

# Der Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum komplexer Anionen in gelösten und kristallisierten Salzen und Salzhydraten.

Von

**O. Theimer.**

299. Mitteilung aus dem physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.

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

## 1. Einleitung.

In einigen früheren Arbeiten<sup>1, 2, 3</sup> wurde der Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum komplexer Anionen beschrieben und für den einfachsten Fall, nämlich die Frequenzverschiebungen der totalsymmetrischen Schwingung von Anionen mit Zentralatom in wasserfreien Salzpulvern, modellmäßig gedeutet und innerhalb gewisser Grenzen quantitativ mathematisch erfaßt. Der Anwendungsbereich der Theorie war aber noch unbefriedigend klein und ließ die Frage offen, ob sich die entwickelten Vorstellungen auch bei komplizierteren Fällen bewähren würden, die sich sowohl bezüglich der modellmäßigen Voraussetzungen, als auch durch die Erscheinungsformen des Kationeneinflusses von den wasserfreien anorganischen Salzen mit zentralsymmetrischen Anionen unterscheiden. Aus diesem Grunde werde ich in dieser Arbeit den Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum von Anionen organischer Säuren ohne Zentralatom<sup>2</sup>, von Salzhydraten<sup>1</sup> und Salzlösungen<sup>4</sup> mit denselben Methoden behandeln, die sich schon bei einfacheren Fällen bewährten und versuchen, die Vielfalt der Erscheinungen auf den wechselnden Anteil von vier frequenzverschiebenden Effekten zurückzuführen, die zusammen den beobachteten Kationeneinfluß bewirken. Es handelt

---

<sup>1</sup> O. Theimer, Mh. Chem. **81**, 301 (1950).

<sup>2</sup> R. und O. Theimer, Mh. Chem. **81**, 313 (1950).

<sup>3</sup> O. Theimer, Mh. Chem. **81**, 424 (1950).

<sup>4</sup> O. Theimer, Acta Physica Austriaca **1**, 384 (1947).

sich dabei um Winkeldeformation und Anharmonizitätseffekt, die durch die Änderung der Gestalt des Anionengerüsts im elektrischen Feld der Kationen zur Wirkung kommen und sowohl positive als auch negative Frequenzverschiebungen verursachen können; um Kopplungsverstimmung, die praktisch immer frequenzerhöhend wirkt und im wesentlichen darauf beruht, daß sich Atome des Anions im Feld des Abstoßungspotentials der benachbarten Kationen bewegen; und um den frequenzerniedrigenden Lockerungseffekt, als Folge der Deformation der Anionenhülle im inhomogenen elektrischen Feld der umliegenden Kationen. Diese kurze Aufzählung genügt, um den Ausführungen dieser Arbeit folgen zu können. Bezüglich näherer Einzelheiten der Theorie des Kationeneinflusses sei auf eine frühere Arbeit verwiesen<sup>3</sup>.

## 2. Der Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum von Salzpulvern organischer Säuren.

Umfangreiche Reihenuntersuchungen<sup>2</sup> haben ergeben, daß der Kationeneinfluß auf das Ramanspektrum organischer Anionen bei den meisten Linien vollständig regellos ist. Nur bei der symmetrischen (C:O)-Valenzschwingung besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen Kationenradius und Frequenz, der an das Verhalten der anorganischen Anionen mit Zentralatom erinnert, sich jedoch im Gegensatz zu diesen bei den einzelnen Anionen merklich unterscheidet. Man kann sich nun unter anderem die Fragen stellen, warum der Kationeneinfluß gerade bei der symmetrischen C:O-Valenzschwingung ungefähr die bei einfach gebauten, zentralsymmetrischen, anorganischen Anionen gefundene Regelmäßigkeit zeigt, warum er aber bei den einzelnen Anionen ziemlich verschieden ist, obwohl es sich doch immer um die charakteristische (C:O)-Valenzschwingung der ionisierten Carboxylgruppe handelt, und wie sich die etwa gegenüber  $\text{NO}_3^-$  verringerte Symmetrie der organischen Ionen auswirkt.

Zur Beantwortung dieser Fragen ist es notwendig, die Wirkungsweise der oben erwähnten, an den Frequenzverschiebungen beteiligten Effekte noch etwas näher auszuführen. Von diesen vier Effekten wirken sich die Kopplungsverstimmung und der Lockerungseffekt nur auf Bindungen aus, die einem Kation unmittelbar benachbart sind: Die Kopplungsverstimmung wegen der geringen Reichweite der Abstoßungskräfte, der Lockerungseffekt deshalb, weil sich das elektrische Feld der ungleichnamigen Ionen im Kristall an den einzelnen Stellen mehr oder weniger aufhebt und nur in der nächsten Nähe eines Ladungszentrums stark genug ist, um eine Elektronenhülle merklich zu deformieren. Der Anharmonizitätseffekt kann nur wirksam werden, wenn eine homöopolare Bindung, bzw. die ihr zugeordnete anharmonische Feder zwischen zwei

Ladungszentren liegt und durch deren Kraftwirkung entweder zusammengepreßt oder gedehnt wird.

Nach diesen Ausführungen ist es klar, daß sich Kopplungsverstimmung und Lockerungseffekt im Anionenspektrum hauptsächlich bei den charakteristischen Schwingungen der Carboxylgruppe bemerkbar machen, da sich das Kation aus energetischen Gründen möglichst nahe an den Ladungsschwerpunkt des Anions anlagern wird, der sich irgendwo in der Carboxylgruppe des Anions befindet.

Die Auswirkungen des Anharmonizitätseffektes lassen sich bei organischen Salzen wegen ihrer geringeren Symmetrie nicht mehr leicht überblicken. Das wird verständlich, wenn man sich daran erinnert, wie der Anharmonizitätseffekt beispielsweise beim  $\text{NO}_3^-$ -Ion formal zustande kommt. Dort kann man wegen der großen Symmetrie des Nitrations die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ionen so behandeln, als sei die gesamte negative Anionenladung im zentralen Stickstoffatom konzentriert. Gegen dieses „negative“ Zentralatom werden die Sauerstoffatome des Anions durch die Kationen hingepreßt, welche das Bestreben haben, möglichst nahe an den Ladungsschwerpunkt des Anions heranzukommen. Diese einfache Näherung ist bei den organischen Anionen nicht mehr erlaubt. Hier bestünde der korrekte Weg, den Anharmonizitätseffekt zusammen mit der Winkeldeformation zu erfassen, darin, jedem Atom des Anions auch im Modell die Ladung, bzw. die überschüssige Ladung zu geben, die es tatsächlich besitzt und nun zu berechnen, wie sich die Atomabstände und Valenzwinkel des Anions im Kraftfeld der umgebenden Kationen verändern. Eine derartige Rechnung wäre wohl umständlich, aber nicht allzu schwierig, sofern man die nötigen Ausgangsdaten, also die Ladungsverteilung und das Kraftfeld, im ungestörten Anion und die Anordnung der Kationen im Kristall kennt. Da das nicht der Fall ist, muß man sich mit der Feststellung begnügen, daß der Anharmonizitätseffekt wahrscheinlich bei allen Schwingungen, nicht nur bei den (C:O)-Schwingungen des Anions, eine Rolle spielt und Frequenzänderungen bewirkt, deren Vorzeichen und Betrag derzeit nicht einmal abgeschätzt werden können.

Ähnliches gilt für die Winkeldeformation. Sie ist höchstwahrscheinlich vorhanden, doch kennt man weder Beträge und Vorzeichen der Winkeländerungen, noch deren spektrale Auswirkung. Nur von der Carboxylgruppe weiß man auf Grund von Modellrechnungen<sup>5</sup>, daß eine Änderung des Valenzwinkels  $\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$  dieser Gruppe Frequenzverschiebungen bewirkt, die bei der symmetrischen und asymmetrischen

<sup>5</sup> R. Theimer, Dissertation, Technische Hochschule Graz, 1948.

(C:O)-Valenzschwingung ungefähr gleiche Beträge, aber verschiedenes Vorzeichen haben und dadurch den Anteil der Winkeldeformation an den beobachteten Frequenzverschiebungen anzeigen könnten. Da die asymmetrische (C:O)-Schwingung im Ramaneffekt nahezu inaktiv ist und da die U. R.-Messungen gerade in dieser Hinsicht nicht sehr verlässlich sind, gestattet es das Experiment nicht, diese Möglichkeit, die Winkeldeformation zu erkennen, wirklich auszunützen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der regelmäßige, an zentral-symmetrische anorganische Anionen erinnernde Kationeneinfluß auf die symmetrische (C:O)-Valenzschwingung im wesentlichen durch die Kopplungsverstimmung bedingt ist. Die gegenüber den anorganischen Salzen starke Streuung der zu verschiedenen organischen Anionen gehörenden Frequenzverschiebungen um eine mittlere „Einflußkurve“ läßt sich zwanglos und ohne zusätzliche Annahmen durch die Erniedrigung der Symmetrie bei denselben erklären, die es mit sich bringt, daß Anharmonizitätseffekt und Winkeldeformation keinen einfachen Zusammenhang mit dem Kationenradius zeigen und in ihren spektralen Auswirkungen nicht mehr durchschaut werden können. Diese beiden Effekte bedingen den wenigstens äußerlich vollständig regellosen Kationeneinfluß auf die Schwingungen des organischen Säurerestes und stören die einfache Beziehung zwischen Kationenradius und Kopplungsverstimmung bei den Schwingungen der Carboxylgruppe.

### 3. Der Kationeneinfluß bei undissoziierten Ionendipolen in Salzlösungen.

Es gibt zahlreiche Argumente dafür, daß der Kationeneinfluß in Lösungen — er wurde besonders gründlich an Nitratlösungen untersucht<sup>4, 6</sup> — durch undissoziierte Ionendipole bedingt ist. Trifft diese Annahme zu, dann muß erklärt werden, wieso die beobachteten Frequenzverschiebungen der totalsymmetrischen Schwingung soviel kleiner als im Kristall und meistens negativ sind (die Frequenzverschiebungen betragen maximal  $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$  in Lösung gegen  $70 \text{ cm}^{-1}$  im Kristall), obwohl die Feldstärke zwischen den unmittelbar benachbarten Ionen in Lösung und im Kristall die gleiche ist. Diese Tatsache läßt sich zwanglos auf zwei Ursachen zurückführen.

Bei Ionendipolen in Lösungen ist das Anion nicht gleichmäßig auf allen Seiten von Kationen umgeben, sondern besitzt praktisch immer nur einen einzigen geladenen Nachbar. Dadurch ist die frequenzverschiebende Wirkung um den Bruchteil  $1/\sqrt{3} = 0,57$  kleiner als bei Anwesenheit von 3 Kationen, die durch Drehung um die 3zählige Achse des Nitrations zur Deckung gebracht werden können. Dies ergibt sich

<sup>6</sup> P. Grassmann, Z. Physik 77, 660 (1932).

aus den bekannten einschlägigen Frequenzformeln<sup>7</sup> oder durch Anwendung von *Meckes* Formel für die Kopplungsverstimmung<sup>3</sup>, wenn man das Nitration aus drei (N—O)-Gruppen zusammensetzt. Infolge dieses Umstandes kann man erwarten, daß die Frequenzverschiebung bei einem Ionendipol selbst im günstigsten Fall, wenn das Kation auf der Verbindungslinie zwischen Zentralatom und Anionensauerstoff liegt, nur ungefähr halb so groß ist, wie im Kristall. Nimmt man dazu, daß diese günstigste Lage sicher nicht die häufigste ist, sondern daß alle Lagen des Kations an einem beliebigen Punkt der Anionenoberfläche ungefähr gleich wahrscheinlich sind, dann wird man vorläufig erwarten, daß in Ramanspektren von Salzlösungen die zur totalsymmetrischen Schwingung des Anions gehörige Linie von einem Band aus zahlreichen schwachen Linien begleitet ist, dessen Intensitätsmaximum ungefähr um ein Viertel und dessen obere Grenze ungefähr um die Hälfte des Wertes verschoben ist, der für die Frequenzverschiebung des betreffenden kristallisierten wasserfreien Salzes beobachtet wird.

Diese Erwartung reicht aber noch nicht aus, den experimentellen Befund zu erklären. Die beobachteten Frequenzverschiebungen in Lösungen sind noch kleiner und meist negativ. Als Begründung muß man annehmen, daß der Lockerungseffekt in Lösungen stärker zur Geltung kommt als in Kristallen. Dies ist im Rahmen früherer Modellbetrachtungen<sup>3</sup> ohne zusätzliche Annahmen leicht zu verstehen. Denn im Kristall hängen sowohl Kopplungsverstimmung als auch Anharmonizitätseffekt wegen der großen Reichweite der anziehenden elektrostatischen Kräfte von einem *Madelung*schen Faktor ab, der diese an einem isolierten Hilfsmolekül abgeleiteten Effekte ähnlich verstärkt, wie wenn die Ionenladungen um den *Madelung*schen Faktor vergrößert wären. Dieser Faktor beträgt beim Kochsalzgitter 2,2 und dürfte auch bei den 1,1- und 2,2-wertigen Salzen komplexer Anionen die gleiche Größenordnung haben. Dies erkennt man beispielsweise beim Kalkspat daran, daß man das Kalkspatgitter als ein in der Ebene der  $\text{CO}_3^{--}$ -Ionen gedehntes Steinsalzgitter auffassen kann.

Im Gegensatz zu Anharmonizitätseffekt und Kopplungsverstimmung hängt der Lockerungseffekt nicht vom *Madelung*schen Faktor ab, da er, wie schon erwähnt, nur durch das inhomogene Feld der einem Anion unmittelbar benachbarten Kationen verursacht wird; er ist daher in Lösungen, bei denen dieser Faktor natürlich wegfällt, im Vergleich zum Kristall gegenüber den frequenzerhöhenden Effekten bevorzugt. Außerdem darf man annehmen, daß ein einseitig angelagertes Kation die Anionenhülle unter Lockerung der Bindung stärker deformiert als sechs

<sup>7</sup> K. W. F. *Kohlrausch*, Ramanspektren. Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. IX/6.

symmetrisch angelagerte, deren Wirkung sich zum Teil gegenseitig aufhebt, während der Anharmonizitätseffekt, wie man sich leicht überlegt, auch wegen der einseitigen Anlagerung relativ weniger zur Geltung kommt als im Kristall. Es hätte keinen Zweck, bei den vielen Unbekannten die Verhältnisse quantitativ zu verfolgen. Man kann jedoch nach dem Gesagten annehmen, daß in Lösungen die an sich geringen frequenzerhöhenden Effekte durch den Lockerungseffekt mehr oder weniger stark kompensiert bzw. überkompensiert werden und daß dadurch die beobachteten geringfügigen Frequenzverschiebungen mit wechselndem Vorzeichen entstehen.

#### 4. Der Kationeneinfluß in Salzhydraten.

Hier sollen vor allem zwei Probleme besprochen werden, und zwar:

- a) Die Gleichheit der Schwingungsfrequenzen in den höchsten Hydratstufen und in verdünnten Lösungen.
- b) Die Frequenzänderungen beim stufenweisen Abbau der Hydrate.

##### *a) Die Gleichheit der Schwingungsfrequenzen in den höchsten Hydratstufen und in verdünnten Lösungen<sup>1</sup>.*

Bezüglich dieser Frequenzgleichheit wurde von *K. W. F. Kohlrusch*<sup>8</sup> die Frage aufgeworfen, ob sich das Anion bei allseitiger Umgebung durch Kristallwasser im gleichen Zustand befindet wie in verdünnter wäßriger Lösung, oder ob ein anderer Zustand vorliegt, der mehr oder weniger zufällig die gleichen Schwingungsfrequenzen bedingt. Es wird von *Kohlrusch* die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß das Wassermolekül im Kristall durch das elektrische Feld zwischen den Ionen zu einem so starken Dipol verzerrt ist, daß es mit seinem positiven Pol auf das Anion wie ein hochgeladenes kleines Kation, etwa Aluminium, wirkt. Dabei würde in der Ausdrucksweise dieser Arbeit der Lockerungseffekt die frequenzerhöhenden Einflüsse aufheben und so die verschwindend kleine Frequenzverschiebung bedingen.

Will man versuchen, diese Möglichkeit an Hand eines Modells zu überprüfen, dann muß man zunächst abschätzen, welche Eigenschaften ein Wassermolekül im elektrischen Feld annimmt, insbesondere welches Dipolmoment  $\mu$  es dann aufweist. Wäre die Polarisierbarkeit  $\alpha$  des Wassermoleküls und ihre Abhängigkeit von der Feldstärke bekannt, dann ließe sich diese Frage leicht beantworten. Da dies nicht der Fall ist muß man erst  $\alpha$  abschätzen und dann daraus das Dipolmoment  $\mu$  im Feld des Kations berechnen.

Bei der Ermittlung von  $\alpha$  kann man z. B. so vorgehen, daß man sich

<sup>8</sup> *K. W. F. Kohlrusch*, Vortrag, gehalten beim Kongreß der Molekülspektroskopiker, Konstanz 1947.

das Wassermolekül zunächst aus  $O^{--}$ - und  $H^+$ -Ionen aufgebaut denkt. Das Dipolmoment  $\mu'$  dieses hypothetischen, vollkommen polaren Gebildes ist viel größer als das Moment  $\mu_0$  des realen  $H_2O$ -Moleküls. Für den Unterschied kommt das durch die Protonen im  $O^{--}$ -Ion induzierte Dipolmoment  $\mu_i = 2 e_0 \alpha \cos \varphi / s^2$  auf.

$2\varphi = 104^\circ =$  Valenzwinkel des  $H_2O$ -Moleküls<sup>9</sup>.

$s = 1 \text{ \AA} =$  Abstand zwischen O und H im  $H_2O$ -Molekül<sup>9</sup>.

$e_0 = 4,8 \cdot 10^{-10}$  e. st. E. = Ladung des Protons.

$\mu_0 = 1,84 \cdot 10^{-18}$  = Dipolmoment des Wassers<sup>9</sup>.

Daraus folgt:

$$\alpha = s^3 - \mu_0 s^2 / 2 e_0 \cos \varphi = 0,66 \cdot 10^{-24}.$$

In dem so berechneten  $\alpha$  ist die Abhängigkeit der Polarisierbarkeit von der Feldstärke schon weitgehend mitberücksichtigt, doch muß man annehmen, daß bei den größeren Feldstärken im Kristall  $\alpha$  noch etwas kleiner wird. Für das Dipolmoment im elektrischen Feld gilt dann:  $\mu = \mu_0 + \alpha \mathcal{E}$ . Wählt man beispielsweise für  $\mathcal{E}$  die Feldstärke, die am Dipolschwerpunkt des Wassermoleküls durch ein  $Mg^{++}$ -Ion im Abstand  $1,6 \text{ \AA}$  und ein  $CO_3^{--}$ -Ion im Abstand  $3 \text{ \AA}$  erzeugt wird, dann wird  $\mu = 1,84 \cdot 10^{-18} + 3,2 \cdot 10^{-18} = 5,04 \cdot 10^{-18}$ . Nimmt man an, daß positiver und negativer Ladungsschwerpunkt im verzerrten Wassermolekül den gleichen Abstand haben wie im normalen, dann bedeutet dies eine Ladung von  $3,8 \cdot 10^{-10}$  e. st. E. =  $0,8 e_0$  und entspricht somit beinahe dem oben formal eingeführten polaren Wassermodell, das auch von *Kohlrausch* bei der Diskussion der Hydratspektren in Betracht gezogen wurde.

Die Auswirkung eines derart verzerrten, zwischen den Ionen liegenden Wassermoleküls auf den Kationeneinfluß läßt sich genau so wie bei den wasserfreien Salzen<sup>3</sup> durch die Aufstellung der Bewegungsgleichungen für ein zweckentsprechendes, einfaches Modell abschätzen. Man findet dann nach einer etwas umständlichen, schon früher ausführlich besprochenen Rechnung<sup>3</sup>, daß die frequenzerhöhenden Effekte durch das Kristallwasser wohl stark geschwächt, aber nicht vollständig unterdrückt werden und ungefähr solche Beträge annehmen, als ob das Kristallwasser nur durch die Vergrößerung des Abstandes zwischen Kation und Anion abschwächend wirkte. Dies läßt sich qualitativ verstehen, wenn man bedenkt, daß der Sauerstoff des Wassers doppelt so stark geladen ist wie das Proton und daher das Feld des letzteren trotz der größeren Entfernung vom Anion im Innern des Anions größtenteils aufhebt.

Man kommt so zu dem Schluß, daß sich das Anion des Kristallhydrats

<sup>9</sup> *D'Ans-Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker.

in einem anderen Zustand befindet als in verdünnten Lösungen und daß die gelegentliche Gleichheit der Frequenzen in beiden Fällen mehr oder weniger zufällig dadurch entsteht, daß die schwachen frequenz-erhöhenden Effekte durch den Lockerungseffekt teilweise wieder kompensiert werden. Der gelegentlich angestellte Vergleich mit einem Kation besonders großer Feldstärke scheint mir jedoch nicht notwendig zu sein.

*b) Die Frequenzänderungen beim stufenweisen Abbau von Salzhydraten<sup>1</sup>.*

Beim Vergleich verschiedener Hydratstufen ein und desselben Salzes findet man ganz allgemein, daß der in wasserfreien Salzen auftretende Kationeneinfluß mit zunehmendem Kristallwassergehalt von Stufe zu Stufe in unregelmäßigen Sprüngen, die gelegentlich sogar ihr Vorzeichen ändern, abnimmt. Dabei wird in den höchsten Hydratstufen die Frequenz der entsprechenden verdünnten Lösungen angestrebt. Diese Feststellung erscheint zunächst ganz selbstverständlich, wenn man mit makroskopischen Vorstellungen operierend annimmt, daß die Kationen je nach Kristallwassergehalt durch eine mehr oder weniger dicke Wasserschicht vom Anion getrennt und dadurch in ihrer frequenzverschiebenden Wirkung geschwächt sind. Vom korrekten, mikroskopischen Standpunkt aus bedarf die Abschirmwirkung des Kristallwassers noch einer näheren Erklärung, die mir hier erwähnenswert scheint, obwohl sie sich direkt aus den röntgenographisch ermittelten Kristallstrukturen ablesen läßt und daher nichts grundsätzlich Neues beinhaltet.

Ein Kation hat im allgemeinen die Tendenz, sich mit einer seiner Koordinationszahl entsprechenden Anzahl von Sauerstoffatomen bzw. Ionen zu umgeben. Ist genügend Kristallwasser vorhanden, so bevorzugt es aus energetischen Gründen im allgemeinen die O-Atome der Wasserdipole, da die Dipolanlagerung meistens mehr Energie liefert als durch die Gitteraufweitung verbraucht wird. Reicht das Kristallwasser dazu nicht aus, dann umgibt sich das Kation mit O-Atomen, die zum Teil vom Wasser, zum Teil von den komplexen Anionen stammen. Diese Verhältnisse bewirken es, daß zu den unmittelbaren Nachbarn der Anionensauerstoffe bei den höchsten Hydratstufen gar kein Kation gehört, bei den mittleren Stufen eines, bei den niedrigsten Stufen zwei und bei den Anhydriden zwei bis drei Kationen. Mit der Zahl unmittelbar benachbarter Kationen steigt aber natürlich auch der Kationeneinfluß und liefert so die korrekte Erklärung für die Tendenz der Anionenfrequenzen, mit abnehmendem Kristallwassergehalt zu wachsen. Gelegentliche Abweichungen von dieser allgemeinen Tendenz und die recht unterschiedliche Größe der beim Hydratabbau beobachteten Frequenzsprünge lassen sich zwanglos darauf zurückführen, daß die Anionenfrequenzen nicht nur von Ladung und Zahl der unmittelbar benachbarten

Kationen abhängen, sondern auch von den Winkeln zwischen den Massenschwerpunkten. Diese Winkel sind genau so wie die Kristallstruktur bei den einzelnen Hydratstufen verschieden. Ihre Änderung beim Hydratabbau ist dann, wenn die Zahl der dem Anion unmittelbar benachbarten Kationen gleich bleibt, z. B. in vielen Fällen beim Übergang von einem 5- auf ein 4-Hydrat, für die mit dem Übergang verbundenen Frequenzverschiebungen ausschlaggebend und bedingt die große Mannigfaltigkeit der an Hydratspektren beobachteten Erscheinungen.

### 5. Schlußbemerkung.

Ich habe in dieser und der vorhergehenden<sup>3</sup> Arbeit gezeigt, daß die zahlreichen Erscheinungsformen des Kationeneinflusses durch das Zusammenwirken von vier verschiedenen Effekten befriedigend erklärt werden können. Das Ziel der Untersuchung besteht aber nicht nur in dieser Feststellung, sondern umgekehrt auch darin, zu zeigen, daß die Vielfalt der Erscheinungsformen des Kationeneinflusses eine Erklärung durch *mehrere* Effekte geradezu notwendig macht und daß gerade die vier hier verwendeten Mechanismen, die fast zwingend aus den üblichen Modellvorstellungen folgen, die charakteristischen Merkmale der Experimente ohne zusätzliche Annahmen wiedergeben können, wodurch die gesamte Theorie eine weitere Bestätigung erfährt. Dieses Ziel konnte im großen und ganzen erreicht werden. Um das dem Leser deutlich vor Augen zu führen, möchte ich die Ergebnisse der vorangehenden Kapitel noch einmal zusammenfassen.

Für die organischen Anionen ergab die Theorie, daß Winkeldeformation und Anharmonizitätseffekt keinen einfachen Zusammenhang mit dem Kationenradius zeigen würden, Kopplungsverstimmung und Lockerungseffekt, die sich beide nur auf die Schwingungen der dem Kation unmittelbar benachbarten Carboxylgruppe auswirken, dagegen schon. Als spektroskopische Auswirkung dieser Verhältnisse war in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ein äußerlich vollkommen regelloser Kationeneinfluß zu erwarten, über den sich bestenfalls bei den Schwingungen der Carboxylgruppe Frequenzverschiebungen überlagern könnten, die in einer einfachen, gesetzmäßigen Beziehung zum Kationenradius stehen. Da die Feststellung der phänomenologischen Unregelmäßigkeit genau so schwer wiegt wie die Feststellung einer Regelmäßigkeit und da bei einer Deformation des Anionengerüsts Abstandsänderungen homöopolar gebundener Atome genau so wahrscheinlich sind wie Winkeländerungen, so darf man aus der Übereinstimmung der charakteristischen Ergebnisse von Theorie und Experiment eine gewisse Berechtigung für die Einführung aller erwähnten Effekte, vielleicht mit Ausnahme des Lockerungseffektes, ableiten.

Bei den Spektren von Salzlösungen steht man der Tatsache gegenüber, daß Ersatz eines dem Anion benachbarten Wassermoleküls durch ein Kation (undissoziierter Ionendipol) die Frequenzen in den meisten Fällen erniedrigt, während der gleiche Vorgang im Kristall (Abbau des Kristallwassers) im allgemeinen frequenzerhöhend wirkt. Dieser Umstand kann als einer der überzeugendsten Beweise für die Existenz eines Lockerungseffektes gewertet werden, der in guter Übereinstimmung mit modellmäßigen Erwartungen im Vergleich zum Kristall bei gelösten Ionendipolen gegenüber den frequenzerhöhenden Effekten bevorzugt ist.

Die Spektren der Salzhydrate fügen sich gut in die Theorie des Kationeneinflusses ein. Neue Gesichtspunkte zur Bestätigung derselben bringen sie nicht. Sie wurden bloß deshalb ausführlicher behandelt, um einen einigermaßen vollständigen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten dieser Theorie zu vermitteln. Außerdem gaben sie Anlaß, die Struktur der Salzhydrate und des Kristallwassers näher zu untersuchen.

### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich die in einer früheren Arbeit entwickelte Theorie des Kationeneinflusses auf die Frequenz der totalsymmetrischen Schwingung anorganischer Anionen mit Zentralatom ohne zusätzliche Annahmen auch bei den komplizierteren Fällen der organischen Salze, der Salzhydrate und Lösungen bewährt und so eine zusätzliche Bestätigung erhält. Die im Einzelfall recht verschiedenen Erscheinungsformen des Kationeneinflusses werden auf den wechselnden Anteil der vier verschiedenen frequenzverschiebenden Effekte zurückgeführt, die zusammen den beobachteten Kationeneinfluß bewirken.

## Die Mischungsenthalpien von Chlorex mit einfach substituierten Phenylderivaten.

(Über binäre flüssige Mischungen XIV.)

(Kurze Mitteilung.)

Von

**H. Tschamler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Jan. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Febr. 1950.)

Zur Abrundung des Bildes über das Verhalten von *Chlorex* als Lösungsmittel werden die Maximalwerte der Mischungsenthalpien bei 25° C mit zehn einfachen Phenylderivaten mitgeteilt. Die Systeme Nr. 6 bis 10