

Nach Definition ist der CORIOLIS-Kopplungsvektor

$$\zeta_{st} = \sum_i m_i \left( \frac{\mathbf{r}_{is}}{(G^{-1})_{ss}^{1/2}} \times \frac{\mathbf{r}_{it}}{(G^{-1})_{tt}^{1/2}} \right).$$

Für die Kopplung zwischen Torsion und symmetrischer Deformationsschwingung der Aldehydgruppe kann z. B. die  $x$ -Komponente dieses Vektors geschrieben werden:

$$\zeta_{st}^x = \frac{\sum_i m_i y_{is}^0 (z_{it}^0 + x_{it}^0 \beta_t - y_{it}^0 \alpha_t)}{(G^{-1})_{ss}^{1/2} (G^{-1})_{tt}^{1/2}}$$

Mit der in <sup>1a</sup> angegebenen Struktur des Furfurols erhält man die im Text genannten Zahlenwerte.

Wir danken unserem verstorbenen Lehrer, Herrn Prof. W. MAIER, für die Förderung unserer Arbeit, Frl. Dr. B. STARCK für die umfangreichen IR-Messungen, Herrn Dr. R. PETER, der die Programmierarbeiten übernommen hat, Herrn Dr. H. P. FRITZ vom anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München und der Fa. Beckman, USA, für ihr freundliches Entgegenkommen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Studienstiftung des deutschen Volkes danken wir für finanzielle Hilfe.

## Die Aufhebung der Entartung von Molekülschwingungen durch elektrostatische Felder in Infrarot-Spektren

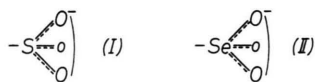
G. ZUNDEL und A. MURR

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München  
(Direktor Prof. Dr. G.-M. Schwab)

(Z. Naturforschg. **21 a**, 6140—1647 [1966]; eingegangen am 13. Juli 1966)

The degeneracy of the antisymmetric stretching vibration of groups such as, for example  $-\text{SO}_3^-$  and  $-\text{SeO}_3^-$  is eliminated by the electrostatic field of a corresponding cation. The band separation observed is the greater, the stronger the electrostatic field of the cation and the more easily polarisable the anions. The elimination of the degeneracy arises from an unsymmetrical polarisation of the anion group. It is thus closely connected with the ion-induced dipol interaction between cation and anion. Other kinds of interaction between cation and anion lead to an increase in the separation of the bands of the antisymmetric stretching vibration of this anion, insofar as they alter the structure of this anion, as for example in the case of the covalent interaction.

Es ist anzunehmen, daß die Entartung von Molekülschwingungen durch elektrostatische Felder aufgehoben wird. Doch sind, wie wir im folgenden sehen werden, die für eine wahrnehmbare Aufhebung der Entartung erforderlichen Feldstärken sehr groß. Es ist jedoch sehr schwierig, die hierzu erforderlichen kräftigen Felder an die Moleküle anzulegen und dabei IR-Spektren aufzunehmen. Deshalb gingen wir etwas anders vor. Wir untersuchten die Aufhebung der Entartung von Schwingungen von Anion-Gruppen, die entartete Schwingungen haben, z. B.  $-\text{SO}_3^-$  (I).



Hierzu stellen wir Ionenaustauscher in Form 5  $\mu$  starker Folien her <sup>1, 2</sup>. In Ionenaustauschern ist die eine Art der Ionen an das polymere Gerüst fixiert — bei uns die Anionen. Es ist zu erwarten, daß die elektrostatischen Felder der Kationen, die sich ja an den Anionen aufhalten, die Entartung der Schwingungen dieser Anionen aufheben.

### Experimentelle Befunde

In den Abb. 1 – 4 sind die Spektren der Salze der Polystyrol-Sulfon-Säure wiedergegeben. Abb. 1 a zeigt nur Spektren scharf getrockneter Folien, d. h. die Kationen haben sich nur sehr wenig hydratisiert. In Abb. 1 b und 2 – 4 findet man rechts die Spektren

<sup>1</sup> G. ZUNDEL, H. NOLLER u. G.-M. SCHWAB, Z. Naturforschg. **16 b**, 716 [1961].

<sup>2</sup> G. ZUNDEL, The Hydration of Ions; an IR-investigation of Polyelectrolyt Membranes. Academic Press, New York, im Druck.

<sup>3</sup> Das experimentelle Verfahren ist in <sup>2</sup> eingehend geschildert.



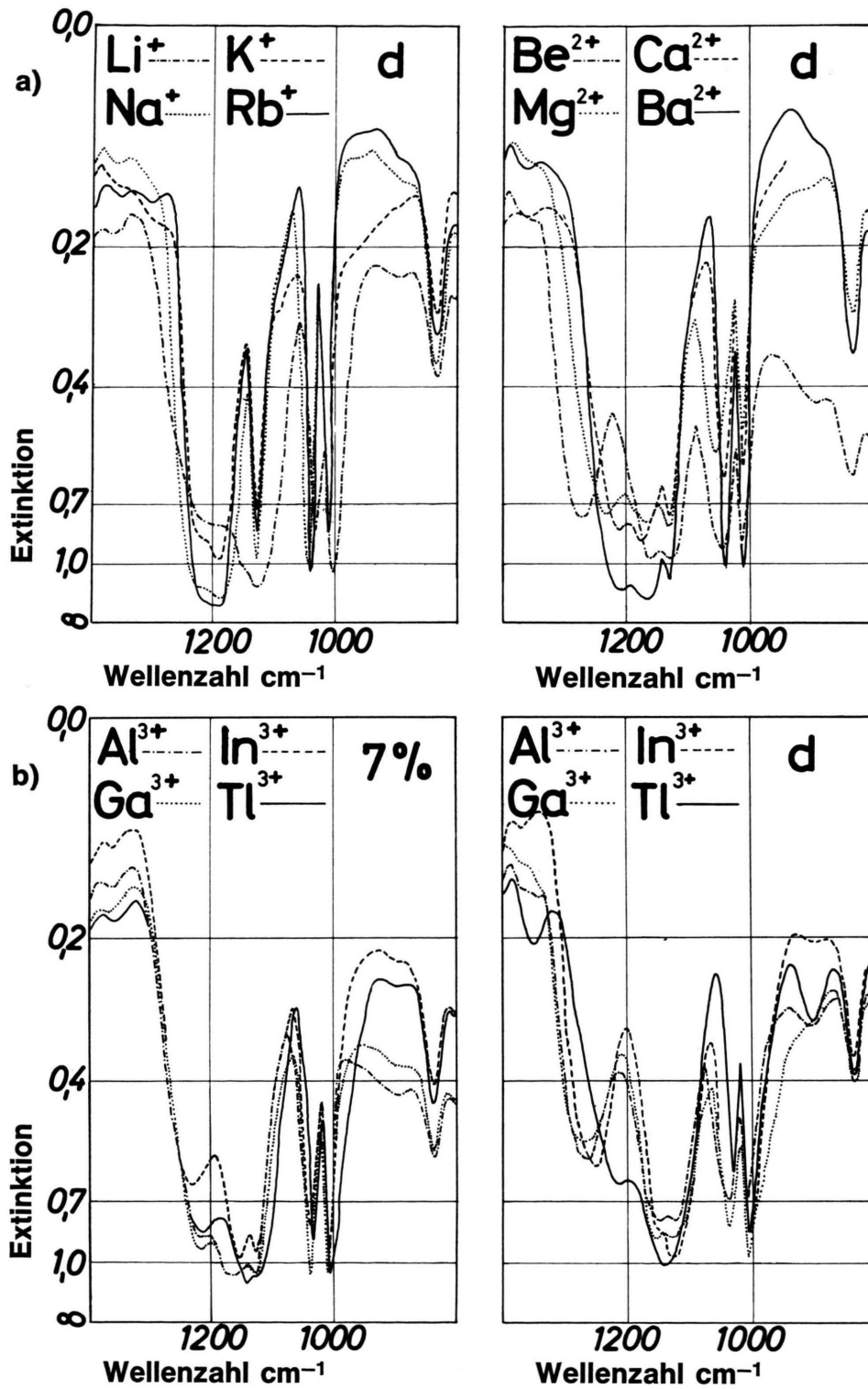


Abb. 1. Ausschnitte aus IR-Spektren von Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure; a) scharf getrocknete Folien (d), b) scharf getrocknete Folien (d) und bei 7% relativer Luftfeuchtigkeit hydratisierte Folien (7%).

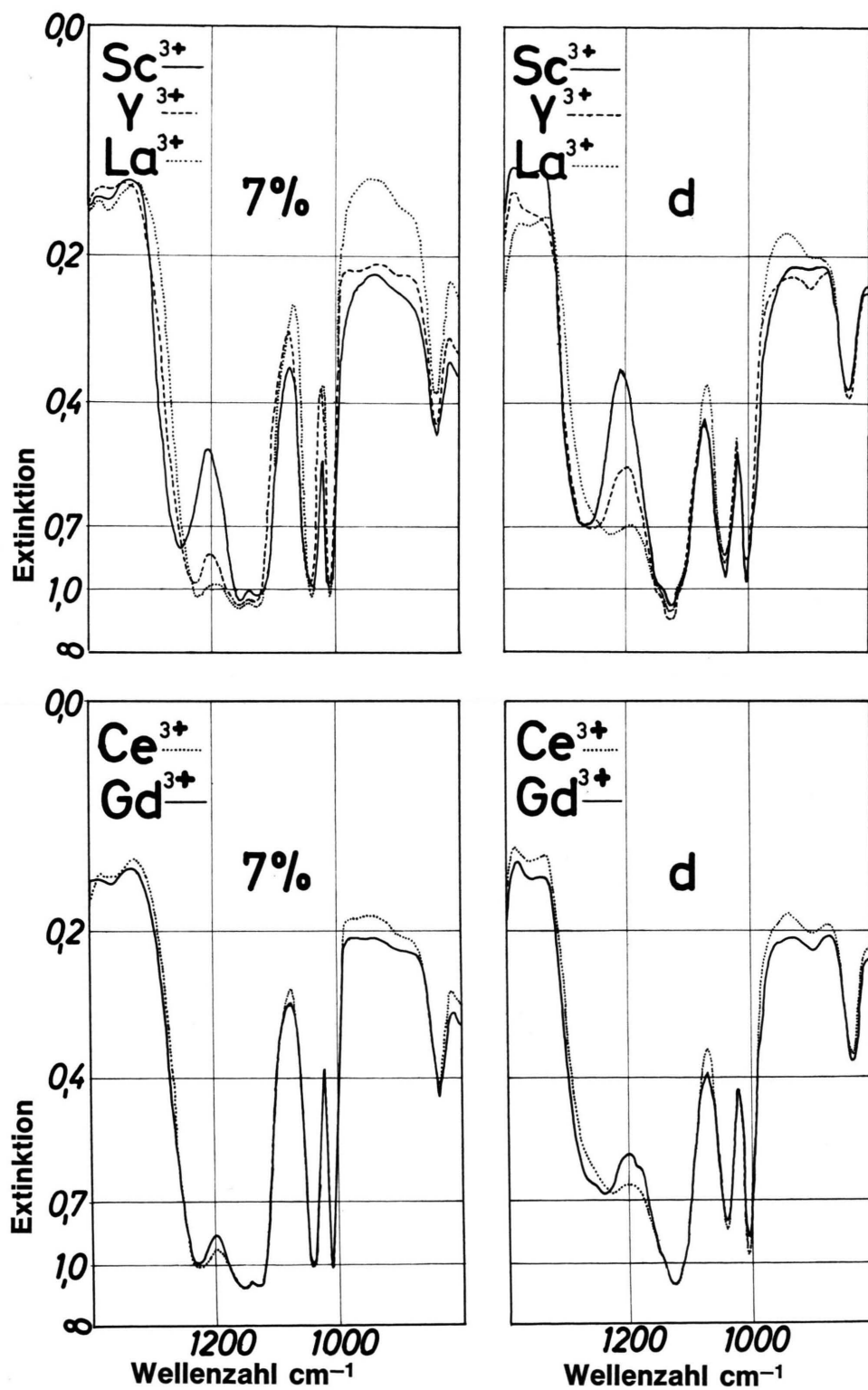


Abb. 2. Ausschnitte aus IR-Spektren von Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure: scharf getrocknete Folien (d) und bei 7% relativer Luftfeuchtigkeit hydratisierte Folien (7%).

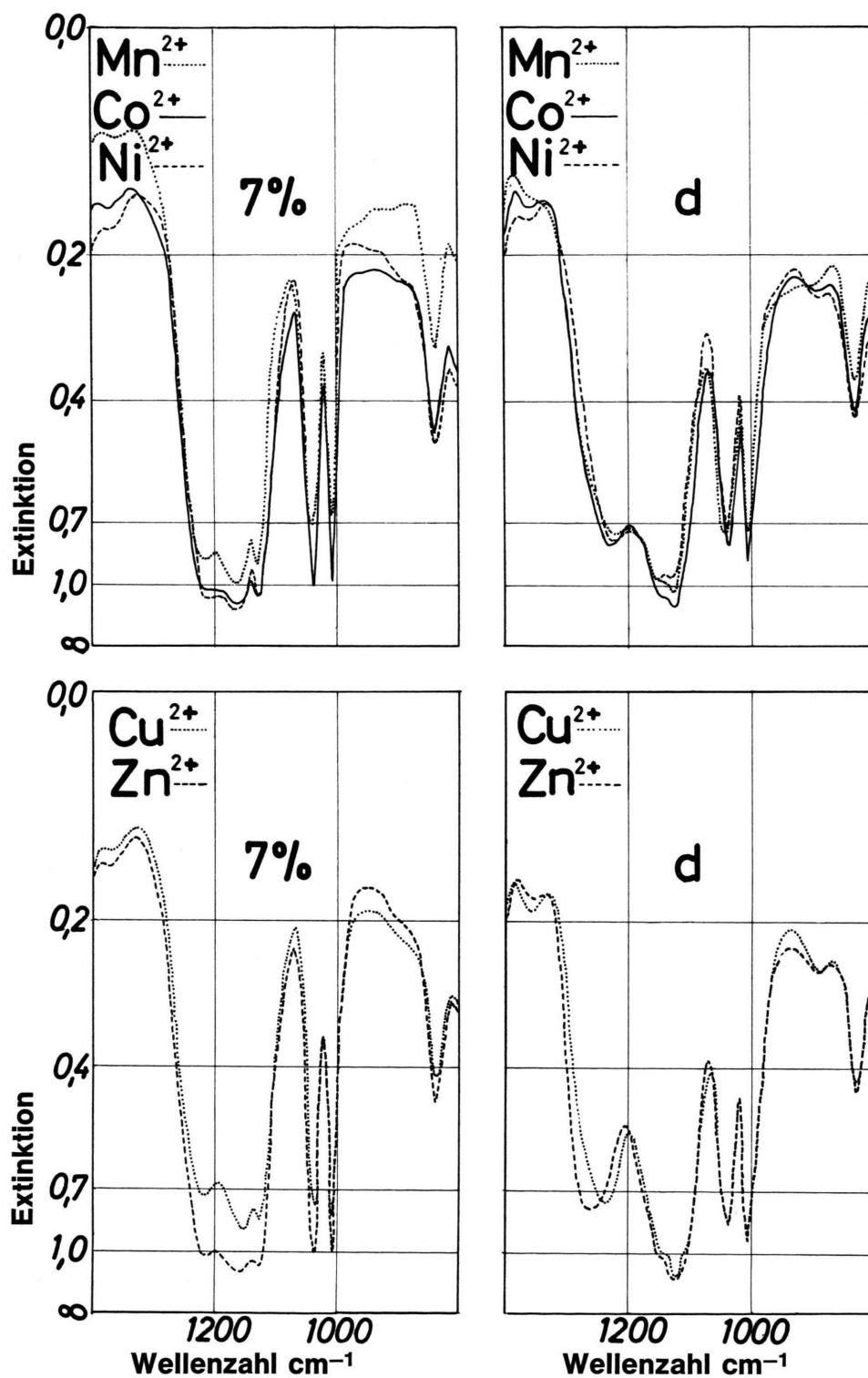


Abb. 3. Ausschnitte aus IR-Spektren von Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure: scharf getrocknete Folien (d) und bei 7% relativer Luftfeuchtigkeit hydratisierte Folien (7%).

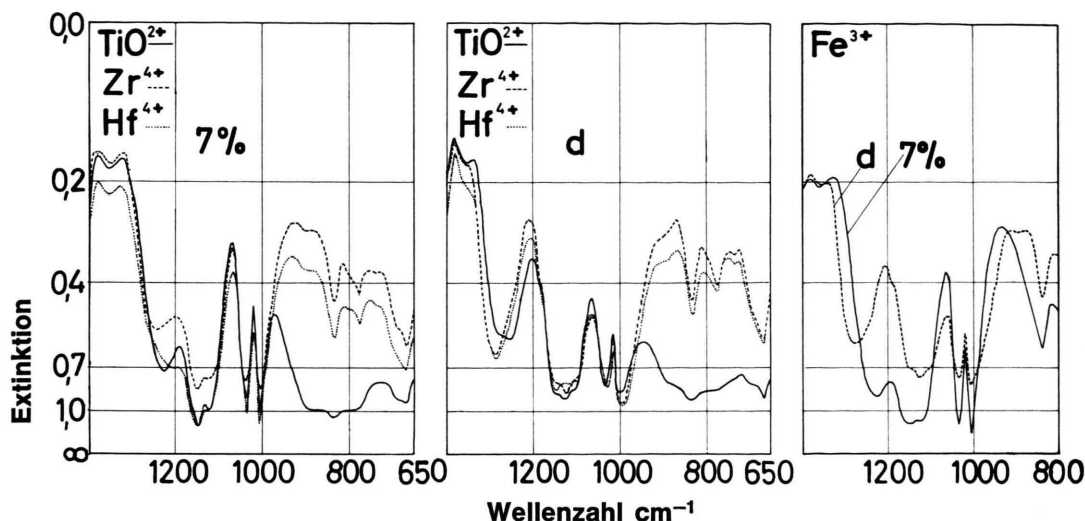


Abb. 4. Ausschnitte aus IR-Spektren von Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure: scharf getrocknete Folien (d) und bei 7% relativer Luftfeuchtigkeit hydratisierte Folien (7%).

der scharf getrockneten Folien, während links zum Vergleich die Spektren der bei 7% relativer Luftfeuchtigkeit hydratisierten Folien gezeigt sind<sup>3</sup>. Abb. 4 zeigt im Fall des  $\text{Fe}^{3+}$ -Salzes beide Spektren in einem Bild.

In Abb. 5 sind Spektren des  $\text{Na}^+$ -Salzes und des  $\text{Sc}^{3+}$ -Salzes der Polystyrol-Selenon-Säure wiedergegeben.

In Tab. 1 sind die Lagen der Banden der Valenzschwingungen des  $-\text{SO}_3^-$ -Ions (I) bei den verschiedenen Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure zusammengestellt. Der Fehler der Bandenlagen beträgt im Fall der symmetrischen Valenzschwingungen  $\bar{\nu}_s$  jeweils maximal  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , in den Fällen des Dubletts der aufgespaltenen antisymmetrischen Valenzschwingung jeweils maximal  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Um für die Diskussion einen Anhaltspunkt im Hinblick auf die relative Stärke des COULOMB-Feldes der Kationen an ihren korrespondierenden  $-\text{SO}_3^-$ -Ionen zu haben, berechneten wir die Werte  $E_K$ , die in der letzten Spalte der Tabelle angegeben sind. Dabei ist  $(1-A) E_K$  die Stärke des COULOMB-Feldes des Kations am Ort vom Kern des O-Atoms im  $-\text{SO}_3^-$ -Ion (I), an das dieses Kation angelagert ist (s. Abb. 6). Wir werden in folgendem nämlich sehen, daß sich das Kation an einem bestimmten der O-Atome des  $-\text{SO}_3^-$ -Ions (I) aufhält. Der Faktor  $(1-A)$  berücksichtigt die Abschirmung durch die Elektronen. Er ist konstant, wenn man die Verhältnisse bei ein und demselben Anion betrachtet. Bei der Berechnung der Werte  $E_K$  nach dem COULOMB-schen Gesetz ist als Abstand des Kations vom O-Kern

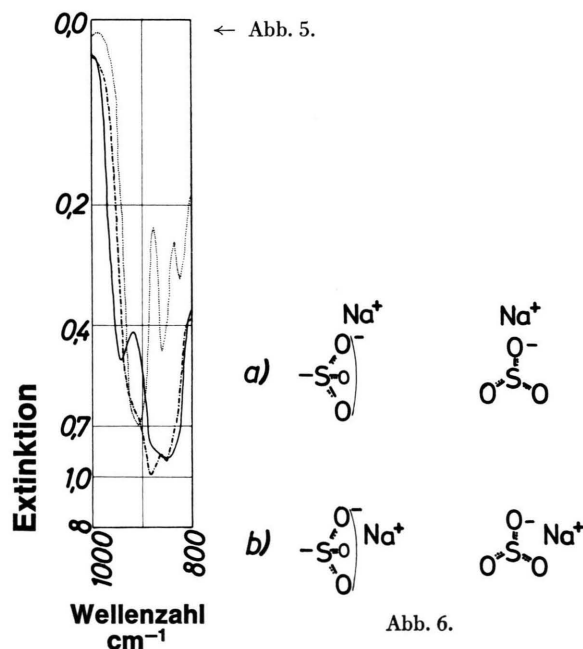


Abb. 5. Ausschnitte aus IR-Spektren von Salzen der Polystyrol-Selenon-Säure. ······  $\text{Na}^+$ -Salz-Folie scharf getrocknet, — — — —  $\text{Sc}^{3+}$ -Salz-Folie hydratisiert, ———  $\text{Sc}^{3+}$ -Salz-Folie scharf getrocknet.

Abb. 6. Zur Lage des Kations zu den O-Atomen des  $-\text{SO}_3^-$ -Ions.

<sup>4</sup> C. D. HODGMAN M. S., Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland 1961.

Kation	Valenzschwingungen des —SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -Ions in cm <sup>-1</sup>		Aufspaltung durch Aufhebung der Entartung in cm <sup>-1</sup>	Ionenradius nach <sup>4</sup> in Å	E <sub>K</sub> in 10 <sup>6</sup> [el.stat.E.cm <sup>-2</sup> ]
	symmetr.	antisymmetr. *			
1	2	3	4	5	6
Li <sup>+</sup>	1030	1134 1203	69	0,68	3,18
Na <sup>+</sup>	1042	1188 1226	38	0,97	2,08
K <sup>+</sup>	1037	1191 1223	31	1,33	1,36
Rb <sup>+</sup>	1036	1194 1219	25	1,47	1,18
Cs <sup>+</sup>	1031	1189 1219	25	1,67	0,98
Be <sup>2+</sup>	1044	1160 1269	109	0,35	11,9
Mg <sup>2+</sup>	1052	1170 1229	59	0,66	6,58
Ca <sup>2+</sup>	1040	1169 1223	54	0,99	4,05
Sr <sup>2+</sup>	1044	1179 1227	48	1,12	3,45
Ba <sup>2+</sup>	1039	1169 1204	35	1,34	2,70
Al <sup>3+</sup>	1039	1151 1269	118	0,51	12,8
Ga <sup>3+</sup>	1032	1148 1261	113	0,62	10,6
In <sup>3+</sup>	1035	1141 1251	110	0,81	7,78
Tl <sup>3+</sup> **	(1035)	(1145) (1216)	(71)	0,95	6,40
Sc <sup>3+</sup>	1040	1137 1268	131	0,81	7,78
Y <sup>3+</sup>	1041	1138 1257	119	0,92	6,60
La <sup>3+</sup>	1039	1145 1228	83	1,14	5,04
Ce <sup>3+</sup>	1040	1143 1228	85	1,07	5,50
Gd <sup>3+</sup>	1041	1143 1242	99	0,94 ***	6,48
Zr <sup>4+</sup>	1032	1138 1287	149	0,79	10,7
Hf <sup>4+</sup>	1031	1150 1285	135	0,78	10,8
Mn <sup>2+</sup>	1042	1149 1223	74	0,80	5,27
Co <sup>2+</sup>	1039	1150 1227	77	0,72	5,96
Ni <sup>2+</sup>	1039	1150 1222	72	0,69	6,23
Cu <sup>2+</sup>	1038	1148 1239	91	0,72	5,96
Zn <sup>2+</sup>	1037	1140 1262	122	0,74	5,78
Fe <sup>3+</sup>	1036	1143 1273	130	0,64	10,2

\* Lage der zwei bei der Aufhebung der Entartung der antisymmetrischen Valenzschwingungen entstehenden Banden.

\*\* Die angegebenen Werte sind eingeklammert, da in der Folie neben Tl<sup>3+</sup> auch Tl(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> vorliegt (vgl. <sup>2</sup>).

\*\*\* Nach persönlicher Mitteilung von Mr. ROBERT C. WEAST, Editor-in-Chief, The Chemical Rubber Co., Handbook of Chemistry and Physics, 2310 Superior Avenue, Cleveland 14, Ohio.

Tab. 1. Die Lage der Banden der Valenzschwingungen des —SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions in Abhängigkeit vom anwesenden Kation.

die Summe aus Kationradius und kovalentem Radius des Sauerstoffs <sup>5</sup> eingesetzt.

Wir entnehmen den Abb. 1–4 und der Tab. 1:

**1. Befund:** Die symmetrische Valenzschwingung  $\bar{\nu}_s$  des —SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions um 1040 cm<sup>-1</sup> wird vom Kation nur unwesentlich beeinflusst (Tab. 1, Spalte 2).

**2. Befund:** An Stelle der Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung  $\bar{\nu}_{as}$  des —SO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ions um 1200 cm<sup>-1</sup> beobachtet man stets ein Dublett <sup>6</sup>. Die Aufspaltung nimmt mit zunehmender Trocknung der Folien wesentlich zu.

**3. Befund:** Der Vergleich von Spalte 4 und 6 in der Tabelle 1 zeigt: *Je stärker das Feld des Kations am Anion ist, desto größer ist die Aufspaltung der*

*Bande um 1200 cm<sup>-1</sup>. Diesen Gang finden wir innerhalb aller Gruppen der Kationen. Die Ionen der Übergangselemente verursachen jedoch Besonderheiten:*

**4. Befund:** Obwohl das elektrostatische Feld E<sub>K</sub> bei Cu<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> kleiner ist als dasjenige des Mg<sup>2+</sup> (Spalte 6), ist die Aufspaltung der Bande um 1200 cm<sup>-1</sup> durch das Cu<sup>2+</sup> und Zn<sup>2+</sup> weit größer (s. auch Abb. 3).

**5. Befund:** Bei Anwesenheit von Kationen mit schwachem Feld, z. B. beim Rb<sup>+</sup>-Salz in Abb. 1 a, ist die Bande zwar ein wenig, jedoch nur noch unwesentlich aufgespalten. Dies trifft insbesondere auch dann zu, wenn man ein Salz bei großem Hydratationsgrad

<sup>5</sup> Nach M. W. WOLKENSTEIN (Struktur und Physikalische Eigenschaften der Moleküle, Teubner, Leipzig 1960, S. 150) ist dieser für den Fall einer Zweifachbindung 0,55 Å.

<sup>6</sup> Der kleinwellenzahligen Komponente überlagert sich stets die schwache Bande der Deformationsschwingungen der >CH-Gruppen des Benzolrings in der Ringebene bei 1128 cm<sup>-1</sup> (vgl. <sup>2</sup>).



untersucht. Die Bande liegt unter diesen Bedingungen bei  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Nach der Aufspaltung liegt die höherwellenzahlige Bande stets über, die niederwellenzahlige stets unter  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

Der Abb. 5 entnehmen wir:

**6. Befund:** Die antisymmetrische Valenzschwingung  $\bar{\nu}_{as}$  des  $-\text{SeO}_3^-$ -Ions bei  $909\text{ cm}^{-1}$  ist zwar im Fall des  $\text{Na}^+$ -Salzes nicht merklich aufgespalten, im Fall des  $\text{Sc}^{3+}$ -Salzes beobachtet man aber ebenfalls eine beträchtliche Aufspaltung dieser Bande.

### Deutung unserer Bandenaufspaltung

Die Struktur des  $-\text{SeO}_3^-$ -Ions (I) und des  $-\text{SeO}_3^-$ -Ions (II):

SIMON und KRIEGSMANN<sup>7</sup> untersuchten das  $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ -Ion, SIEBERT<sup>8</sup> das  $\text{HOSO}_3^-$ - und das  $\text{FSO}_3^-$ -Ion und SIMON und SCHMIDT<sup>3</sup> das  $\text{HSO}_3^-$ -Ion. Die Autoren fanden, daß in diesen Fällen  $-\text{SO}_3^-$ -Ionen mit drei völlig gleichartigen SO-Bindungen vorliegen, die durch Mesomerie zwischen den Bindungselektronen entstehen<sup>8, 10, 11</sup>. Damit hat das  $-\text{SO}_3^-$ -Ion in diesen Fällen Pyramidenstruktur, d. h. es besitzt  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie. Dieselbe Struktur hat auch das  $-\text{SeO}_3^-$ -Ion (II).

Die antisymmetrische Valenzschwingung einer Gruppe mit  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie ist zweifach entartet. Wird die  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie gestört, so wird die Entartung der antisymmetrischen Valenzschwingung aufgehoben, d. h. man muß statt einer Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung zwei Banden finden<sup>12</sup>.

Eine derartige Aufhebung der Entartung kann dadurch zustandekommen, daß das  $-\text{SO}_3^-$ -Ion an eine andere Gruppe gebunden ist. Dies zeigt z. B. SIEBERT<sup>8</sup> durch Untersuchung des  $\text{NH}_2\text{SO}_3^-$ - und des  $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ -Ions. Er findet, daß in diesem Fall die Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung des  $-\text{SO}_3^-$ -Ions aufgespalten ist.

Die Aufspaltung der Bande durch Aufhebung der Entartung rührt bei uns nur in sehr untergeordnetem Umfang von der Störung der Symmetrie der Anionen her, die sie durch die Bindung an den Benzolring erfahren. Dies zeigt unser 2. und 3., vor allem aber unser 5. Befund. Denn wäre die Bindung des Anions an den Benzolring die wesentliche Ursache für die Aufhebung

der Entartung, dann dürfte die Aufspaltung weder vom Hydratationsgrad, noch von der Art des anwesenden Kations abhängen und müßte insbesondere auch bei Kationen mit schwachem Feld deutlich ausgeprägt sein.

Hiermit verursacht das Kation die Aufhebung der Entartung. Dies kann sowohl durch die Mitbewegung der Kationmasse bei der Schwingung des  $-\text{SO}_3^-$ -Ions als auch durch die Wechselwirkung Kation-Anion, insbesondere durch die Einwirkung des elektrostatischen Kationfeldes auf das Anion geschehen<sup>13</sup>.

Vergleichen wir die Verhältnisse beim  $\text{Zr}^{4+}$ - und  $\text{Hf}^{4+}$ -Salz in Tab. 1, Spalte 4 und 6: Das elektrostatische Kationfeld ist in diesen Fällen nahezu gleich stark. Die Masse des  $\text{Hf}^{4+}$ -Ions ist aber ungefähr doppelt so groß wie diejenige des  $\text{Zr}^{4+}$ -Ions. Die Aufspaltung der Bande unterscheidet sich nur um 10%. Damit kann die Masse des Kations für die Aufhebung der Entartung nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Somit **folgt:** Durch die Wechselwirkung des Kations mit den Anionen wird die Entartung der antisymmetrischen Valenzschwingung des  $-\text{SO}_3^-$ - bzw. des  $\text{SeO}_3^-$ -Ions aufgehoben, wobei die Einwirkung des elektrostatischen Kationfeldes auf das Anion die gewichtigste Ursache für die Aufhebung der Entartung ist. Dies zeigt uns der Gang der Bandenaufspaltung mit der Stärke des elektrostatischen Feldes des Kations — unser 3. Befund.

Darüber hinaus folgt aus dem Ergebnis, daß die Entartung aufgehoben wird: Das Kation kann nicht symmetrisch an das Anion angelagert sein.

Für eine unsymmetrische Anlagerung gibt es zwei Möglichkeiten; diese zeigen Abb. 6 a und b. Entweder befindet sich das Kation an einem der O-Atome des  $-\text{SO}_3^-$ - bzw.  $-\text{SeO}_3^-$ -Ions oder aber es befindet sich zwischen zwei O-Atomen.

Das Kation ist an ein bestimmtes O-Atom angelagert, wie dies Abb. 6 a zeigt. Denn wenn sich das Kation nicht an einem bestimmten O-Atom aufhalten würde, müßte man annehmen, daß es dann die Lage zwischen den drei O-Atomen der Lage zwischen zwei O-Atomen vorzieht. Die Lage zwischen den drei O-Atomen ist aber genau die symmetrische Lage, von der wir wissen, daß sie nicht vorkommt. Warum die Lage des Kations an einem O-Atom bevorzugt ist, werden wir weiter unten noch diskutieren.

<sup>7</sup> A. SIMON u. H. KRIEGSMANN, Chem. Ber. **89**, 1718 [1956].

<sup>8</sup> H. SIEBERT, Z. anorg. allg. Chem. **289**, 15 [1957].

<sup>9</sup> A. SIMON u. W. SCHMIDT, Z. Elektrochem. **64**, 737 [1960].

<sup>10</sup> G. ZUNDEL, Chem. Ber., in Vorbereitung.

<sup>11</sup> A. SIMON u. H. KRIEGSMANN, Z. physik. Chem. **204**, 369 [1955].

<sup>12</sup> K. NAKAMOTO, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, John Wiley & Sons, Inc., New York 1963, S. 87.

<sup>13</sup> Die Bande der symmetrischen Valenzschwingungen des  $-\text{SO}_3^-$ -Ions zeigt keine wesentlichen Veränderungen in Abhängigkeit von der Art des anwesenden Kations (1. Befund). Dies ist verständlich, denn diese Schwingung des  $-\text{SO}_3^-$ -Ions ist nicht entartet.

Vergleichen wir Abb. 1 a und 2 mit Abb. 5, so sehen wir:

**7. Befund:** Beim  $\text{Na}^+$ -Salz der Polystyrol-Sulfon-Säure beträgt die Aufspaltung  $38\text{ cm}^{-1}$ , bei dem der Polystyrol-Selenon-Säure ist die Bande jedoch nicht mehr merklich aufgespalten. Beim  $\text{Sc}^{3+}$ -Salz der Polystyrol-Sulfon-Säure beträgt die Aufspaltung  $131\text{ cm}^{-1}$  und bei demjenigen der Polystyrol-Selenon-Säure beträgt sie nur  $80\text{ cm}^{-1}$ , dies unter vergleichbaren Bedingungen. Somit ist bei den Salzen der Polystyrol-Sulfon-Säure die Aufspaltung der Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung weit größer als bei den Salzen der Polystyrol-Selenon-Säure.

Verständlich wird dieser Befund, wenn wir uns überlegen, wie die Aufhebung der Entartung zustandekommt. Anionen werden durch die Felder ihrer Kationen polarisiert; dies ist z. B. nach den Refraktionsuntersuchungen von FAJANS und JOOS<sup>14</sup> bekannt. Ist das Kation nun unsymmetrisch an das  $-\text{SO}_3^-$ - bzw.  $-\text{SeO}_3^-$ -Ion angelagert (Abb. 6), so wird hierdurch die Mesomerie zwischen den Bindungselektronen gestört<sup>10</sup>, was wiederum dazu führt, daß die  $\text{C}_{3v}$ - in die  $\text{C}_s$ -Symmetrie übergeht. Damit wird aber die Entartung der antisymmetrischen Valenzschwingung aufgehoben.

Einerseits macht dies den Gang der Aufspaltung mit der Stärke des Kationfeldes verständlich, andererseits muß im Hinblick auf diese Erklärung die Aufspaltung um so größer sein, je polarisierbarer das Anion ist. Wenn wir annehmen, daß das  $-\text{SO}_3^-$ -Ion polarisierbarer ist als das  $-\text{SeO}_3^-$ -Ion, verstehen wir damit unseren 7. Befund.

Vom Gesichtspunkt der Kation-Anion-Bindungsenergie aus betrachtet, erscheint es zunächst recht wunderbarlich, daß sich das Kation unsymmetrisch an das  $-\text{SO}_3^-$ - bzw.  $-\text{SeO}_3^-$ -Ion anlagert. Jedoch können wir auch dies verstehen: Das Kation polarisiert das Anion<sup>14</sup>. Zu der Ion-Ion-Wechselwirkung kommt damit die Wechselwirkung des Kations mit dem von ihm im Anion induzierten Dipol hinzu. Dies bringt einen zusätzlichen Energiegewinn bei der Anlagerung des Kations. Nun ist die Polarisierbarkeit einer Bindung in der Bindungsrichtung weitaus am größten. Betrachtet man die Wirkung des Kationfeldes auf eine SO- bzw. eine SeO-Bindung, so ist damit der Energiegewinn dann am größten, wenn sich das Kation in der SO-Bindungsrichtung an das O-Atom anlagert. Unter diesen Bedingungen ist nun der Energiegewinn offenbar größer, als wenn das Kationfeld zwar an allen drei SO- bzw. SeO-Bindungen

angreift, diese aber nur relativ wenig polarisiert, da es ja nicht in der Bindungsrichtung angreift. Hiermit spricht auch die Betrachtung der Kation-Anion-Bindungsenergie für die Anlagerung des Kations an ein bestimmtes O-Atom des Anions.

Die Aufhebung der Entartung steht hiermit in einem engen Zusammenhang mit der Induktionswechselwirkung Kation-Anion, und zwar hauptsächlich der Wechselwirkung des Kations mit dem von ihm im Anion induzierten Dipol.

Die Besonderheiten, die wir beim  $\text{Cu}^{2+}$ - und  $\text{Zn}^{2+}$ -Salz beobachten (4. Befund), zeigen, daß auch andere Arten der Kation-Anion-Wechselwirkung für die Aufhebung der Entartung von Bedeutung sind. Ohne wesentliche Bedeutung ist jedoch die Ion-Ion-Wechselwirkung, denn sie verändert die Struktur des Anions nicht.

$\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  sind Ionen der Übergangselemente. Die d-Elektronen dieser Ionen verursachen eine kräftigere, nämlich kovalente Wechselwirkung dieser Kationen mit den  $-\text{SO}_3^-$ -Ionen. Im einzelnen haben wir die Natur dieser Wechselwirkung im Zusammenhang mit der Wechselwirkung zwischen Ion und Hydratwasser in<sup>15</sup> betrachtet. Die Folgen dieser kovalenten Wechselwirkung Kation-Anion für die Struktur des Anions führen offensichtlich ebenfalls zu einer Aufspaltung der Bande der antisymmetrischen Valenzschwingung, wodurch sich unser 4. Befund erklärt.

Sieht man von diesen Besonderheiten ab, so erscheint es zunächst möglich, daß wir den Zusammenhang zwischen der Bandenaufspaltung, dem elektrostatischen Feld und der Polarisierbarkeit des Anions quantitativ formulieren. Dem steht jedoch noch eine Schwierigkeit entgegen: Es befindet sich häufig auch nach scharfer Trocknung am Kation noch ein wenig Wasser. Wie wir in<sup>16</sup> im Zusammenhang mit einer Betrachtung des Dissoziationsvorganges näher diskutieren, beeinflußt dieses die Aufspaltung wesentlich. Deshalb müssen wir augenblicklich noch auf eine quantitative Formulierung verzichten.

Wir sehen hiermit, daß die elektrostatischen Felder die Entartung entarteter Molekülschwingungen aufheben, wobei die Aufspaltung der Energieniveaus um so größer ist, je größer die am Molekül angelegte elektrische Feldstärke und je polarisierbarer das Molekül in der Feldrichtung ist.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Mittel, welche für die Durchführung dieser Arbeit notwendig waren.

<sup>14</sup> K. FAJANS u. G. JOOS, Z. Phys. **23**, 1 [1924].

<sup>15</sup> G. ZUNDEL u. A. MURR, Z. Phys. Chem. Frankfurt, im Druck.

<sup>16</sup> G. ZUNDEL u. A. MURR, Chem. Ber., in Vorbereitung.