

## Physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XII. Der Raman-Effekt als Hilfsmittel zur Konstitutionserforschung.

Von Dr. GERTRUD KORNFELD, Privatdozent an der Universität Berlin.

(Eingeg. 27. Februar 1930.)

Die vertiefte Einsicht in den Zusammenhang zwischen dem Bau und den spektralen Eigenschaften chemischer Verbindungen, wie sie die Quantentheorie in ihren Auswirkungen gebracht hat, hat im Raman-Effekt einen neuen Weg zur Erkenntnis der Struktur erschlossen, als wichtige Ergänzung zur Deutung der Bandenspektren im ultraroten und sichtbaren bzw. ultravioletten Gebiet. Zum besseren Verständnis sei an die Methode der Erforschung der Struktur aus den Bandenspektren vorher in Kürze erinnert.

Die gleiche Beziehung, die die Grundlage der Theorie der Atomspektren bildet, ist auch für die von den Molekülen ausgesandten oder absorbierten Bandenspektren maßgebend:

$$E_1 - E_2 = h\nu.$$

Hier sind  $E_1$  und  $E_2$  die Energiebeträge, die zwei verschiedenen Zuständen des Atoms oder Moleküls entsprechen, ihre Differenz ist das Energiequantum, das beim Übergang von einem Zustand zum anderen aus- oder eingestrahlt wird, je nachdem, ob es sich um den Übergang von dem energiereicheren in den energieärmeren Zustand handelt oder um den umgekehrten Vorgang<sup>1)</sup>.

Beim Atom sind nun die verschiedenen Energiezustände nur an verschiedene Quantenbahnen des Elektrons geknüpft, während es im Molekül noch andere Möglichkeiten zur Änderung der inneren Energie gibt, die Änderung der Rotationsenergie und die Änderung der Schwingungsenergie zweier Atome im Molekül gegeneinander. Sofern durch eine solche Energieänderung die Verteilung der elektrischen Ladung im Molekül verändert wird, kann sie ebenfalls, wie die Änderung der Elektronenbahn, Anlaß zu Ein- oder Ausstrahlung werden. Die diesen Änderungen entsprechenden Energiebeträge sind aber wesentlich kleiner, als die der „Elektronensprünge“ es meistens sind, und dementsprechend sind die Frequenzen der Strahlung viel kleiner, also die Wellenlängen viel größer. Den Änderungen der Rotationsenergie von Molekülen entsprechen einfache Banden, die aus Linienfolgen mit gleichen Frequenzabständen im langwelligen Ultrarot bestehen (die Wellenlängen sind im Gebiet von 100  $\mu$ , also 0,1 mm), für die Änderungen der Schwingungsenergie sind die Energiequanten beträchtlich größer, so daß bei Zimmertemperatur die meisten Moleküle sich noch im Grundzustand oder im Zustand des ersten Schwingungsquantums befinden. Die Änderung um ein Schwingungsquantum, verbunden mit der gleichzeitigen Änderung der Rotationsquantenzahlen, liefert im Spektrum wieder einfache Banden aus Linienfolgen mit nahezu gleichen Frequenz-

abständen<sup>2)</sup>, die aber jetzt im kurzwelligen Ultrarot liegen, also bei wenigen tausendstel Millimetern.

Man kann demnach aus den ultraroten Bandenspektren wichtige Aufschlüsse über die Struktur des Moleküls erhalten, denn aus den Rotationsquanten kann man die Größe des Trägheitsmoments um die Rotationsachse und damit den Molekülradius senkrecht zur Rotationsachse errechnen, und die Größe der Schwingungsquanten gibt ein Maß für die Bindungsfestigkeit der Atome im Molekül oder in einer Molekülgruppe und kann auch zur Identifizierung dieser Gruppe in verschiedenen Molekülverbänden führen.

Experimentell ist das Arbeiten im ultraroten Gebiet nicht ganz einfach und erfordert die Beherrschung besonderer Spezialmethoden; nur für das kurzwelligste Ultrarot gibt es jetzt besonders sensibilisierte photographische Platten. Es ist aber auch nicht bei allen Stoffen möglich, ultrarote Spektren zu erhalten: weiter oben war bereits die Einschränkung erwähnt worden, daß die Übergänge zwischen den Energiestufen nur dann mit Strahlung verknüpft sind, wenn dabei eine Verschiebung der elektrischen Ladung eintritt. Dies tritt bei Änderung der Rotation oder Schwingung nur bei heteropolaren Molekülen ein, und es gibt demgemäß z. B. keine ultraroten Bandenspektren der zweiatomigen Gase, die aus gleichen Atomen aufgebaut sind, wie  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$  usw. Trotzdem können wir aus spektralen Daten auch bei diesen Gasen Aufschluß über die Rotations- und Schwingungsquanten erhalten, und zwar aus den Banden im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. Während nämlich bei den Atomen ein Elektronensprung einer einzigen Linie entspricht, ist der Elektronensprung bei den Molekülen mit den verschiedensten Änderungen der Rotations- und Schwingungsquantenzahlen gekoppelt, und diese vielfältigen Möglichkeiten ergeben anstatt einer Linie ein ganzes Bandensystem. Durch Einordnung der Teilbanden kann man dann die Schwingungsquantenzahlen der beiden Zustände feststellen, die den verschiedenen Elektronenquantenzahlen zugeordnet sind. So kann man grundsätzlich bei allen Stoffen, die im zugänglichen Teil des Spektrums in Absorption oder Emission ein Bandenspektrum aufweisen, die für den Bau des Moleküls so wichtigen Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen ermitteln, aber diese Analyse stößt doch auf Schwierigkeiten und ist oft, besonders bei mehratomigen Molekülen, gar nicht durchführbar.

Die Raman-Strahlung scheint demnach imstande, eine wichtige Lücke auszufüllen, und diese Strahlung soll uns im folgenden beschäftigen. Sie beruht darauf, daß monochromatische Strahlung durch Streuung heterochromatisch wird, und ist demnach ein Phänomen, das auf Grund klassischer Vorstellungen völlig undenkbar gewesen wäre, das aber schon nach der älteren Quantentheorie vorhergesagt war, und das experimentell im Jahre 1928 unabhängig und fast gleichzeitig durch Raman einerseits und durch Landsberg und

<sup>2)</sup> Diese Linienfolgen zeigen in der Mitte einen größeren Abstand, das sog. Ausfallen der Nulllinie.

<sup>1)</sup>  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum,  $6,55 \cdot 10^{-27}$  erg $\cdot$ sec.— $^1$ ,  $\nu$  die Frequenz der Strahlung in sec.— $^1$ , also in Schwingungszahlen. Vielfach bedient man sich für spektroskopische Angaben der Wellenzahlen  $\nu_w$ , die durch die Beziehung  $\nu_w = \frac{\nu}{c}$  mit den Schwingungszahlen verknüpft sind, wobei  $c$  die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.  $\nu_w$  ist einfach das Reziproke der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $\nu_w = \frac{1}{\lambda}$ , während  $\nu = \frac{c}{\lambda}$ .

Mandelstam andererseits festgestellt wurde<sup>3)</sup>. Beide stellten fest, daß monochromatisches Licht bei der Streuung heterochromatisch wird, daß also im Streulicht einer Linie von bestimmter Frequenz im Spektrographen neben dieser ursprünglichen Linie noch andere Linien erscheinen, wenn auch viel schwächer. Die Frequenzen dieser Nebenlinien, dieser Trabanten, sind um bestimmte Differenzen von der Frequenz der eingestrahnten Linie verschieden, und die gleichen Differenzen zwischen Trabanten und eingestrahelter Linie zeigen sich auch bei Verwendung einer anderen Linie, wenn nur der streuende Körper gleichgeblieben ist. In Abb. 1<sup>4)</sup> sieht man, daß

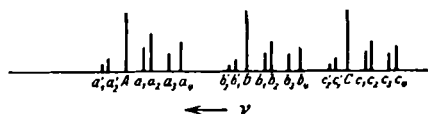


Abb. 1.

die Abstände der Trabanten  $a_1, a_2$  usw. von der eingestrahnten Frequenz  $a$  ebenso groß sind wie die der Trabanten  $b_1, b_2$  usw. von der eingestrahnten Frequenz  $b$ , und das gleiche gilt für die eingestrahnte Frequenz  $c$ .

Welchen Bruch mit den klassischen Vorstellungen diese Erscheinung darstellt, sieht man deutlich, wenn man sich vorstellt, die gelbe Natriumlinie sollte durch Streuung an irgendeinem Körper nun auch noch die rote Kaliumlinie enthalten. Eine solche Umwandlung monochromatischen Lichts erinnert an die Fluoreszenzerscheinungen, unterscheidet sich aber in wesentlichen Punkten davon. Zunächst wird das Licht bei der Raman-Strahlung vom streuenden Körper nicht absorbiert, während Fluoreszenz nur nach Absorption möglich ist, sodann aber — und dieses Kriterium ist experimentell sehr leicht feststellbar — ist nicht die Frequenz des vom streuenden Körper ausgesandten Lichts für diesen charakteristisch, sondern die Frequenzdifferenz gegenüber dem eingestrahnten, die dann auch für jede eingestrahnte Frequenz stets gleichbleiben muß. Es gibt ein Analogon dazu im Röntgengebiet, den Compton-Effekt, der schon 1923 entdeckt wurde. Dort handelt es sich um Streuung von harten, also sehr kurzwelligen Röntgenstrahlen an Elektronen. Im Sinn der Korpuskulartheorie des Lichts ist es ein Zusammenstoß eines Quants mit einem Elektron, wobei das Elektron auf Kosten der Energie des Quants kinetische Energie erlangt. Das gestreute Quant  $h\nu'$  ist kleiner als das ursprüngliche  $h\nu$ , also dementsprechend auch die Frequenz, die gestreute Röntgenstrahlung ist weicher. Wollte man die Beziehung zum Compton-Effekt so eng wie möglich gestalten, so müßte man nach Linien suchen, die bei der Streuung dadurch entstehen, daß das eingestrahnte Licht bei der Streuung im Atom oder Molekül einen Elektronensprung hervorruft. Dieser Effekt ist bisher nicht gefunden worden, einatomige Ionen in verdünnter Lösung oder im Kristallgitter zeigen im untersuchten Gebiet keine Raman-Linien, deren Auftreten ist an Moleküle gebunden, und es liegt nahe, die Änderungen der Rotations- und Schwingungsenergien damit in Zusammenhang zu bringen. Wie zahlreich bei einem komplizierten Molekül die Raman-Linien sind, zeigt die von Raman und Krishnan mitgeteilte Tabelle 1 über die Streuung an

Toluol bei Einstrahlung dreier sehr nahe aneinanderliegender Quecksilberlinien<sup>5)</sup>.

In der zweiten Spalte sind die willkürlich geschätzten Intensitäten  $J$  angegeben, die Frequenzen sind in Wellenzahlen ausgedrückt.  $\nu_0$  ist die Frequenz der erregenden Linie, wobei angenommen ist, daß nur die intensivste von den dreien dafür in Betracht kommt, unter  $\delta\nu$  sind die für die Energieniveaus des Toluols charakteristischen Frequenzdifferenzen angegeben, die sich genau so bei der Erregung mit einer anderen Wellenlänge wiederfinden müssen.

Tabelle 1. Raman-Spektrum des Toluols bei Erregung mit den blauviolettten Hg-Linien: 4358,3 Å, 4347,5 Å und 4339,2 Å.

$\lambda$ (Angström)	$J$ (willkürlich)	$\gamma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
4176,1	0	23939	22938	—1001
4213,7	0	23723	22938	— 787
4262,3	0	23455	22938	— 517
4315,6	1	23165	22938	— 227
4339,2	15	23039	—	—
4347,4	30	22995	—	—
4358,3	200	22938	—	—
4399,5	2	22723	22938	215
4424,9	1	22593	22938	345
4448,4	0	22474	22938	521
4459,3	2	22419	22938	519
4479,8	1	22316	22938	622
4501,7	0	22208	22938	787
4512,8	4	22153	22938	785
4547,1	0	21986	22938	1009
4558,0	7	21933	22938	1005
4563,0	1	21909	22938	1029
4591,0	1	21776	22938	1162
4600,8	2	21729	22938	1209
4638,0	1	21555	22938	1383
4648,3	0	21507	22938	1431
4664,0	0	21435	22938	1503
4685,5	2	21336	22938	1602
4994,3	0	20017	22938	2921
5027,3	1	19886	22938	3052

An Tabelle 1 sind zwei Resultate besonders bemerkenswert: Zunächst die Tatsache, daß unter den gestreuten Linien auch solche von größerer Frequenz als die erregende sind, es kann also vom streuenden Molekül auch durch Übergang von einem Zustand höherer Anregung in einen weniger energiereichen Energie abgegeben werden, allerdings sind diese Linien besonders schwach, der Vorgang ist selten, und seine Wahrscheinlichkeit nimmt mit wachsendem Frequenzabstand von der erregenden Linie schnell ab. Ferner sieht man aber auch, daß die Intensitäten der Raman-Linien überhaupt sehr klein sind im Verhältnis zur Intensität der erregenden, es wird also verständlich, daß sie nur bei sehr intensivem Primärlicht erkennbar werden. Die experimentelle Anordnung ist meist so, daß man im streuenden Medium ein Bild der Lichtquelle entwirft und dieses Bild mit dem Spektrographen anvisiert, dann sind allerdings Stunden bzw. Tage als Expositionszeit erforderlich, um auch die schwächeren Linien noch zu erhalten.

In Abb. 2<sup>6)</sup> ist die Anordnung schematisch dargestellt, durch den Spalt des Spektrographen S wird das im streuenden Körper M durch die Linse L entworfene Bild  $Q'$  der Lichtquelle  $Q$  anvisiert. Von Wood<sup>7)</sup> ist eine wesentlich lichtstärkere Anordnung

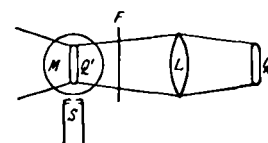


Abb. 2.

<sup>3)</sup> Eine übersichtliche Zusammenstellung dieses Gebiets bringt der Artikel von P. Pringsheim im 21. Band des Handbuchs der Physik von Geiger & Scheel (Verlag Springer), S. 607—633. Soweit Arbeiten erwähnt werden, die in diesem Artikel schon angeführt sind, sollen hier nähere Zitierungen unterbleiben.

<sup>4)</sup> Aus Handbuch d. Physik (Verlag Springer), Bd. 21, S. 608.

<sup>5)</sup> Dem erwähnten Artikel von P. Pringsheim entnommen.

<sup>6)</sup> Aus Handbuch d. Physik (Verlag Springer), Bd. 21, S. 608.

<sup>7)</sup> Vgl. den Handbuchartikel.

angegeben, wobei Lichtquelle und streuender Körper nebeneinander im Innern eines reflektierenden Zylinders angebracht sind. In Abb. 3<sup>a)</sup> ist die Anordnung in Vorder- und Seitenansicht dargestellt, die Achse des streuenden Systems M wird durch die Linse L auf den Spektrographenspalt abgebildet, das System M wird vor zu starker Erwärmung durch die danebenstehende Lampe Q durch Wasserkühlung geschützt. R<sub>1</sub> R<sub>2</sub> ist der reflektierende Zylinder.

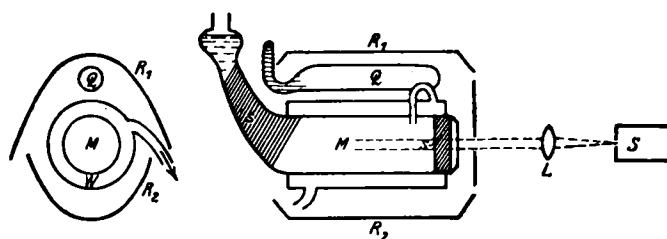


Abb. 3.

Als Lichtquelle wird in den meisten Fällen die Quecksilberlampe verwandt, die verschiedene durch Lichtfilter voneinander trennbare intensive Linien enthält, denn es ist ja wichtig, nachzuprüfen, ob die Streuung verschiedener Linien die gleichen Frequenzdifferenzen ergibt.

Die Raman-Spektren sind an den Stoffen unabhängig von ihrem Aggregatzustand gewonnen worden, in Lösungen erhält man die Raman-Linien des Lösungsmittels neben denen des gelösten Stoffes. Das ist sehr verständlich, wenn sie tatsächlich durch innermolekulare Energieübergänge verursacht werden, denn die Moleküle bleiben ja im flüssigen Zustand oder in Lösung erhalten und ebenso im Kristall, falls es sich um ein Molekülgitter und kein Ionengitter handelt. Die Berechtigung der Annahme, daß beim Streuprozeß Strahlungsenergie zum Teil in Rotations- und Schwingungsenergie verwandelt wird, hat der Vergleich der Daten aus den Raman-Spektren mit den aus der Bandenspektroskopie sich ergebenden gezeigt. In Tabelle 2<sup>a)</sup>

Tabelle 2. Vergleich der aus Raman-Spektren berechneten und der ultraroten Banden-Wellenlängen in  $\mu$  (Intensitäten J willkürlich geschätzt).

Benzol				Xylol				Quarz			
$\lambda_{Ra}$	J	$\lambda_{u.r.}$	J	$\lambda_{Ra}$	J	$\lambda_{u.r.}$	J	$\lambda_{Ra}$	J	$\lambda_{u.r.}$	J
16,5	5	12,95	3	18,6	3	—	—	118	0	—	—
11,7	3	11,8	4	13,7	7	13,6	8	94	0	—	—
10,1	10	10,3	4	12,0	3	—	—	80	5	78	0
—	—	9,75	10	9,9	8	9,8	3	48	6	—	—
8,5	2	8,67	8	9,5	0	9,5	1	38,2	2	36	1
7,3	0	—	—	9,1	1	8,9	2	28,5	1	—	—
—	—	6,75	10	8,0	3	—	—	24,7	1	26	4
6,28	4	—	—	7,25	4	7,26	3	21,5	10	21	10
6,23	3	6,2	0	6,83	1	6,86	5	14,2	2	14,8	1
—	—	5,5	2	6,47	1	6,73	5	12,5	0	12,5	4
—	—	4,8	2	6,20	4	6,20	1	8,6	1	8,5–9	9
—	—	4,2	3	5,25	3	5,25	1	—	—	—	—
3,27	5	3,25	10	3,40	6	3,40	6	—	—	—	—
—	—	2,49	6	3,25	8	3,25	1	—	—	—	—

ist die Übereinstimmung der Wellenlängen, die sich aus den Frequenzdifferenzen der Raman-Linien mit den erregenden Linien errechnen, mit den bei Messungen im ultraroten Gebiet gefundenen an drei Beispielen gezeigt, bei Benzol, Xylol und am Quarz.

Die Übereinstimmung der Wellenlängen ist gut, die Intensitäten sind aber nach den beiden Methoden so verschieden, daß viele Übergänge, die nach der einen

<sup>a)</sup> Aus Handbuch d. Physik (Verlag Springer), Bd. 21, S. 609.

<sup>b)</sup> Tabelle 2 und 3 sind ebenfalls dem Handbuchartikel entnommen.

Methode gefunden wurden, nach der anderen überhaupt nicht in Erscheinung treten. Dies hat sich im Verlauf der Untersuchungen allgemein herausgestellt, und die Dispersionstheorie von Kramers und Heisenberg läßt, wie Carrelli und fast gleichzeitig noch mehrere andere Forscher zeigen konnten, dies Ergebnis voraussehen. Die Auswahlregel für die Energieübertragung beim Streuprozeß ist gänglich anders als die Auswahlregel für die Energieübertragung bei Absorption oder Emission. Für letztere ist, wie schon erwähnt wurde, eine Verschiebung der elektrischen Ladung Vorbedingung, so daß wir bei homöopolaren Molekülen keine Banden im Ultrarot finden. Hingegen liefert der Raman-Effekt bei Untersuchungen an flüssigem Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff die Frequenzen für die beiden ersten Schwingungsquanten, die mit den aus den Bandenspektren im Ultraviolett errechneten gut übereinstimmen (vgl. Tabelle 3). Wir haben aber in Ta-

Tabelle 3. Raman-Spektren von flüssigem O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

Substanz	Wellenlänge (in Å)		J <sub>Ra</sub>	Frequenz (in cm <sup>-1</sup> )		$\delta \nu_{Ra}$	$\delta \nu_{u.v.}$
	erregend	Raman		erregend	Raman		
O <sub>2</sub>	4047	4317	1	24705	23152	1553	1552
	4358	4674	2	22938	21387	1551	
	4358	5027	0	22938	19889	3049	3085
	4047	4469	1	24705	22371	2334	
N <sub>2</sub>	4358	4849	00	22338	20616	2322	2331
	4358	4980	1	24705	20073	4632	
	4358	4427	2	22938	22584	354	347
	4358	4473	4	22938	22350	588	
H <sub>2</sub>	4047	4864	1	24705	20556	4149	4159

belle 2 auch gesehen, daß es ultrarote Frequenzen gibt, denen keine Frequenzdifferenzen des Raman-Spektrums entsprechen: die Auswahlregeln sind eben völlig verschieden. Denn während für die Intensität einer Linie in Emission oder Absorption die Wahrscheinlichkeit des spontanen Übergangs zwischen den beiden Energieniveaus maßgebend ist, hängt die Intensität der entsprechenden Raman-Linie nach der Theorie von Kramers und Heisenberg gar nicht davon ab, sondern nur von der Wahrscheinlichkeit des spontanen Übergangs von jedem der beiden Energieniveaus zu einem dritten gemeinsamen.

Für die Anwendung folgt daraus, daß die Untersuchung des Raman-Spektrums die Anwendung der anderen Methoden nicht entbehrlich macht, wenn alle möglichen Energieübergänge erfaßt werden sollen, aber eine sehr wertvolle Ergänzung der anderen Methode bildet. Zahlreiche Untersuchungen an anorganischen und organischen Stoffen sind schon in der kurzen Zeit seit der Entdeckung des Raman-Effektes mit gutem Erfolg angestellt worden, und es mögen noch einige Beispiele folgen<sup>10)</sup>. Bei verschiedenen aromatischen Substanzen sind drei gemeinsame Frequenzdifferenzen gefunden worden, die man wohl der Ringbildung zuschreiben muß. In Tabelle 4<sup>11)</sup> sind die entsprechenden

Tabelle 4. Charakteristische Wellenlängen für die Ringbildung, aus Raman-Frequenzen errechnet.

Benzol . . . . .	6,234 $\mu$	10,09 $\mu$	16,54 $\mu$
Toluol . . . . .	6,238 $\mu$	9,98 $\mu$	16,10 $\mu$
Athylbenzol . . . . .	6,231 $\mu$	9,98 $\mu$	16,12 $\mu$

<sup>10)</sup> Eine sehr ausführliche Darstellung und Diskussion der aus dem Raman-Effekt möglichen Schlüsse auf die Konstitution findet sich in der ganz kürzlich erschienenen Abhandlung von A. Dadiou und K. W. F. Kohlrusch: Raman-Effekt und Chemie (Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 251–282 [1930]).

<sup>11)</sup> Die Werte für die Tabellen 4, 5 und 6 sind der Arbeit von J. Söderqvist entnommen (Ztschr. Physik 59, 446 bis 465 [1930]).

Wellenlängen ersichtlich. Ferner findet man bei allen Kohlenwasserstoffen eine charakteristische Wellenlänge, die man der C-H-Bindung zuschreiben muß, aber sie ist

Tabelle 5. Charakteristische Wellenlängen für die C-H- und die CH<sub>3</sub>-Gruppe in aromatischen und aliphatischen Verbindungen, aus Raman-Frequenzen errechnet.

	$\lambda$ -CH	$\lambda$ -CH <sub>3</sub>
Toluol . . . . .	3,275 $\mu$	3,425 $\mu$
Äthylbenzol . . . . .	3,276 $\mu$	3,409 $\mu$
Äthylchlorid . . . . .	3,373 $\mu$	3,401 $\mu$
Äthylbromid . . . . .	3,373 $\mu$	3,420 $\mu$
n-Propylchlorid . . . . .	3,380 $\mu$	3,404 $\mu$
n-Propylbromid . . . . .	3,375 $\mu$	3,407 $\mu$

Tabelle 6. Charakteristische Wellenlängen, aus Raman-Frequenzen errechnet (mit Ausnahme der für C-H und CH<sub>3</sub> charakteristischen).

n-Propylchlorid	15,38 $\mu$	12,69 $\mu$	11,69 $\mu$	9,70 $\mu$	6,927 $\mu$	3,478 $\mu$
					3,431 $\mu$	3,335 $\mu$
n-Propylbromid	15,44 $\mu$	12,87 $\mu$	11,92 $\mu$	9,75 $\mu$	6,975 $\mu$	3,480 $\mu$
					3,446 $\mu$	3,340 $\mu$

bei aliphatischen um etwa 0,1  $\mu$  größer als bei aromatischen, während die für die CH<sub>3</sub>-Gruppe charakteristische Wellenlänge für aliphatische und aromatische Verbindungen gleich ist. (Tabelle 5). Schließlich ist noch in Tabelle 6 gezeigt, wie genau der analoge Bau

der verschiedenen Halogenalkyle sich in den aus Raman-Frequenzdifferenzen errechneten charakteristischen Wellenlängen ausdrückt, die Wellenlängen beim Bromid sind den beim Chlorid gefundenen fast gleich, nur um einen geringen Betrag größer.

Es ist auch aus diesen wenigen Beispielen wohl ohne weiteres ersichtlich, welche Bedeutung die Beschäftigung mit dem Raman-Spektrum für die Strukturchemie gewinnen muß.

Zusammenfassend sei nochmals hervorgehoben, welche Rolle dem Raman-Effekt bei der Konstitutionsermittlung zukommt. Er liefert die Möglichkeit, die Eigenschwingungen bestimmter Atomgruppen im Molekül und ihre Änderung durch konstitutive Einflüsse festzustellen. Diese Möglichkeit war vorher nur einmal durch die Ultrarotforschung gegeben, die aber große experimentelle Anforderungen stellt und auch nicht überall anwendbar ist, und ferner durch die Auswertung der Banden im sichtbaren und ultravioletten Gebiet, die aber vorläufig wesentlich nur bei zweiatomigen Molekülen Anwendung gefunden hat. Der Raman-Effekt füllt hier eine wichtige Lücke aus, wenn er auch die anderen Methoden nicht ganz entbehrlich macht, denn wir haben gesehen, daß es auch Eigenfrequenzen des streuenden Körpers gibt, die im Raman-Spektrum keinen Ausdruck finden. [A. 29.]

## Ultramarinisierung verschiedener Natriumaluminiumsilicate.

Von Prof. Dr. J. HOFFMANN, Wien.

(Eingeg. 20. Januar 1930.)

Aus der Literatur ist das Bestreben zu erkennen, Nephelin bzw. dessen Hydrate mit Sodalith, Nosean, Hauyn und Ultramarin in Zusammenhang zu bringen; bezüglich der Überführung des Nephelins in Ultramarin herrscht Unklarheit. Bock (1) erzielte aus ihm kein Ultramarin, Doelter (2) berichtet über Rotultramarin, daß er aus Eläolith gewonnen hat. Eine Klarstellung der Ultramarinisierbarkeit des Nephelins schien somit wünschenswert.

### 1. Ultramarinisierungsversuche mit Nephelin.

Zwischen Nephelin, der tertiären Eruptivgesteine mit ausgebildeten hexagonalen Formen, und dem Eläolith, als trübem, nicht individualisiertem Nephelin von verschiedener Farbe und Fettglanz, bestehen chemische Unterschiede; wegen seines relativ größeren Eisengehaltes wurden vom Verf. nur wasserhelle Nepheline der Monte Somma oder vom Pothorn bei Marienbad benützt; allerdings war auch bei diesen die Fe-Reaktion (Berlinerblau, Empfindlichkeitsgrenze 0,002  $\mu\text{g}$ ) mikrochemisch positiv.

Sie wurden entsprechend den Eiteltypen (3)  $3\text{Ne}_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2$ ,  $3\text{Ne}_2 \cdot 1,5\text{Na}_2\text{S}_2$  und  $3\text{Ne}_2 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2$ <sup>1)</sup> in Reaktion gebracht und die Reaktionsgemenge in Porzellantiegeln geglüht, deren Deckel durch glasierte Kaolinmasse verdichtet war. Um eingeschlossene Luftspuren unschädlich zu machen, erhielt die Tiegelbeschickung noch eine berechnete Beigabe an Elementarschwefel. Das Erhitzen erfolgte in einem Heraeusofen; die Temperatur wurde stundenweise um 100 bis 200° erhöht und blieb schließlich bei der üblichen Synthesentemperatur des Ultra-

marins durch 18 h. Die herausgenommenen Kristalle erwiesen sich nach der Reinigung unverändert. Schließlich wurde der Polysulfidanteil in verschiedener Weise erhöht, eine Ultramarinbildung konnte jedoch weder bei den bezüglich der Temperatur genau kontrollierten Versuchen, noch bei jenen im Gasofen parallel vorgenommenen (Aufschluß bei 700 bis 800°, Herabminderung der Temperatur auf 570 bzw. 550 und 520°) innerhalb einer Glühzeit von 48 h beobachtet werden.

Es wurde auch versucht, gepulverten Nephelin mit Polysulfiden aufzuschließen; dies gelang bei größeren Polysulfidmengen, als den Eitelischen Ultramarintypen entsprach. Hierbei mußte jene Temperatur überschritten werden, welche beim üblichen Ultramarinprozeß eingehalten wird; anschließende Herabminderung der Temperatur auf 700 bis 500° lieferte jedoch weder ein Ultramarin, noch ein Produkt, das durch Schwefelabröstung in dieses überführbar war.

Die Versuchsergebnisse stimmten mit jenen L. Bocks überein, der geschlämmten Nephelin weder durch Erhitzen mit Polysulfiden in Ultramarin überführen konnte, noch ein günstiges Resultat bei Behandlung mit Monosulfidlösung erhielt. Da aber Doelter beim Schmelzen von Eläolith mit Schwefel ein Produkt bekam, das er als Rotultramarin bezeichnet, wurden wasserhelle Nepheline 48 h lang in der S-Atmosphäre erhitzt, wobei die Temperatur 550, 700—800° und fallweise darüber eingehalten war. Nach der Reinigung erwiesen sich die Proben weder blau noch purpur gefärbt. Auch das Schmelzen gepulverter Nephelinproben bei niedrigeren und bis 700° ansteigenden Temperaturen ergab keine Ultramarinisierung. Norwegischer Eläolith lieferte bei ähnlicher Behandlung dunkelgefärbte Produkte mit positiver Sulfidreaktion (Schwermetallanteile). Schlämmen und Behandlung mit den

<sup>1)</sup> Durch systematische Abänderung des Monosulfidanteiles wurde auch getrachtet, Weiß-Ultramarine zu gewinnen; da wasserfreie Polysulfide nicht rein gewinnbar sind, mußte versucht werden, den erforderlichen Polysulfidanteil durch die berechnete Elementarschwefelmeng in Reaktion zu bringen.