Ultrarote Eigenfrequenzen der Chlorate, Bromate, Jodate.

Von Clemens Schaefer und Martha Schubert in Marburg.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 23. August 1921.)

Unsere früheren Messungen¹⁾ bei den Karbonaten (CO_3 -Gruppe) und den Nitraten (NO_3 -Gruppe) hatten ergeben, daß der CO_3 -Gruppe folgende Maxima der Reflexionen eigentümlich sind²⁾:

$$\lambda_1 = 6,5 \mu, \quad \lambda_2 = 11,5 \mu, \quad \lambda_3 = 14,5 \mu,$$

und ebenso der NO_3 -Gruppe die folgenden:

$$\lambda_1 = 7,5 \mu, \quad \lambda_2 = 12,5 \mu, \quad \lambda_3 = 15,0 \mu.$$

Diese auffallende Übereinstimmung — die Maxima der NO_3 -Gruppe sind lediglich gegenüber denen der CO_3 -Gruppe etwas nach längeren

Fig. 1.

a) Natriumchlorat, b) Kaliumchlorat, c) Silberchlorat, d) Baryumchlorat.

Wellenlängen verschoben, entsprechend dem höheren Atomgewicht des N gegenüber dem C — legte es nahe, die entsprechende Untersuchung auch bei den Chloraten (ClO_3 -Gruppe), den Bromaten (BrO_3 -Gruppe) und den Jodaten (JO_3 -Gruppe) auszuführen. Die Messungen sind bereits seit mehr als Jahresfrist beendet; ihre Veröffentlichung

¹⁾ Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. 50, 283, 1916; ebenda 55, 577, 1918.

²⁾ Die Wellenlängenangaben sind nur ungefähre.

hat sich wegen des Weggangs des einen von uns von Breslau bis jetzt unliebsam verzögert.

Zur Untersuchung gelangten die Substanzen, die in der ersten Kolumne der folgenden Tabelle aufgeführt sind; die zweite Kolumne enthält die Angabe des Kristallsystems, die dritte die Angabe, welcher Schnitt untersucht wurde, die vierte Bemerkungen, die sonst zur Charakteristik von Wert sind, die fünfte endlich die beobachteten Reflexionsmaxima.

Name	Kristall-system	Untersucher Schnitt	Bemerkungen	Beob. Reflexionsmaxima
NaClO_3 . .	regulär	—	Platte aus kleinen Kristallen zusammengesetzt	$\lambda_1 = 10,04 \mu$ $\lambda_2 = 16,04 \mu$
KClO_3 . .	monoklin	—	gepreßtes Kristallpulver ¹⁾	$\lambda_1 = 10,12 \mu$ $\lambda_2 = 16,22 \mu$
AgClO_3 . .	tetragonal	—	gepreßtes Kristallpulver ¹⁾	$\lambda_1 = 10,76 \mu$ $\lambda_2 = 16,38 \mu$
$\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ + 1 H_2O .	monoklin prismatisch	Schnitt H Symmetrieebene	Platte aus kleinen Kristallen zusammengesetzt	$\lambda_1 = 10,24 \mu$ $\lambda_2 = 19,6 \mu$
NaBrO_3 . .	regulär	—	Schnitt aus einem großen Kristall	$\lambda_1 = 12,24 \mu$
AgBrO_3 . .	—	—	gepreßtes Kristallpulver ¹⁾	$\lambda'_1 = 12,62 \mu$ $\lambda''_1 = 13,10 \mu$
$\text{Cd}(\text{BrO}_3)_2$ + 2 H_2O .	rhombisch	Schnitt H ac-Ebene	Platte aus kleinen Kristallen zusammengesetzt	$\lambda'_1 = 12,32 \mu$ $\lambda'_2 = 13,20 \mu$
$\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ + 1 H_2O .	monoklin	Schnitt H ac-Ebene	Platte aus kleinen Kristallen zusammengesetzt	$\lambda'_1 = 12,3 \mu$ $\lambda''_1 = 12,64 \mu$
KJO_3 . . .	—	—	gepreßtes Kristallpulver ¹⁾	$\lambda'_1 = 12,48 \mu$ $\lambda''_1 = 13,16 \mu$

Die Verhältnisse erkennt man am einfachsten durch Betrachten der Fig. 1 bis 3, die ohne weitere Erklärung verständlich sind.

Im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken:

Drei Maxima (wie bei den Karbonaten und Nitraten) sind hier nicht beobachtet. Das braucht aber nicht gegen die Voraussetzung zu sprechen, von der wir oben ausgegangen sind: denn wegen des höheren Atomgewichtes von Cl, Br und J müssen die Wellenlängen sämtlich nach längeren Wellen verschoben sein. In der Tat finden wir ja auch das erste Maximum der Chlorate hier erst bei etwa $10,5 \mu$, das der Bromate bei etwa 12μ und das des einen untersuchten Jodats bei etwa $12,5 \mu$. Bei den Chloraten ist noch ein zweites Maximum

¹⁾ Vgl. hierzu: Cl. Schaefer u. M. Schubert, Ann. d. Phys. 55, 581, 1918.

bei etwa $16\ \mu$ vorhanden; nimmt man an, daß dieses dem zweiten Maximum der Karbonate bei $11,5\ \mu$ und dem der Nitrates bei $12,5\ \mu$ entspricht, so ist auch hier die starke Verschiebung nach rechts im Einklang mit unserer Auffassung. Bei den Bromaten und Jodaten

Fig. 2.

a) Natriumbromat, b) Silberbromat, c) Cadmiumbromat, d) Baryumbromat.

Fig. 3. Kaliumjodat.

wäre dann im selben Sinne anzunehmen, daß das zweite Maximum schon jenseits $20\ \mu$ liegt, und ebenso würde es dann mit dem dritten Maximum sein müssen, daß dann sowohl bei den Chloraten als auch bei den Bromaten und Jodaten jenseits $20\ \mu$ herausgerückt wäre.

Natürlich bieten die hier angeführten Tatsachen keinen Beweis, daß es sich wirklich so verhält und eine weitere Untersuchung in dieser Richtung ist notwendig. Daß aber wirklich das erste Maximum

der Chlorate, Bromate und Jodate innerlich mit dem entsprechenden ersten Maximum der Karbonate und Nitate zusammengehört, kann man durch folgende Überlegung noch weiter stützen: Man sollte in diesem Falle erwarten, daß ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen

Fig. 4.

der Lage dieser ersten Maxima und den Atomgewichten von C, N, Cl, Br, J vorhanden wäre. Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein, wie ein Blick auf die Fig. 4 lehrt, in der die Atomgewichte als Abszissen, die Eigenwellenlängen des ersten Maximums als Ordinaten aufgetragen sind. Auch die zweiten Reflexionsmaxima, gegen die Atomgewichte aufgetragen, liegen auf einer glatten Kurve; nur ist diese letztere nicht sehr beweiskräftig, weil eben nur drei Punkte derselben bestimmt sind. Jedenfalls aber dürfen wir sagen, daß die Tatsachen nicht im Widerspruch mit unserer Auffassung stehen.

Im einzelnen zeigen die Fig. 1 bis 3 manches Interessante, worauf hier wenigstens hingewiesen sei. Bei jeder Gruppe (z. B. bei den Chloraten) findet im allgemeinen wieder eine Verschiebung der Lage der Maxima mit dem Atomgewicht des Metallions (Na, K, Ag, Ba) statt. Doch findet sich z. B. das erste Maximum des Silberchlorats stärker nach rechts gerückt, als das des Bariumchlorats; etwas Analoges findet bei den Bromaten statt. Doch sei hier nur die Tatsache konstatiert, ohne daß wir auf eine Diskussion der Gründe dafür näher eingehen wollen, die einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben soll.

Im einzelnen zeigen die Fig. 1 bis 3 manches Interessante, worauf hier wenigstens hingewiesen sei. Bei jeder Gruppe (z. B. bei den Chloraten) findet im allgemeinen wieder eine Verschiebung der Lage der Maxima mit dem Atomgewicht des Metallions (Na, K, Ag, Ba) statt. Doch findet sich z. B. das erste Maximum des Silberchlorats stärker nach rechts gerückt, als das des Bariumchlorats; etwas Analoges findet bei den Bromaten statt. Doch sei hier nur die Tatsache konstatiert, ohne daß wir auf eine Diskussion der Gründe dafür näher eingehen wollen, die einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben soll.

Soweit möglich, sind die doppelbrechenden unter den obigen Kristallen auch im polarisierten Lichte untersucht worden. Hier ergab sich stets, daß eine beim regulären Kristall einfache Eigenschwingung sich beim einachsigen Kristall in zwei, beim zweiachsigen Kristall in drei Eigenschwingungen aufspaltet, die den verschiedenen Schwingungsrichtungen im Kristall zugeordnet sind, genau, wie wir es früher gefunden haben. Ein genaueres Eingehen hierauf ist daher unnötig.

Als Resultat ist also die Existenz von bestimmten Eigenfrequenzen festzustellen, die bzw. der ClO_3^- , der BrO_3^- und der JO_3^- -Gruppe zuzuschreiben sind.

Marburg und Breslau, im August 1921.