarzelle eines Salzes mit komplexem Anion.
b) Schematische Anordnung der Massen- und Ladungsschwerpunkte sowie der Federkräfte im Modell a).

Das Modell besteht aus drei Atomen bzw. Ionen (z. B. Me^+ , O und N). Zwei davon (O und N) sind durch kovalente Elektronenbindung aneinander gebunden, die in dynamischer Hinsicht bekanntlich wie eine elastische Feder f behandelt werden darf. N (m_3) habe die Ladung $w_A e$ (w_A ist die Wertigkeit des Anions, e = elektrisches Elementarquantum). Der Sauerstoff (m_2) bestehe aus einem sechsfach positiv geladenen Atomrumpf und einer sechsfach negativ geladenen, polarisierbaren Elektronenhülle der Masse $m_2' = 0$, die im Zentrum der Sauerstoffhülle lokalisiert gedacht werden kann (Abb. 2b). Die Polarisierbarkeit des O-Atoms wird in unserem Modell dadurch realisiert, daß Hülle und Atomrumpf durch eine elastische Feder p aneinander gebunden sind. Das entspricht genau jenem Atommodell, das auch in vielen anderen Fällen, z. B. bei der Dispersionstheorie, mit großem Erfolg angewendet wurde.

An diese homöopolar gebundene Gruppe (O—N) ist Me^+ (m_1) mit der Ladung $w_K e$ (w_K = Wertigkeit des Kations) so angelagert, daß die elektrostatische Anziehung zwischen Me^+ und N^- im Gleichgewicht steht mit der Abstoßungskraft zwischen den Elektronenhüllen von Me^+ und der Gruppe (O—N).

Man erkennt ohne weiteres, daß man aus den Teilsystemen m_2 — m_3 und m_1 — m_2 leicht die Elementarzellen aller hier diskutierten Salze zusammensetzen kann, wenn man den Winkel zwischen den Achsen der Teilsysteme entsprechend wählt (also nicht nur 180° wie in Abb. 2) und den Massen die richtigen Namen gibt (m_1 steht für sämtliche Alkali- und Erdalkaliumionen, m_2 für O und N, m_3 für N, C, Cl, S). Erst nach der Zusammensetzung zu einer Elementarzelle wird auch die Wahl der Ladung von m_2 und m_3 verständlich, die sichtlich nicht mit der Ladungsverteilung in einem komplexen

Anion, z. B. NO_3^- übereinstimmt, in dem der Stickstoff positiven und die O-Atome negativen Ladungsüberschuß zeigen. Um die Wechselwirkung zwischen einem Kation und Anion zu beschreiben, dürfte es jedoch trotz fehlender Kugelsymmetrie die beste *Näherung* sein, die gesamte Anionenladung im Zentralatom (hier N) konzentriert zu denken. Diese Näherungsannahme ist zweifellos einer der schwächsten Punkte des Modells. Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Kation und komplexem Anion gehört eben zu jenen in der Einleitung erwähnten Faktoren, deren ungenaue Kenntnis eine genaue numerische Auswertung der Modellvorstellungen verhindert. Im komplexen Anion braucht auch die Polarisierbarkeit des Zentralatoms nicht berücksichtigt zu werden, da sich das Feld der umgebenden Kationen an der Stelle des Zentralatoms aus Symmetriegründen meist vollständig, immer aber nahezu vollkommen aufhebt. Aus diesem Grunde wurde in dem einfachen Dreimassenmodell der Abb. 2, das ich der folgenden Rechnung zugrunde legen will, nur m_2 polarisierbar gewählt.

Zur Aufstellung der Bewegungsgleichungen dieses Modells führe ich als Bezeichnungen ein: Die Verrückungen x_i der einzelnen Massenpunkte aus der Gleichgewichtslage, die Atomabstände r_{ik} , die Verschiebung $\Delta_{2,2'}$ des negativen gegen den positiven Ladungsschwerpunkt von m_2 und die Verkürzung $\Delta_{2,3}$ der Feder f , die dadurch entsteht, daß m_2 wegen der elektrostatischen Anziehung zwischen m_1 und m_3 unter Zusammendrückung von f an m_3 gepreßt wird.

Das Potential dieses Dreimassenmodells setzt sich zusammen aus dem Potential der Feder f , dem Abstoßungspotential zwischen m_1 und m_2 und dem elektrostatischen Potential zwischen den geladenen Massenpunkten. Setzt man für das Abstoßungspotential in bekannter Weise den Ausdruck $\delta/r_{1,2}^\alpha$, dann wird (siehe Abb. 2b):

$$U = (x_3 - x_2 - \Delta_{2,3})^2 \frac{f}{2} + \frac{\delta}{(r_{1,2} + x_2' - x_1)^\alpha} + \frac{6 e^2 W_K}{r_{1,2} + x_2 - x_1} - \frac{6 e^2 W_K}{r_{1,2} + x_2' - x_1} - \frac{e^2 W_K W_A}{r_{1,3} + x_3 - x_1} + (x_2 - x_2' + \Delta_{2,2'})^2 \frac{p}{2}. \quad (2)$$

Im Ansatz (2) für das Potential ist nur die polarisierende Wirkung des Kations auf das O-Atom berücksichtigt, obwohl in unserem schematisierten Modell auch N^- (m_3) polarisierend wirken sollte. Die Ladung von m_3 ist aber, wie schon gesagt, nur ein Kunstgriff, um die Wirkung des Anions nach außen darzustellen. Die Wechselwirkung zwischen O und N geht mit der Federkraft f als Anfangsbedingung in unsere Rechnung ein. Gesucht sind dagegen nur die Veränderungen, die durch Anlagerung des Kations entstehen.

Die partiellen Ableitungen $\partial U / \partial x_i$ lassen sich leicht in die bequeme, unten angegebene Form bringen, wenn man von der Näherung

$$1 / \left(1 + \frac{x_i - x_k}{r_{ik}} \right) = 1 - \frac{x_i - x_k}{r_{ik}} \text{ Gebrauch macht.}$$

Man erhält dann:

$$\frac{\partial U}{\partial x_1} = \frac{\alpha \delta}{r_{1,2}^{\alpha+1}} \left[1 - \frac{(\alpha+1)(x_2' - x_1)}{r_{1,2}} \right] + \frac{6 e^2 W_K}{r_{1,2}^2} \left[1 - \frac{2(x_2 - x_1)}{r_{1,2}} \right] - \frac{6 e^2 W_K}{r_{1,2}^2} \left[1 - \frac{2(x_2' - x_1)}{r_{1,2}} \right] - \frac{e^2 W_K W_A}{r_{1,3}^2} \left[1 - \frac{2(x_3 - x_1)}{r_{1,2}} \right],$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial x_2'} &= -\frac{\alpha \delta}{r_{1,2}^{\alpha+1}} \left[1 - \frac{(\alpha+1)(x_2' - x_1)}{r_{1,2}} \right] + \\ &+ \frac{6 e^2 W_K}{r_{1,2}^2} \left[1 - \frac{2(x_2' - x_1)}{r_{1,2}} \right] - (x_2 - x_2') p - \Delta_{2,2'} p, \\ \frac{\partial U}{\partial x_2} &= -(x_3 - x_2) f - \frac{6 e^2 W_K}{r_{1,2}^2} \left[1 - \frac{2(x_2 - x_1)}{r_{1,2}} \right] + \\ &+ (x_2 - x_2') p + \Delta_{2,2'} p + \Delta_{2,3} f, \\ \frac{\partial U}{\partial x_3} &= (x_3 - x_2) f + \frac{e^2 W_K W_A}{r_{1,3}^2} \left[1 - \frac{2(x_3 - x_1)}{r_{1,3}} \right] - \Delta_{2,3} f. \end{aligned} \quad (3)$$

Mit

$$\begin{aligned} \frac{\alpha \delta}{r_{1,2}^{\alpha+1}} &= A; \quad \frac{(\alpha+1) \alpha \delta}{r_{1,2}^{\alpha+2}} = B; \quad \frac{2 e^2 W_K W_A}{r_{1,3}^2} = C; \quad \frac{12 e^2 W_K}{r_{1,3}^3} = D; \\ \frac{e^2 W_K W_A}{r_{1,3}^2} &= E; \quad \frac{6 e^2 W_K}{r_{1,2}^2} = F; \quad \Delta_{2,3} f = G; \quad \Delta_{2,2'} p = H \end{aligned}$$

und dem Lösungsansatz $x_i = x_{0,i} \cos \omega t$ lauten die Bewegungsgleichungen:

$$\begin{aligned} -m_1 x_{0,1} \omega^2 &= B(x_{0,2}' - x_{0,1}) + D(x_{0,2} - x_{0,2}') - C(x_{0,3} - x_{0,1}) - \\ &- A + E, \\ -m_2' x_{0,2}' \omega^2 &= 0 = -B(x_{0,2}' - x_{0,1}) + D(x_{0,2}' - x_{0,1}) + \\ &+ p(x_{0,2} - x_{0,2}') + A - F + H, \\ -m_2 x_{0,2} \omega^2 &= f(x_{0,3} - x_{0,2}) - D(x_{0,2} - x_{0,1}) - p(x_{0,2} - x_{0,2}') + \\ &+ F - H, \\ -m_3 x_{0,3} \omega^2 &= -f(x_{0,3} - x_{0,2}) + C(x_{0,3} - x_{0,1}) - E + G. \end{aligned} \quad (4)$$

Aus der Gleichgewichtsbedingung: $x_i = 0$, $\partial U / \partial x_i = 0$ folgt:

$$A - E = 0, \quad A + H - F = 0, \quad F - H = 0, \quad E - G = 0. \quad (5)$$

Damit wird aus (4) nach Elimination von $x_{0,2}'$ und Einführung der Relativkoordinate $(x_{0,2} - x_{0,1})$ sowie der Federkraft

$$f^* \equiv \frac{B p + B D - D^2}{D - B + p}. \quad (6)$$

$$\begin{aligned} -m_1 x_{0,1} \omega^2 &= f^*(x_{0,2} - x_{0,1}) - C(x_{0,3} - x_{0,1}), \\ -m_2 x_{0,2} \omega^2 &= -f^*(x_{0,2} - x_{0,1}) + f(x_{0,3} - x_{0,2}), \\ -m_3 x_{0,3} \omega^2 &= -f(x_{0,3} - x_{0,2}) + C(x_{0,3} - x_{0,1}). \end{aligned} \quad (7)$$

Das sind die Bewegungsgleichungen eines linearen Dreimassensystems mit den Federkräften f und f^* und der „Kantenkraft“ C , deren weitere Lösung bekannt und im Rahmen dieser Arbeit uninteressant ist.

Das vorderhand wichtigste Ergebnis der Rechnung ist die Feststellung, daß man dem Teilsystem $m_1 - m_2$ eine Federkraft f^* zuordnen kann, deren Größe sich mit Hilfe von (6) numerisch abschätzen läßt und so die modellmäßige Bestimmung der Kopplungsverstimmung nach Formel (1) gestattet.

B. Numerische Abschätzung von f^ und dem durch f^* bedingten Kationeneinfluß.*

a) Bestimmung von f^ nach Formel (6).*

f^* ist nach (6) eine Funktion von B , p und D , die einzeln numerisch bestimmt werden müssen. Ich wähle dazu im Modell (Abb. 2) für die Atomabstände $r_{1,2}$ und $r_{2,3}$ jene Werte, die im Natriumnitrat (Kaliumnitrat) auftreten. Also für $r_{1,2} = 2,47 \text{ \AA}$ ($2,82 \text{ \AA}$), für $r_{2,3} = 1,22 \text{ \AA}$ und für $r_{1,3} = r_{1,2} + r_{2,3} = 3,69 \text{ \AA}$ ($4,04 \text{ \AA}$).

α) Bestimmung von B .

$$B = \frac{(\alpha + 1) \alpha \delta}{r_{1,2}^{\alpha + 2}}.$$

Setzt man wie üblich $\alpha = 8$, dann ist δ die einzige noch unbekannte Größe. Sie kann aus der Gleichgewichtsbedingung (5) $A - E = 0$ bestimmt werden:

$$\frac{\alpha \delta}{r_{1,2}^{\alpha + 1}} = \frac{e^2 W_K W_A}{r_{1,3}^3} \rightarrow \delta = \frac{e^2 W_K W_A r_{1,2}^{\alpha + 1}}{\alpha r_{1,3}^3},$$

$$B = \frac{(\alpha + 1) e^2 W_K W_A}{r_{1,2} r_{1,3}^2} = 0,62 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm} \quad (0,45 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}).$$

Dies ist ein bei vorgegebenem α unterer Grenzwert, da im Kristall E wegen der großen Reichweite der elektrostatischen Kräfte mit einem *Madelung*-schen Faktor multipliziert werden muß, dessen Größe bei Salzen komplexer Anionen schwer abzuschätzen ist (er liegt ungefähr zwischen 1 und 2).

β) Bestimmung von p .

Entsprechend dem Modell des elastisch gebundenen Elektrons bestimmt man p aus der Polarisierbarkeit $\bar{\alpha}$ nach der Formel: $p = q^2/\bar{\alpha}$; $q =$ Ladung des Atomrumpfes bzw. der Hülle. Die Polarisierbarkeit des Sauerstoffes im Anion ist nicht genau bekannt, doch kann man sie nach einer bekannten Faustregel ungefähr gleich der 3. Potenz des Radius setzen, der wiederum nur näherungsweise $1,5 \text{ \AA}$ beträgt. p läßt sich also nur sehr ungenau bestimmen, doch macht das nicht viel aus, da es in Formel (6) im Zähler und im Nenner vorkommt und das Endergebnis für f^* nicht stark beeinflusst wird, wenn p einen großen Wert annimmt. Dies erkennt man am besten für $p = \infty$ (starres Atom); f^* wird dann identisch B .

Mit $q = 6 e$ wird

$$p = \frac{36 e^2}{(1,5)^3 \cdot 10^{-24}} = 24,4 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}.$$

p ist wesentlich größer als alle übrigen Federkräfte, das heißt das O-Atom ist praktisch starr.

γ) Bestimmung von D .

$$D = \frac{12 e^2 W_K}{r_{1,2}^3} = 1,81 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm} \quad (1,22 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}).$$

Mit den eben berechneten Werten für B , p und D wird $f^* \simeq 0,50 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ für NaNO_3 und $0,40 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ für KNO_3 .

Wegen des großen Wertes von p hat f^* nahezu den gleichen Wert wie B . Das bedeutet, daß f^* praktisch nur vom Abstößungspotential abhängt. Dieser von *K. Schäfer*² ohne weiteres vorausgesetzte Sachverhalt ist nicht selbstverständlich und kann nur aus der numerischen Rechnung abgelesen werden.

b) Bestimmung von f^* aus den Frequenzen der Gitterschwingungen des Natriumnitrats.

Die Elementarzelle des Natriumnitrates ist in Abb. 3a zu sehen. Ich habe, abweichend von den üblichen Darstellungen, auch drei außerhalb der Elementarzelle liegende Na-Atome mitgezeichnet, deren Lage im Raum durch die strichlierten Linien parallel zu den Zellenkanten kenntlich gemacht

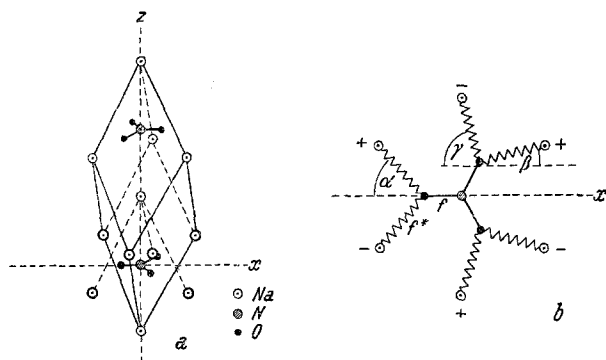


Abb. 3. a) Die Elementarzelle des NaNO₃. b) Die 6 nächsten Nachbarn des Nitrations.

ist. Sie bilden zusammen mit den drei stark gezeichneten Na-Atomen der Zelle die nächsten Nachbarn eines Nitrations. Die Verhältnisse können in Abb. 3b besonders leicht überblickt werden, in der die nächsten Nachbarn auf die Ebene des Nitrations projiziert sind (\pm gibt die Lage 1,4 Å über bzw. unter der Ebene des Nitrations an)⁷.

Mit den Atomabständen N—O = 1,22 Å, N—Na = 3,26 Å und O—Na = 2,47 Å werden die Winkel α , β und γ zwischen O—Na und x-Achse: $\alpha = 58^\circ$, $\beta = 39^\circ$, $\gamma = 76^\circ$.

Die stärkste Gitterlinie des NaNO₃ liegt bei $\omega = 189 \text{ cm}^{-1}$. Sie gehört zu einer entarteten Schwingung. Eine ihrer möglichen Schwingungsformen ist eine Oszillation des starr gedachten Nitrations in der x-Richtung, die mit einer schwachen Kippschwingung um die x-Achse verbunden ist^{8, 9, 10}.

⁷ Die in Abb. 3 angegebene Struktur entspricht dem Minimum potentieller Energie. Tatsächlich führt das Nitrations bei Zimmertemperatur eine gehemmte Rotation um die z-Achse aus. Ich vernachlässige jedoch die dadurch bedingte Komplikation, da es sich ohnedies nur um eine Schätzung von f^* handelt.

⁸ *Jean-Paul Mathieu*, Spectres de Vibration et Symétrie des Molecules et Cristaux.

⁹ *C. J. Brester*, Kristallsymmetrie und Reststrahlen.

¹⁰ *A. Kastler*, Proc. Indian Acad. Sci., Raman Jubilee Volume 349 (1948).

Die Na-Atome bleiben in Ruhe. Ich vernachlässige die Kippschwingung um die x -Achse und erhalte auf diese Art einen oberen Grenzwert für f^* .

Die Frequenzformel für die vereinfachte Bewegung in der x -Richtung läßt sich leicht aufstellen, wenn man so wie in Abb. 3b angedeutet annimmt, daß die Na- und die O-Atome durch eine elastische *Zentralkraft* mit der früher eingeführten Federkonstanten f^* aneinandergebunden sind. Die Frequenzgleichung lautet dann:

$$\omega^2 = \frac{2 f^* (\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma)}{m} \quad (m = \text{Masse des Nitrations}).$$

Daraus errechnet sich für NaNO_3 der obere Grenzwert von f^* zu ungefähr $0,6 \cdot 10^5$ dyn/cm in guter Übereinstimmung mit dem modellmäßig abgeleiteten Wert.

c) *Ermittlung der Kopplungsverstimmung mit Hilfe des berechneten Wertes für f^* .*

In diesem Abschnitt soll überprüft werden, ob die Kopplungsverstimmung ausreicht, um den beobachteten Kationeneinfluß zu erklären. Die Prüfung kann man auf die Weise durchführen, daß man z. B. den Frequenzunterschied der totalsymmetrischen Valenzschwingungen von NaNO_3 und KNO_3 nach Formel (1) so berechnet, als wäre er nur durch die verschieden starke Kopplungsverstimmung bedingt, und dann den theoretischen mit dem beobachteten Wert vergleicht.

Ich führe die Rechnung so durch, als ob KNO_3 und NaNO_3 die gleiche Kristallstruktur hätten, das heißt so, als ob durch die verschiedenen Kationradien nur f^* , nicht aber die α_{ik} verändert würden. Diese bequeme Näherung ist deshalb erlaubt, weil die sechs nächsten Nachbarn in beiden Fällen so ähnlich um das Nitration gelagert sind, daß die Frequenzen des Anions durch die Strukturverschiedenheit praktisch nicht beeinflusst werden. Diese Behauptung stützt sich auf die nahezu gleichen Anionenfrequenzen von Calcit und Aragonit, die mit den hier behandelten Nitraten isomorph sind.

Bei der totalsymmetrischen Valenzschwingung des Natriumnitrats müssen die N- und Na-Atome aus Symmetriegründen in Ruhe bleiben⁹ und treten daher in den reduzierten Massen nicht auf. Formel (1) nimmt dann eine ganz einfache Gestalt an:

$$n^2 = n_0^2 \left(1 + \frac{2 f^* \cos^2 \alpha}{m n_0^2} \right) \quad (m = \text{Masse des Sauerstoffes}).$$

Daraus folgt

$$n - n_0 \equiv \Delta n \simeq \frac{f^* \cos^2 \alpha}{m n_0} \quad (8)$$

bzw.

$$\omega - \omega_0 \equiv \Delta \omega \simeq \frac{f^* \cos^2 \alpha \cdot 10^2}{m \omega_0 \cdot 5,863}. \quad (8a)$$

In (8a) ist ω in cm^{-1} und für m das Atomgewicht einzusetzen. Setzt man in (8a) für f^* :

$$f^*_{\text{Na}} \simeq 0,6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}, \quad f^*_{\text{K}} \simeq 0,3 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm},$$

dann entspricht dies dem größten Unterschied zwischen KNO_3 und NaNO_3 , den man vernünftigerweise erwarten kann.

Mit dem experimentellen Wert $\omega_{\text{K}} = 1050 \text{ cm}^{-1}$ wird:

$$\begin{aligned}\omega_0 &= \omega_{\text{K}} - \Delta\omega_{\text{K}} \simeq 1041 \text{ cm}^{-1}, \\ \omega_{\text{Na}} &= \omega_0 + \Delta\omega_{\text{Na}} \simeq 1059 \text{ cm}^{-1}, \\ \omega_{\text{Na}} - \omega_{\text{K}} &\simeq 9 \text{ cm}^{-1}.\end{aligned}$$

Der berechnete Frequenzunterschied von 9 cm^{-1} ist bedeutend kleiner als der beobachtete von 19 cm^{-1} und weist darauf hin, daß zumindest in unserem Modell die Kopplungsverstimmung allein nicht ausreicht, um den Kationeneinfluß zu erklären.

Bei 2,2-wertigen Salzen, z. B. Erdalkalicarbonaten, ist f^* modellmäßig ungefähr viermal so groß wie bei 1,1-wertigen (siehe S. 433 und 434). Aus den Gitterschwingungen folgt dagegen, daß f^* bei Calcit nur 1,8mal größer ist als beim isomorphen NaNO_3 . Man sieht schon daran, daß in Wirklichkeit nicht alles so einfach ist wie im Modell, und wenn man auch bei den 2,2-wertigen Salzen den Kationeneinfluß durch Kopplungsverstimmung allein ungefähr richtig beschreiben kann (mit den aus den Gitterschwingungen berechneten Werten werden die Frequenzdifferenzen noch immer zu klein), darf man doch nicht glauben, daß diese Erklärung ausreicht.

Dies wäre eine unerlaubte Verallgemeinerung. Sie wird meines Erachtens von *Klaus Schäfer* gemacht, der den Kationeneinfluß auf Alkalisulfate mit großem numerischen Erfolg nur aus dem Abstoßungspotential zwischen Kation und komplexem Anion ableitet und damit das Problem des Kationeneinflusses für gelöst hält. Abgesehen davon enthält seine Arbeit auch eine Unkorrektheit. Das Abstoßungspotential wird einfach aus Daten von Metalloxyden entnommen, obwohl es, wie schon früher betont, sehr zweifelhaft ist, ob sich ein komplexes Anion bezüglich des Abstoßungspotentials einem Kation gegenüber so verhält wie das zweiwertige Sauerstoffion eines Oxyds.

3. Federverstimmung.

A. Anharmonizitätseffekt¹¹.

Wie schon früher (S. 431) erwähnt, wird die „Feder“ f zwischen dem O- und N-Atom infolge der elektrostatischen Anziehung ungleicher Ionen zusammengedrückt. Die Federverkürzung $\Delta_{2,3}$ läßt sich aus der Gleichgewichtsbedingung (5) $E = G$ berechnen. Man findet ohne Berücksichtigung des *Madelung*schen Faktors als unteren Grenzwert für Natriumnitrat (Kaliumnitrat)

$$\Delta_{2,3} = \frac{2 e^2 W_{\text{K}} W_{\text{A}} \cos \alpha}{r_{1,3}^2 f} \simeq 0,019 \text{ \AA} \quad (0,014 \text{ \AA})$$

mit $f = 10 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$.

¹¹ Eine ähnliche Modellvorstellung wurde von *Kohlbrausch* unter dem Kennwort Kontrapolarisation zur Erklärung des Kationeneinflusses herangezogen.

Nimmt man an, daß die Feder f streng harmonisch ist, dann spielt obige Zusammendrückung gar keine Rolle, da in diesem Fall die elastischen Eigenschaften der Feder in jedem Dehnungszustand gleich sind. Ist aber die Feder nicht ideal elastisch, dann wird die Zusammendrückung eine Vergrößerung der Federkonstante f bewirken, die sich erfahrungsgemäß mit Hilfe der Morseschen Potentialfunktion berechnen läßt.

Diese Funktion lautet:

$$U = D [e^{-2a(r-r_0)} - 2e^{-a(r-r_0)}]$$

D = Dissoziationsenergie, r_0 = Länge der noch nicht zusammengedrückten Feder.

Daraus ergibt sich

$$f \equiv \frac{d^2 U}{dr^2} = 2 D a^2 e^{-a(r-r_0)} [2 e^{-a(r-r_0)} - 1],$$

$$\Delta'f \equiv f_r - f_0 = f_0 [e^{a\Delta_{2,3}} (2 e^{a\Delta_{2,3}} - 1) - 1].$$

Der Exponent hat positives Vorzeichen, da es sich um eine Verkürzung des Gleichgewichtsabstandes handelt.

Die Konstante a nimmt bei allen untersuchten Bindungen Werte zwischen $1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ und $3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ an¹². Als unteren Grenzwert für $\Delta'f$ erhält man mit $\Delta_{2,3} = 0,019 \text{ \AA}$ ($0,014 \text{ \AA}$) und $a = 1 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$: $\Delta'f \simeq 0,6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ ($0,4 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$). Als oberen Grenzwert mit $\Delta_{2,3} = 0,04 \text{ \AA}$ ($0,03 \text{ \AA}$) und $a = 3 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$: $\Delta'f = 4,2 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$ ($3 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}$).

Aus $\Delta'f$ läßt sich ω_T wie folgt berechnen: ω_T des Nitrations gehorcht der Frequenzformel

$$\omega_T = \sqrt{f/m} \quad (m = \text{Masse des O-Atoms}).$$

Daraus ergibt sich durch Differenzieren

$$\Delta\omega_T = \frac{\omega_T}{2} \cdot \frac{\Delta'f}{f}.$$

Mit $\omega_T = 1050 \text{ cm}^{-1}$ und obigen Werten für $\Delta'f$ erhält man als unteren Grenzwert für den Frequenzunterschied $\Delta\omega_T$ zwischen KNO_3 und NaNO_3 10 cm^{-1} und als oberen Grenzwert 60 cm^{-1} . Ein mittlerer Wert für die Federverstimmung zusammen mit der Kopplungsverstimmung reproduziert also den experimentellen Wert von 19 cm^{-1} am besten.

Für 2,2-wertige Salze liefert schon der untere Grenzwert der Federverstimmung zusammen mit der Kopplungsverstimmung zu hohe Werte für $\Delta\omega_T$. Dies führt in Verbindung mit anderen Argumenten zu der Annahme, daß das Kationenfeld auch einen die (N—O)-Bindung lockern den Effekt ausübt.

B. Der Lockerungseffekt.

Für die Wirksamkeit eines solchen Effektes sprechen mehrere Tatsachen.

¹² H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie.

a) Bei den unter II, 3 beschriebenen Fällen und in Lösungen sind die Frequenzen meist tiefer, als man auf Grund von Ionenradius und Ladung erwarten sollte. Oft liegen die Frequenzen sogar tiefer als in *verdünnten* Lösungen, so daß man unmittelbar, ohne Berücksichtigung irgendwelcher, vielleicht unbegründeter Erwartungen von einem frequenzerniedrigenden Kationeneinfluß sprechen kann. Da sich aber die gleichen Kationen einmal frequenzerhöhend und das andere Mal umgekehrt verhalten, ist es naheliegend, den Kationeneinfluß immer als das Resultat des Zusammenwirkens zweier entgegengesetzter Effekte aufzufassen, von denen jeweils einer mehr oder weniger stark überwiegt.

b) Entsprechend den Modellbetrachtungen der vorhergehenden Kapitel müßte auch noch bei Kaliumsalzen eine Frequenzerhöhung gegenüber der Frequenz ω_0 des freien „gasförmigen“ Anions zu beobachten sein, die ungefähr 2mal so groß sein sollte wie der Frequenzunterschied zwischen K- und Na-Salzen. Tatsächlich ist dagegen die Frequenz der Kaliumsalze fast immer der Frequenz in verdünnten Lösungen sehr ähnlich. Dieser Umstand ist wiederum am einfachsten durch das Zusammenspiel zweier entgegengesetzt wirkender frequenzverschiebender Effekte zu erklären, wenn man nicht die Annahme machen will, daß Wassermoleküle in der Umgebung des Anions genau so stark frequenzerhöhend wirken wie Kaliumionen.

c) Die frequenzerhöhende Wirkung ist bei mehrwertigen Ionen kleiner als erwartet und in einigen Fällen sogar unabhängig von der Wertigkeit der Ionen (NaNO_3 , CaCO_3), obwohl sie nach der modellmäßigen Theorie dem Produkt der Wertigkeiten von Anion und Kation ungefähr proportional sein sollte. Dieser Sachverhalt kann unter der Annahme eines die Bindung lockernden Effektes erklärt werden, der mit wachsender Feldstärke zwischen Kation und Anion zunimmt.

Die drei eben angeführten Tatsachen legen es nahe anzunehmen, daß sich der Kationeneinfluß nicht nur aus den schon besprochenen und modellmäßig gedeuteten frequenzerhöhenden Effekten zusammensetzt, sondern daß noch ein frequenzvertiefender Effekt dazukommt. Die quantitativen Auswirkungen dieses Effektes lassen sich nur schlecht aus dem experimentellen Befund ablesen, doch darf man, wie schon gesagt, annehmen, daß sie mit wachsender Feldstärke zwischen Anion und Kation immer mehr in den Vordergrund treten.

Die Beeinflussung der Bindungsfestigkeit durch ein elektrisches Feld kann genau so wie die homöopolare Bindung selbst nur wellenmechanisch quantitativ erfaßt werden. Eine exakte Behandlung dieses Problems ist viel zu kompliziert, um hier zur Durchführung zu gelangen. Es haben sich jedoch glücklicherweise auch in die angewandte Quantenmechanik einige Modellvorstellungen eingeschlichen, z. B. die der Fermistatistik gehorchende Ladungswolke, die es ermöglichen, das Auftreten des

Lockerungseffektes wenigstens qualitativ zu verstehen und auch versuchsweise seine Größenordnung abzuschätzen.

Ein charakteristisches Merkmal der chemischen Bindung ist die „Potentialmulde“, die durch das Zusammenwirken von anziehenden und abstoßenden Kräften zustande kommt. Dies wird in dem analytischen Ausdruck für die Potentialfunktion von *Morse* deutlich sichtbar, der aus der Summe von zwei e -Potenzen mit verschiedenem Exponenten (Anharmonizität) besteht und von denen die positive dem Abstoßungs- und die negative dem Anziehungspotential entspricht. Man kann diesem Sachverhalt ein einfaches, den quantenmechanischen Begriffen angepaßtes Modell zugrunde legen, das ungefähr dem „kombinierten Näherungsverfahren“¹² der statistischen Theorie des Atoms entspricht. Dabei wird das Atom in Rumpf- und Valenzelektronen zerlegt, die sich gegen-

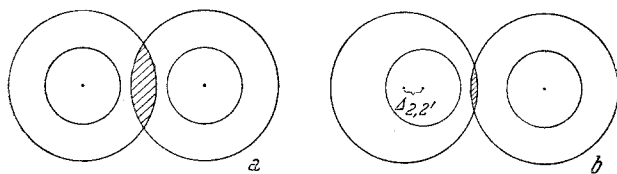


Abb. 4. Schema eines homöopolaren, zweiatomigen Moleküls, a) mit unverzerrter Hülle der Valenzelektronen, b) mit verzerrter Hülle der Valenzelektronen.

seitig nur wenig beeinflussen sollen. Der Rumpf ist ein vollkommen spinabgesättigtes Gebilde und wird im wesentlichen wegen des *Pauli*-Verbotes von dem Rumpf eines anderen Atoms abgestoßen. Bei den Valenzelektronen entfällt die abstoßende Wirksamkeit des *Pauli*-Verbotes, sofern sie antiparallelen Spin haben, und es kommen bis zu einem bestimmten Abstand vor allem die anziehenden „Austauschkraft“ zur Geltung.

Wird nun in einem Molekül die Ladungswolke der Valenzelektronen eines der beiden Atome durch ein elektrisches Feld nach außen gezogen (das zweite Atom denke man sich wieder als Zentralatom eines komplexen Anions, an dessen Schwerpunkt sich das äußere Feld aufhebt), dann bleibt die Abstoßung zwischen den Rumpfen unvermindert erhalten, während die Anziehungskräfte wegen der geringeren Überlappung der Hüllen abnehmen (Abb. 4). Dies ist der gesuchte Lockerungseffekt.

Ich werde nun versuchen, diesen Gedankengang auch formelmäßig zu erfassen, doch möchte ich im vorhinein betonen, daß es sich um einen Versuch mit sehr vereinfachten Mitteln handelt, der die Wirklichkeit genau so verzerrt wie obiges rohes Modell, an das er angepaßt ist. Die Verschiebung der einen Elektronenhülle läßt sich so darstellen, als sei der Abstand der beiden Hüllenschwerpunkte um den Betrag $\Delta_{2,2}'$ (siehe Abb. 4) vergrößert worden, während der Abstand der beiden Atomrümpfe unverändert blieb. Mathematisch bedeutet das im Rahmen der eben beschriebenen einfachen Modell-

vorstellung die Substitution $r \rightarrow r + \Delta_{2,2'}$ im negativen Summanden der *Morse* Funktion. Durch Differenzieren erkennt man, daß sich dann der Gleichgewichtsabstand r_0' des verzerrten Moleküls gegenüber r_0 des unverzerrten vergrößert. Es gilt: $r_0' = r_0 + \Delta_{2,2'}$. Ebenso findet man, daß die Federkraft f des verzerrten Moleküls um den Faktor $e^{-2a\Delta_{2,2'}}$ kleiner als f ist.

$\Delta_{2,2'}$ läßt sich aus der Gleichgewichtsbedingung (5) $F = H$ berechnen. Man findet mit den schon früher bestimmten Zahlenwerten für KNO_3 , NaNO_3 und CaCO_3 :

$$\Delta_{2,2'} = 0,075 \text{ \AA} (\text{KNO}_3), \quad 0,1 \text{ \AA} (\text{NaNO}_3), \quad 0,2 \text{ \AA} (\text{CaCO}_3).$$

Diese Werte sind natürlich nur grobe Schätzungen, da man ja weder die Polarisierbarkeit des Sauerstoffes in Anionen, noch das Verhalten der Sauerstoffhülle im Feld mehrerer Kationen genau kennt. Setzt man für die *Morse*sche Konstante $2 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$, dann wird der Faktor $e^{-2a\Delta_{2,2'}}$ 0,74, 0,67, 0,45. Dies entspricht einer Schwächung der Feder f um $\Delta'f \simeq$:

$$2,6 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm} (\text{KNO}_3), \quad 3,3 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm} (\text{NaNO}_3), \\ 5,5 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm} (\text{CaCO}_3).$$

Diese Werte geben auf alle Fälle nur die Größenordnung des Lockerungseffektes wieder und sind nur mit großer Vorsicht zu verwenden. Trotzdem ist es befriedigend, daß sie mit dem Experiment überraschend gut verträglich sind. Dies erkennt man an der folgenden Zusammenstellung der wesentlichen Konsequenzen der eben ermittelten Zahlen.

α) Lockerungseffekt und Anharmonizitätseffekt haben ungefähr die gleiche Größenordnung und heben sich daher oft gegenseitig auf. Dies und die ziemlich unkorrekt ermittelten Werte für das Abstoßungspotential erklären es, wieso *K. Schäfer* für den Fall der Alkalisulfate den Kationeneinfluß nur unter Berücksichtigung des Abstoßungspotentials numerisch richtig ableiten konnte.

β) Der Lockerungseffekt beim Calcit ist fast doppelt so groß wie beim isomorphen Natriumnitrat und läßt den vermuteten starken Einfluß der Ionenladung erkennen. Das starke Überwiegen des Lockerungseffektes bei den 18er-Ionen wäre demnach auf die große „effektive Ladung“¹³ dieser Ionen zurückzuführen.

γ) Der Lockerungseffekt bei KNO_3 ist ungefähr so groß wie Kopplungsverstimmung und Anharmonizitätseffekt zusammen und erklärt so das weitgehende Verschwinden des Kationeneinflusses bei kristallisierten Kalisalzen.

Mit dem Lockerungseffekt scheinen mir alle wichtigen Komponenten des Kationeneinflusses ausführlich modellmäßig behandelt. Ich möchte nun zum Abschluß den ganzen Erscheinungskomplex noch einmal schematisch beschreiben.

Dies gelingt am besten, wenn man die Vorgänge betrachtet, die sich bei der Annäherung eines Kations an ein komplexes Anion abspielen.

¹³ *K. W. F. Kohlbrausch*, Acta Physica Austriaca **3**, 452 (1950).

Es werden dabei gleichzeitig zwei Effekte wirksam, aber je nach der Entfernung in so verschiedenem Maße, daß man sich den ganzen Vorgang in zwei Stufen ablaufend vorstellen kann, bei denen jeweils nur ein Effekt in Erscheinung tritt. (Diese Vorstellung bedeutet die gleiche Näherung wie die Einführung von scharf abgegrenzten, undurchdringlichen Elektronenhüllen bei Ionen.)

Solange sich die Elektronenhüllen von Kation und Anion nicht berühren, besteht die Wirkung des elektrischen Feldes nur in einer Deformation der Hülle des Anionensauerstoffes. Dabei wird die chemische Bindung im Anion, die durch die *Morse*-Konstanten D und a charakterisiert werden kann, wegen der resultierenden geringeren „Überlappung der Valenzelektronen“ gelockert. Es entsteht gewissermaßen eine neue Bindung mit den veränderten Konstanten D' und a' (Lockerungseffekt).

Bei weiterer Annäherung treffen die Hüllen aufeinander und stoßen sich gegenseitig ab. Dadurch wird der deformierte Anionensauerstoff zum Zentralatom hingepreßt. Die Parameter D' und a' bleiben nun konstant. Es ändern sich jedoch der Gleichgewichtsabstand zwischen O- und Zentralatom und — wegen der Anharmonizität — die der neuen Gleichgewichtslage entsprechende Federkonstante in der Weise, daß der Abstand ab- und die Federkraft zunimmt (Anharmonizitätseffekt).

Die Frequenzen des Anions werden nicht nur durch diese zweifache Federverstimmung, sondern auch rein dynamisch durch den Zusammenschluß von Kation und Anion zu einem größeren schwingungsfähigen Gebilde beeinflusst. Für diese Kopplungsverstimmung ist vor allem das Abstoßungspotential zwischen den Kationen und Anionen ausschlaggebend.

Die quantitative Auswirkung der einzelnen Effekte hängt von Ladung und Abstand der Ionen sowie von den Winkeln zwischen den Verbindungslinien der Massenschwerpunkte ab¹⁴.

Zusammenfassung.

Der schon längere Zeit bekannte Einfluß der Kationen auf das Schwingungsspektrum komplexer Anionen in Kristallen wird modellmäßig als das Resultat des Zusammenwirkens von drei verschiedenen Effekten gedeutet und näherungsweise quantitativ berechnet:

Der „Anharmonizitätseffekt“ entsteht dadurch, daß der Anionensauerstoff durch die elektrostatischen Kräfte im Salzkristall zum Ladungsschwerpunkt des Anions hingepreßt wird. Dabei wird die Federkraft

¹⁴ Korrekturbemerkung: Eine zusammenfassende Darstellung der mit dem Ramanspektrum komplexer Anionen zusammenhängenden Probleme, in der u. a. die Näherungsannahmen dieser Arbeit, z. B. die Ladungsverteilung im komplexen Anion ausführlich diskutiert werden, findet sich in der Habilitationsschrift von O. Theimer, Technische Hochschule Graz, 1949.

der anharmonischen Feder, die in dynamischer Hinsicht der homöopolaren Bindung im Anion zugeordnet werden kann, vergrößert und die entsprechende Anionenfrequenz erhöht.

Der „Lockerungseffekt“ ist bedingt durch die Deformation der Anionenhülle im elektrischen Feld der umgebenden Kationen, wobei die Überlappung der zur homöopolaren Bindung im Anion gehörigen Valenzelektronen verringert wird. Die Folge ist eine Verkleinerung der zugehörigen Federkraft und eine Vertiefung der Frequenz.

Die Frequenzen des Anions werden nicht nur durch diese zweifache Veränderung der Federkraft beeinflusst, sondern auch durch die Kopplung von Anionen und Kationen zu einem größeren schwingungsfähigen Gebilde. Die Stärke dieser „Kopplungsverstimmung“ wird vor allem durch das Abstoßungspotential zwischen den Ionen bestimmt.

Die quantitative Auswirkung der einzelnen Effekte hängt von Ladung und Abstand der Ionen sowie von den Winkeln zwischen den Verbindungslinien der Massenschwerpunkte ab.