

sive Spektralgebiete ausschlaggebenden Einfluß auf den Gesundheitszustand ausüben, hat die quantitative Erforschung der spektralen Zusammensetzung und Intensitätsverteilung natürlicher und künstlicher Strahlung einen mächtigen Antrieb erfahren. Lichtklimatologische Untersuchungen sind heute an der Tagesordnung. Auch auf diesem Gebiet können zu Meßzwecken photochemische Methoden neben den üblichen physikalischen mit Vorteil verwendet werden; Fr. Dr. Weyde wird über ein derartiges photochemisches Dosimeter berichten.

Die merkwürdigen Anzeichen, welche Gurwitsch über das Bestehen einer von Organismen ausgehenden, die Zellteilung fördernden Strahlung erhalten hat, seien hier nur erwähnt; die physikalischen Untersuchungen über die Existenz und spektrale Lage dieser „mitogenetischen“ Strahlung durch Gurwitsch, Gabor und Reiter, sowie durch Chariton, G. Frank und Kannegiesser sind ja wohl bekannt. Zu erwähnen ist hier auch noch die praktisch ausgeübte Ultraviolettbestrahlung von Samen zwecks Steigerung ihrer Keimfähigkeit und Beschleunigung des Keimvorgangs. Endlich gehört hierher auch noch die Erforschung der photochemischen Vorgänge in den Sehorganen, im menschlichen und tierischen Auge, welche in letzter Zeit, z. B. durch Untersuchungen von F. Weigert, wesentliche Fortschritte gemacht hat und vielleicht auch einmal der photographischen Praxis wertvolle Anregungen geben wird.

Ueberall auf diesen Gebieten zeigt es sich, wie jeder Fortschritt auf photochemischem Gebiet die Anwendung exakter Meßmethoden sowohl nach der physikalischen als auch der chemischen Seite der Phänomene hin erfordert. Nicht zu unterschätzen ist z. B. die Wichtigkeit der Schaffung besonderer, dem jeweiligen photochemischen Zweck angepaßter Lichtquellen. Daß hier noch Aussichten auf Verbesserungen bestehen, zeigten uns Untersuchungen mit dem Ziel, Quecksilberlampen zu bauen, welche die für bestimmte Reaktionen benötigte Linie 2537 Å mit möglichst hoher Intensität emittieren sollten. Die normalen, bei photochemischen Versuchen mit der Quecksilberlampe gewöhnlich verwendeten Heraeus-Lampen strahlen diese Linie in einer Energie aus, die etwa 3—5% der gesamten Belastungsenergie der Lampen entspricht. Durch vielfache Variierung der Lampenform und der Betriebsbedingungen sowie auf Grund allgemeiner Vorstellungen über die zur Lichthemission führenden Vorgänge gelang es uns, diesen Nutzfaktor der Lampen für den gegebenen Zweck auf 10—12% zu steigern.

Ganz allgemein liegt in der Schaffung ökonomisch arbeitender Lichtquellen an Stelle der zu recht mäßigen Strahlungsausbeuten führenden glühenden Körper ein wichtiges Problem vor, dessen Lösung auch für die an-

gewandte Photochemie von erheblichem Nutzen wäre. Erste Schritte auf diesem Weg sind die Ergebnisse von Haber sowie Polanyi und Mitarbeitern über die ausgezeichneten Lichtausbeuten bei gewissen Chemilumineszenzen, z. B. der Vereinigung von Natriumdampf mit Chlor. In gewissen Leuchtbakterien, deren Fluoreszenzmechanismus durch Forschungen von Harvey u. a. eingehend untersucht worden ist, spielen sich autoxidative Umsetzungen ab, die mit außerordentlich hohen Lichtausbeuten ablaufen und nach Rückbildung der reagierenden Stoffe oftmals wiederholt werden können; durch Isolierung der zum Leuchtvorgang notwendigen Komponenten aus dem tierischen Organismus und Zusammenbringen in dieser Form lassen sich überraschend helle Leuchterscheinungen auslösen.

Photochemische Forschungen sind auch als Hilfsmittel zur Erkenntnis mit den üblichen Methoden nicht erfassbarer Substanzen und zur Aufklärung schwer zugänglicher Reaktionsmechanismen wertvoll. Charakteristisch für diese Untersuchungsweise sind die schönen Arbeiten von O. Warburg, dem es gelungen ist, durch die Feststellung der spektralen photochemischen Empfindlichkeit der Kohlenoxydverbindungen des Atmungsfermentes indirekt dessen Absorptionsspektrum zu messen und daraus Schlüsse auf dessen chemische Natur zu ziehen. Auch die Arbeiten von V. Henry, Bonhoeffer u. a. über die Zusammenhänge zwischen photochemischem Zerfall, Prädissoziationsspektrum und Molekülen gehören hierher.

Die für den Techniker besonders bei katalytischen Reaktionen wichtige Frage nach dem Mechanismus bestimmter Umsetzungen ist oft recht schwer zu lösen, da die Aktivierungsvorgänge, welche die reagierenden Moleküle erst zur Reaktionsbetätigung befähigen, gewöhnlich noch recht undurchsichtig und schwer zu erkennen sind. Dank dem Umstand, daß demgegenüber die Aktivierungsvorgänge bei photochemischen Reaktionen mittels der Quantenbeziehung qualitativ und quantitativ gut erfassbar sind, lassen sich diese vielfach bedeutend einfacher zergliedern und in einer Richtung auswerten, die auch für die kinetische Analyse der Dunkelreaktionen wertvolle Aufschlüsse gibt<sup>7)</sup>.

So zeigt es sich, daß die angewandte Photochemie trotz ihrer Beschränkung auf gewisse Teilgebiete doch noch manche Zukunftsmöglichkeiten in sich birgt und daß sie außerdem dazu berufen ist, der sonstigen angewandten Chemie mannigfache Hilfsdienste zu leisten.

[A. 97.]

<sup>7)</sup> Vgl. z. B. die zahlreichen Untersuchungen von M. Bodenstein u. Mitarbeitern über den Mechanismus photochemischer Gasreaktionen.

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XIV. Der Raman-Effekt und seine Anwendungen in der organischen Chemie<sup>1)</sup>.

Von Dr. A. DADIEU, Graz.

Vorgetragen in der Fachgruppe für organische Chemie auf der 43. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Frankfurt/M. am 13. Juni 1930.  
(Eingeg. 20. Juni 1930.)

### 1. Einführung.

Im Frühjahr 1928 entdeckten C. V. Raman (1) und nahezu gleichzeitig mit ihm G. Landsberg und G. Mandelstam (2) einen neuen optischen Effekt, der schon 1923 von A. Smekal (3) vorausgesagt worden war, und der nun allgemein als „Raman-Effekt“ bezeich-

net wird. Schon die ersten Ergebnisse des Studiums dieser Erscheinung legten die Vermutung nahe, daß es sich dabei nicht nur um ein rein physikalisch interessantes Phänomen handle, sondern daß auch die Chemie damit ein außerordentlich wertvolles neues Hilfsmittel gewonnen habe. Die seither von verschiedenen Forschern (4) in raschem Tempo durchgeführten Untersuchungen haben diese Vermutung vollauf bestätigt, weshalb im folgenden über den gegenwärtigen

<sup>1)</sup> Vgl. auch Kornfeld, Raman-Effekt, diese Zeitschrift 43, 393 [1930].

Stand dieses Forschungszweiges, und zwar besonders über den gerade den organischen Chemiker angehenden Teil, kurz berichtet sei.

## 2. Das Wesen des Ramaneffektes.

Gegeben sei eine Quecksilberlampe, aus deren Licht mittels eines geeigneten Farbfilters alle Wellenlängen mit Ausnahme der starken blauen Linie bei 4358 Å ent-

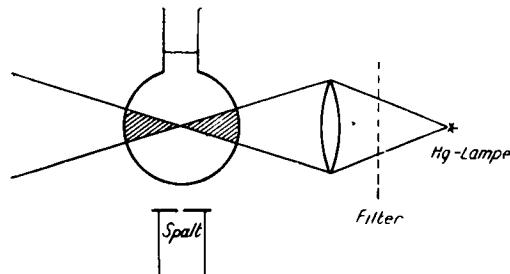


Abb. 1.

fernt werden. Wird von dieser Lampe mit Hilfe einer Linse ein Bild im Zentrum eines mit einer trüben Flüssigkeit (kolloidale Lösung) gefüllten Rundkolbens entworfen, dann beobachtet man, infolge der Streuung des Lichtes an den in der Flüssigkeit befindlichen Teilchen, den in Abb. 1 schraffiert gezeichneten blauen Tyndallkegel. Wird das Licht dieses Streukegels spektral zerlegt und photographiert, dann findet sich im Spektrum nur die einzige blaue Linie bei 4358 Å.

Bringt man an Stelle der trüben Flüssigkeit eine vollkommen klare, optisch leere Substanz, etwa sorgfältig gereinigtes Benzol, dann ist ein solcher Streukegel zwar noch immer vorhanden, er ist aber in der Lichtstärke so herabgesetzt, daß man zu seiner Beobachtung nicht mehr das Auge direkt, sondern besser die photographische Platte benützt, die es gestattet, den Lichteindruck während einer längeren Belichtungszeit zu summieren. Photographiert man auch dieses Licht nach spektraler Zerlegung, und zwar mit einer Expositionszeit von 10 bis 100 St., dann findet man neben der eingestrahlten blauen Wellenlänge noch eine Reihe neuer Linien, die von ihr bestimmte Abstände besitzen, die man als „Ramanlinien“ bezeichnet, und deren Zahl und Anordnung für die bestrahlte Molekulart charakteristisch sind.

Verwendet man zur Erregung eine andere Wellenlänge, dann erhält man ein ganz analog gebautes Spektrum mit der gleichen Anzahl verschobener Linien, die von der erregenden Mutterlinie, in Wellenzahlen ( $\nu' = 1/\lambda$ ) gemessen, wieder die gleichen Abstände aufweisen. Normalerweise werden alle von der Hg-Lampe ausgesandten Wellenlängen, soweit sie von Glas durchgelassen werden, zur Einstrahlung benutzt. Dadurch erhält man ein Spektrum, das ziemlich kompliziert ist, und dessen Aufbau sich an Hand der Abb. 2 veranschaulichen läßt. In

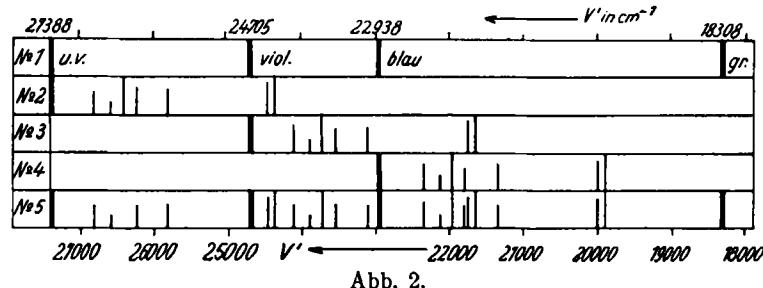


Abb. 2.

Nr. 1 sind die stärksten Linien des Hg-Spektrums entlang der Skala der Wellenzahlen dargestellt. Nr. 2 ist das Ramanspektrum des Benzols, wie man es erhalten

würde bei ausschließlicher Erregung mit der ultravioletten Wellenlänge  $\lambda = 3650 \text{ Å}$  ( $\nu' = 27388$ ), Nr. 3 dasselbe Spektrum bei Erregung mit der violetten Linie  $\lambda = 4047 \text{ Å}$  und ( $\nu' = 24705$ ); Nr. 4 bei Erregung der blauen Linie  $\gamma = 4358 \text{ Å}$  ( $\nu' = 22938$ ); und Nr. 5 ist das Gesamtspektrum bei Einstrahlung von ungefiltertem Hg-Licht. Es ist, wie man sieht, eine einfache Superposition der darüber gezeichneten Einzelspektren.

## 3. Die Deutung des Ramaneffektes.

Da die ausgesandten Ramanlinien im allgemeinen größere Wellenlänge, d. h. also geringeren Energieinhalt besitzen als die eingestrahlten erregenden Hg-Linien (von den sogenannten „antistockesschen“ Linien sei der Einfachheit halber abgesehen) muß man annehmen, daß ein Teil der eingestrahlten Energie in den streuenden Molekülen verblieben ist.

Bezeichnet  $h\nu_0$  ( $h = \text{Planck'sches Wirkungsquantum}$ ,  $\nu_0 = \text{Frequenz der erregten Hg-Linie}$ ) die Energie der erregenden Hg-Linie,  $h\nu_1$  die Energie der ausgestrahlten Ramanlinie, dann ist die Differenz

$$h\nu_0 - h\nu_1 = h\nu$$

die beim Streuprozeß vom Molekül aufgenommene Energie. Diese wird — daran läßt sich heute wohl kaum mehr zweifeln — zur Aktivierung der Schwingungen von Atomen und Gruppen im streuenden Molekül verwendet. Energiebeträge derselben Größenordnung werden von den Molekülen auch im ultraroten Teil des Spektrums absorbiert und die entsprechenden Spektren in der Ultrarotspektroskopie schon seit langem als Ausdruck intramolekularer Atom- bzw. Gruppenschwingungen deutet.

## 4. Versuchsanordnung.

Die in Abb. 1 gezeichnete Versuchsanordnung hat sich zum rationellen Studium des Ramaneffektes als zu-

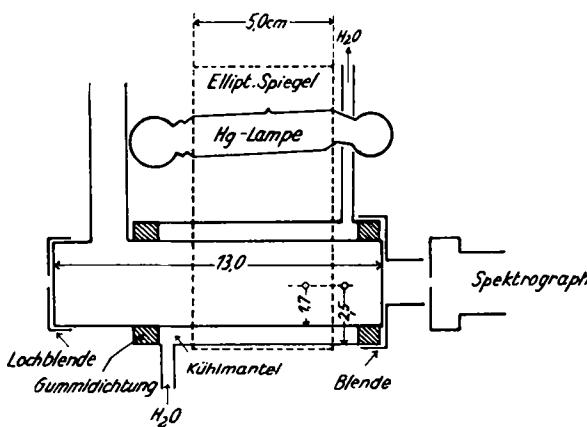


Abb. 3.

lichtschwach erwiesen. Man benutzt daher zur Steigerung der Intensität des Streulichtes eine Reihe anderer Anordnungen. Die bei uns in Graz verwendete ist in Abb. 3 dargestellt und ermöglicht eine Erniedrigung der Belichtungszeit auf etwa ein Zwanzigstel des Wertes der klassischen Anordnung. Das zylindrische Beobachtungsrohr ist von einem Wassermantel umgeben und liegt parallel zum Leuchtkörper der Quecksilberlampe. Rohr und Lampe werden von einem elliptisch gebogenen, innen vernickelten Spiegel so umschlossen, daß sich die Achse des Versuchsrohres und die Achse des Leuchtkörpers ungefähr in den Brennlinien des Spiegels befinden. Das seitlich gestreute Licht fällt direkt auf den Spalt des Spektrographen.

Ähnliche lichtstarke Anordnungen werden von R. W. Wood (5), P. Daure (6), R. Bär (7) u. a. angegeben.

### 5. Grundsätzliche Ergebnisse der Ramanuntersuchungen.

Das experimentelle Material, aus dem die Aussagen des folgenden Abschnittes abgeleitet sind, stammt größtenteils aus dem physikalischen Institut der technischen Hochschule in Graz. Der Verf. hat in Zusammenarbeit mit K. W. F. Kohlrausch bisher das Ramanspektrum von etwa 130 verschiedenen organischen Stoffen untersucht und wurde dabei von der österreichischen Unterrichtsverwaltung, der Akademie der Wissenschaften in Wien, der I. G. Farbenindustrie sowie den Firmen Merck und Schering-Kahlbaum in außerordentlich entgegenkommender Weise unterstützt.

Wie schon erwähnt, erweist sich das von einer Molekülart ausgesandte Ramanspektrum als typisch für das streuende Molekül; es wird durch Änderung des Aggregatzustandes, der Temperatur und des umgebenden Mediums, also auch durch ein eventuelles Lösungsmittel im allgemeinen kaum merklich beeinflußt. Man hat daher im Ramanspektrum, im Gegensatz zu einer Reihe anderer physikalischer Eigenschaften der Stoffe, eine für das Molekül selbst charakteristische Größe vor sich, die von den zwischenmolekularen Kräften nur in sehr geringem Maße beeinflußt wird.

Maßgebend für die Brauchbarkeit des Raman-Effektes zur Klärung chemischer Probleme ist nun folgende Tatsache: Unter der großen Zahl der von verschiedenen Molekülen ausgesandten Ramanlinien sind einzelne dadurch ausgezeichnet, daß sie eine ausgeprägte Konstanz ihrer Lage besitzen; sie treten immer dann auf, wenn eine bestimmte Bindung im streuenden Molekül enthalten ist, und sind daher für diese Bindung charakteristisch. So z. B. findet man in allen Fällen, in denen die C—H-Bindung im Molekül vorhanden ist — und nur dann — im Ramanspektrum eine Linie entsprechend der Wellenzahl  $\approx 3000 \text{ cm}^{-1}$ ; in allen Fällen, in denen eine C=O-Gruppe enthalten ist, eine Linie bei etwa  $1700 \text{ cm}^{-1}$  usw.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten, bisher ermittelten konstanten Ramanfrequenzen mit den ihnen zugehörigen charakteristischen Bindungen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Bindung	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	Bindung	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	Bindung	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$
C—H	2900—3080	C=C	1600	C≡C	1960
N—H	3330	C=O	1660—1800	C=O	2150*)
O—H	3420	$\text{N}\equiv\text{O}$	1400	C≡N	2200
H—H	4150	O=O	1550	N≡N	2329
Benzolkern: 600, 1000, 1600 $\text{cm}^{-1}$ .					

Aus dieser Tabelle liest man außerdem die wichtige Tatsache ab, daß einfachen, doppelten und dreifachen Bindungen bestimmte Frequenzbereiche eigentümlich sind: die einfache Bindung, soweit sie das leichte H-Atom enthält, liegt im Bereich von  $2900—4100 \text{ cm}^{-1}$ , die Doppelbindung bewegt sich zwischen  $1400—1800 \text{ cm}^{-1}$  und die dreifache Bindung zwischen  $1960—2300 \text{ cm}^{-1}$ . Die einfache Bindung, die kein H-Atom enthält, sondern die

\*) Vgl. A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, I. c.

schweren C-, N-, O- oder Halogenatome, führt zu Frequenzen unterhalb  $1200 \text{ cm}^{-1}$  und soll (vgl. Seite 804) noch näher behandelt werden.

In Abb. 4 sind als typische Beispiele die Raman-Spektren einer Reihe von Substanzen mit C≡N- und C=O-Bindung wiedergegeben, und man erkennt die ihnen eigentümlichen Frequenzen bei etwa  $2200$  bzw.

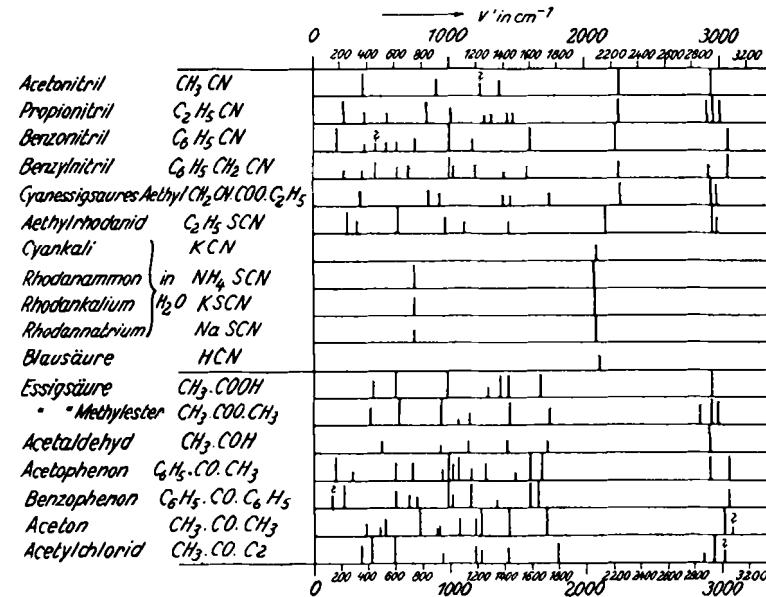


Abb. 4.

1700  $\text{cm}^{-1}$ . Ganz analog könnte man natürlich auch die anderen in Tabelle 1 angeführten Bindungen darstellen.

Abb. 4 beweist auch, daß die sogenannten „konstanten“ Ramanfrequenzen nicht absolut konstant sind, sondern durch den übrigen Molekülbau gewisse Veränderungen erleiden. So z. B. zeigt sich, daß die C≡N-Gruppe, die im nichtdissoziierenden Molekül Frequenzen bei etwa  $2230 \text{ cm}^{-1}$  liefert, in dissoziationsfähigen Verbindungen auf  $2080 \text{ cm}^{-1}$  erniedrigt wird. In der Rhodangruppe erfolgt eine Erniedrigung auf  $2150 \text{ cm}^{-1}$ . Der C=O-Bindung entspricht in Carbonsäuren der Wert  $1660 \text{ cm}^{-1}$ , bei Veresterung tritt Erhöhung auf  $1720 \text{ cm}^{-1}$  ein, und benachbarte Halogenatome verschieben die Frequenz sogar auf  $1800 \text{ cm}^{-1}$ .

Diese Modifikationen der Frequenzen durch konstitutive Einflüsse ermöglicht umgekehrt ein qualitatives Studium solcher Einflüsse an Hand des Ramanspektrums. In Tabelle 2 ist am Beispiel der bisher bestuntersuchten Bindung, der C—H-Bindung, die Wirkung solcher konstitutiver Änderungen auf die Lage der entsprechenden Ramanfrequenzen wiedergegeben.

Tabelle 2.

Typus	H H·C—C H	H X·C—X H	X H—C—X X	H C=C H	H H—C=C H
Beispiel	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	H <sub>3</sub> C—CH <sub>2</sub> Cl	CHCl <sub>3</sub>	Allylgr.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	2930	2967	3000	3016	3050
					3080

Man erkennt daraus, daß dieser Bindung, je nach der Valenzbeanspruchung des C-Atoms, verschiedene, und zwar wieder konstante charakteristische Werte kommen; so liegt z. B. die gewöhnliche aliphatische C—H-Frequenz bei 2930, die aromatische bei 3050  $\text{cm}^{-1}$ , während das am doppelt gebundenen C haftende H in der aliphatischen Reihe 3016  $\text{cm}^{-1}$  liefert.

Neben den eben besprochenen, relativ konstanten und für bestimmte Bindungen charakteristischen Ramanfrequenzen gibt es noch eine Reihe anderer, deren Lage in weit höherem Maße vom Molekülbau abhängig ist, für die man keine konstanten Werte angeben kann und die man daher auch nicht ohne weiteres zu bestimmten Bindungen zuordnen kann. Sie liegen fast durchwegs unter  $1200 \text{ cm}^{-1}$  und werden vermutlich durch einfache Bindungen (z. B. C—C-, C—O-, C-Halogen) oder Schwingungen ganzer Gruppen ( $\text{CH}_3$ ) im Molekül hervorgerufen. Die Deutung ist weitaus komplizierter als die der konstanten Linien und erfordert besondere theoretische Voraussetzungen. Ihr volles Verständnis aber verspricht dafür einen wesentlich tieferen Einblick in den Bau des Moleküls, als man ihn auf Grund der bloßen Interpretation der einzelnen Bindungsfrequenzen gewinnen kann (vgl. S. 804).

## 6. Anwendung des Ramaneffektes auf chemische Probleme.

### a) Konstitutionsprobleme.

Die Tatsache, daß bestimmte chemische Bindungen sich im Ramaneffekt durch bestimmte Frequenzen äußern, ermöglicht einen Nachweis dieser Bindungen und damit in gewissen strittigen Fällen eine Beurteilung der Konstitution eines Körpers.

1. Um die Brauchbarkeit der Methode für den Konstitutionsnachweis darzutun, haben wir das Ramanspektrum des Acetessigesters aufgenommen. An diesem Schulbeispiel eines tautomeren Körpers läßt sich das Nebeneinanderbestehen von Keto- und Enolform an Hand bestimmter Ramanfrequenzen nachweisen. In Abb. 5 ist das Spektrum des Körpers dargestellt. Zum Vergleich sind auch die Ergebnisse an

und drei seiner Derivate zu studieren und mit dem Benzol zu vergleichen. Die Ramanspektren sind zusammengefaßt in Abb. 6.

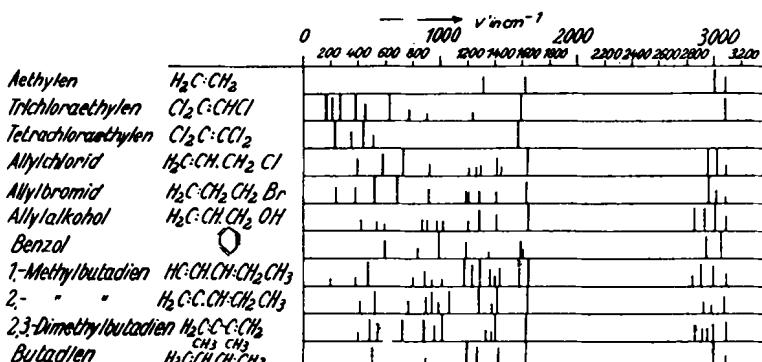
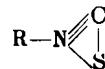


Abb. 6.

Das eindeutige Ergebnis ist, daß alle Körper, in denen nach der klassischen Vorstellung Doppelbindungen enthalten sein sollen, diese Doppelbindung im Ramaneffekt auch wirklich äußern. Die Kraftverhältnisse, die ja für die Höhe der Frequenz maßgebend sind, bleiben die gleichen, ob nun die Bindung isoliert liegt wie in Äthylen- und Allylderivaten, oder ob sie konjugiert ist wie in Butadienderivaten. Auch in Benzol tritt eine merkliche Störung nicht ein, auch in diesem müssen daher Doppelbindungen enthalten sein.

Daraus folgt: Die bekannten Unterschiede im chemischen Verhalten der konjugierten und nichtkonjugierten Systeme können nicht durch eine Verschiedenheit der C=C-Bindung erklärt werden. Und alle Bilder, die dem eigentümlichen chemischen Verhalten im Benzolkern und im offenen konjugierten System Rechnung tragen wollen, müssen so beschaffen sein, daß sie auch für den Äthylen- oder Allyltypus gültig bleiben. Es wird unter diesen Umständen schwierig sein, an Stelle der Kekuléformel eine solche mit „ausgeglichenen Bindungen“ aufrechtzuerhalten.

3. Ein weiteres Problem, auf das wir bei unseren Untersuchungen gestoßen sind, war die Konstitution der Senföle. Diese zeigen nämlich wider Erwarten (vgl. Abb. 7) bei etwa  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , also im Gebiet der dreifachen Bindung, zwei nahe nebeneinanderliegende Frequenzen, die wir nach allen unseren Erfahrungen nur als zu einer dreifachen Bindung gehörig auffassen können (vgl. dazu die Lage der C≡N-Frequenz im Äthylrhodanid). Dieser Befund steht im Widerspruch zur üblichen Formulierung der Senföle ( $\text{R-N}=\text{C=S}$ ), und wir haben daher folgende Formel zur Diskussion gestellt.



Die Annahme eines Dreiringes könnte auch die Tat-



Abb. 5.

*Aceton, essigsaurer Äthyl* und *Allylalkohol* eingezeichnet: die für die Ketoform charakteristische C=O-Gruppe ergibt eine Frequenz bei  $1714 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. den entsprechenden Wert bei Aceton), die C=O-Bindung der Estergruppe eine bei  $1740 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Essigester), während die für die Enolform bezeichnende C=C-Bindung zu einer Frequenz bei  $1632 \text{ cm}^{-1}$  (vgl. Allylalkohol) führt. Da die Enolform selbst im frisch destillierten Produkt nur zu etwa 20% vorhanden ist, die entsprechende Ramanfrequenz aber eine der stärksten des ganzen Spektrums ist, stellt die Methode einen relativ empfindlichen Nachweis für die Enolform dar.

2. Der zweite von uns studierte Fall betrifft die C=C-Bindung. Es war nämlich auffallend, daß die starke, in Benzol und allen seinen Derivaten auftretende Linie bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  zusammenfällt mit dem Wert für die C=C-Bindung. Da auch der Wert für die aromatische C—H-Bindung nahe bei der für Äthylenwasserstoffe üblichen liegt, so schlossen wir auf das Vorhandensein von Doppelbindungen in Benzol. Durch das außerordentliche Entgegenkommen des Herrn Dr. O. Schmidt von der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen, waren wir dann auch in der Lage, vier aliphatische konjugierte Systeme, nämlich *Butadien*

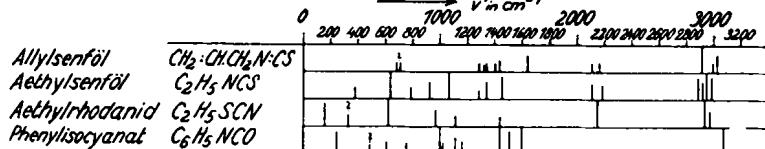


Abb. 7.

sache erklären, daß die Senföle, im Gegensatz zu den entsprechenden Isocyanaten, nicht zur Polymerisation neigen. Damit in Übereinstimmung steht das Ergebnis an *Phenylisocyanat*, dessen Spektrum ebenfalls in Abb. 7 dargestellt ist.

Die hohe Frequenz bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$  fehlt hier, dafür sind im Gebiet der Doppelbindung bei  $1440$  und  $1510 \text{ cm}^{-1}$  zwei neue starke Linien dazugekommen, die man wohl durch die zwei Doppelbindungen der normal für Isocyanate angenommenen Formel



wird erklären müssen<sup>2)</sup>. Man darf daraus schließen, daß die  $\text{C=O}$ -Frequenz infolge der Kumulation der zwei Doppelbindungen stark erniedrigt wird.

Jedenfalls spricht das Ergebnis für die lineare Formulierung der Isocyanate und damit für einen beträchtlichen Unterschied zwischen deren Struktur und der der Senföle.

Solche Beispiele der Verwertbarkeit von Ramanuntersuchungen zur Klärung von Konstitutionsproblemen ließen sich noch mehrfach anführen. Da sie aber nichts grundsätzlich Neues bringen, sei nun eine andere, und zwar grundsätzlich verschiedene Auswertungsmöglichkeit der Ramanspektren behandelt:

### b) Gestaltungsbestimmung von Molekülen.

Die Fragestellung, die zu dieser Art der Auswertung führt, ist eine ganz andere. Bestand im früheren Falle die Aufgabe in der Zuordnung der als konstant erkannten Ramanfrequenzen zu bestimmten Bindungen und Gruppen, so sucht man nun das Problem in der Analyse des gesamten Ramanspektrums, also der Erklärung auch der schon erwähnten, stark schwankenden und meist unter  $1200 \text{ cm}^{-1}$  liegenden Linien.

Für einige einfache Fälle ist es nun K. W. F. Kohlrausch (8) gelungen, in dieser Analyse des Gesamtspektrums einen wesentlichen Schritt weiterzukommen. Abb. 8 zeigt die Ramanspektren des *Methans*, sowie

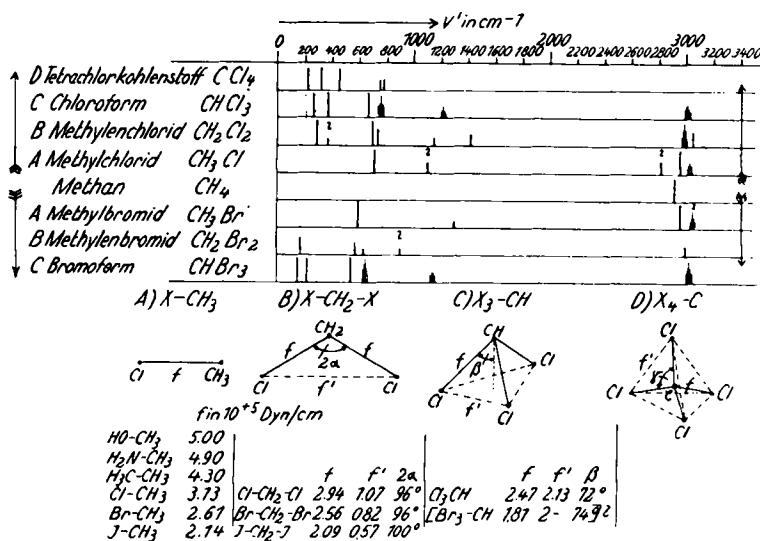


Abb. 8.

seiner einfachsten Halogenderivate. Geht man vom *Methan* zum *Methylchlorid* über, dann tritt neben der hohen, zur C—H-Bindung gehörigen Frequenz eine neue Linie bei tiefen Frequenzen auf, die offenbar der Schwingung des Cl-Atoms gegenüber dem Rest  $\text{CH}_3$  zugeschrieben werden muß. Beim Übergang zum *Methylenchlorid* spaltet sich diese Frequenz in drei neue, zu denen sich bei *Chloroform* eine vierte gesellt. Der Typus  $\text{X}-\text{CH}_3$

<sup>2)</sup> Die Frequenz bei  $1440$  tritt allerdings auch in sämtlichen Verbindungen mit der Gruppe  $-\text{CH}_2-$  auf, fehlt aber in allen Benzolderivaten, insoweit sie nicht diese Gruppe enthalten. Sie kann daher im Phenylisocyanat nur durch eine neue Doppelbindung erklärt werden.

hat also eine, der Typus  $\text{X}-(\text{CH}_2)-\text{X}$  hat drei und der Typus  $\text{X}_3(\text{CH})$  hat vier Eigenfrequenzen. Diese Anzahl ist nun — bestimmte Annahmen über den Schwingungsmechanismus der Atome im Molekül vorausgesetzt — für die in Abb. 8 gezeichneten Molekülmodelle zu erwarten. Die Theorie für das gewinkelte symmetrische Dreimassenmodell (Typus B zu Abb. 8) stammt von N. Bjerum (9), die für das pyramidenförmige Viermassenmodell (Typus C) von D. M. Dennison (10). Ihre Anwendung auf das vorliegende Problem gestattet für einige dieser einfachen Moleküle ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{J}$ , dann für  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{J}_2$ , sowie für  $\text{CHCl}_3$ ) die Berechnung der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte und der zwischen den Valenzrichtungen bestehenden Winkel aus den erwähnten Ramanfrequenzen. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 8 unter den zugehörigen Modellen verzeichnet. Wie erwartet werden muß, ergeben sich die in der Valenzrichtung wirkenden Kräfte  $f$  in den homologen Fällen für den Typus  $\text{XCH}_3$ ,  $\text{X}(\text{CH}_2)\text{X}$  und  $\text{X}_3(\text{CH})$  von derselben Größenordnung, und der Valenzwinkel  $2\alpha$  ist etwas kleiner als der bei  $110^\circ$  liegende für das Tetraedermodell des Methans zu rechnende.

Für den Chemiker überraschend ist die Annahme der zwischen den Halogenatomen wirkenden, in Abb. 8 mit  $f'$  bezeichneten Kräfte, da doch zwischen diesen Atomen keine chemischen Bindungen bestehen. Man wird sie wohl als modellmäßigen Ersatz für die zwischen den Halogenen wirkenden elektrostatischen Kräfte einerseits und für das anscheinend vorhandene Bestreben zur Erhaltung des Valenzwinkels andererseits, auffassen dürfen.

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind sowohl mit der üblichen stereochemischen Erfahrung, als auch z. B. mit den Folgerungen der modernen Dipolforschung in Einklang. Trotzdem dürften die verwendeten Modelle noch zu sehr schematisiert sein, denn in anderen einfachen Fällen, z. B. bei *Propan* und *Bromoform* liefert diese Art der Berechnung kein zufriedenstellendes Ergebnis. Wenn also das eigentliche Ziel, d. i. eine vollständige Analyse der Ramanspektren damit noch nicht erreicht ist, so erscheint doch auch schon der teilweise Erfolg dafür zu sprechen, daß man sich dabei auf einem brauchbaren Wege befindet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß es möglich ist, aus einer gegebenen Ramanfrequenz unter gewissen Voraussetzungen die Spaltungsarbeit der zugehörigen chemischen Bindung zu berechnen (11). Jedoch liegen die Verhältnisse hier zu kompliziert, als daß in Kürze darauf näher eingegangen werden könnte. Dagegen möchte ich noch mit einer kurzen allgemeinen Bemerkung auf das Verhältnis des Ramaneffektes zur Ultrarot- und Bandenspektroskopie eingehen. Die Aussagen, die der Ramaneffekt zu liefern imstande ist, sind auch im Ultrarotspektrum oder im Bandenspektrum der Körper enthalten. Auch in diesen Fällen gelangt man grundsätzlich zu einer Bestimmung der für ein Molekül charakteristischen Eigenschwingungen. Aber die experimentellen Schwierigkeiten sind in der Ultrarot- und Bandenspektroskopie so außerordentlich viel größere und die Analyse der erhaltenen Spektren ist eine so viel kompliziertere, daß eine allgemeine Anwendung dieser beiden Methoden für den Chemiker wohl kaum in Frage kommen dürfte. Dagegen glaube ich, daß dem Ramaneffekt, gerade wegen der relativ einfachen Technik

und Interpretation, als Methode der modernen Chemie noch eine große Zukunft zu prophezeien ist. [A. 79.]

## Literatur.

1. C. V. Raman, Indian Journ. Physics 2, 387 [1928].
2. G. Landsberg u. Mandelstam, Ztschr. Physik 58, 769 [1928].
3. A. Smekal, Naturwiss. 11, 873 [1923].
4. Vgl. z. B. P. Pringsheim, Naturwiss. 16, 597 [1928]. A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, zusammenfassender Bericht, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 251 [1930].

- P. Daure, Thèses, Paris 1929. A. S. Ganesan u. S. Venkateswaran, Indian Journ. Physics 4, 125 [1929].
5. R. W. Wood, Philos. Magazine (7) 6, 729 [1928].
6. P. Daure, Thèses, Paris 1929.
7. R. Bär, Physikal. Ztschr. 30, 856 [1929].
8. K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. 18, 527 [1930].
9. N. Bjerrum, Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. 16, 737 [1914].
10. D. M. Dennison, Philos. Magazine (7) 1, 195 [1926].
11. A. Dadieu u. K. W. F. Kohlrausch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 251 [1930].

## Gesundheitsschädigungen durch Lösungsmittel.

Von Prof. Dr. med. G. LUTZ, Stuttgart.

Vorgetragen in der Fachgruppe für gerichtliche, soziale und Lebensmittelchemie auf der Hauptversammlung des  
V. d. Ch., Frankfurt a. M. 1930.  
(Eingeg. 9. Juli 1930.)

Eine weitverzweigte Gruppe sehr verschiedenartiger chemischer Körper hat sich im Laufe der letzten Jahre in der gesamten Industrie ausgebreitet. Wir erfassen sie unter dem Sammelnamen der Lösungsmittel. Die Bezeichnung nach dem Zweck der Verwendung sagt natürlich gar nichts über ihre Struktur und die Wirksamkeit der verschiedenen Substanzen auf den menschlichen Körper.

Die Lösungsmittel werden gewöhnlich dort angewandt, wo Wasser oder auch wässrige Lösungen den gewünschten Effekt des Lösens, der Verflüssigung oder Weichmachung oder auch der Suspension und Quellung nicht mehr erreichen.

Die üblichste Verwendung der Lösungsmittel ist bei der Verarbeitung der Fette, Öle, Wachse, Harze und ähnlicher Stoffe gegeben. Der eine Teil der Lösungsmittel hat die Funktion eines Reinigungsmittels, wie z. B. die Verwendung des Trichloräthylen in der Metallindustrie, wo die Stücke von dem anhaftenden Öl und Schmutz gereinigt werden.

Bei dem zweiten Teil des Lösungsmittels aber erlischt die Funktion in dem Augenblick, wo es mitsamt den mitgeführten Stoffen, die durch das Lösungsmittel in den gewünschten Zustand für die Verarbeitung gebracht worden sind, aufgetragen ist. Durch das Abtreiben des Lösungsmittels wird nun z. B. in der Lackindustrie der gewünschte gleichmäßige Überzug erreicht.

Die ungeheure und rasche Verbreitung der Anwendungsmöglichkeit der Lösungsmittel ist eine Folge der Rationalisierungsbestrebungen unserer industriellen Fabrikationsmethoden.

Über den Bereich der Industriebetriebe hinaus aber haben die Lösungsmittel große Bedeutung erhalten, indem sie selbst oder aber als Zusatz in den verschiedensten Fabrikaten dem Privatmann und den Haushaltungen zur Verfügung stehen und somit heute überall angetroffen werden. Wir finden heute kaum mehr einen Industrie- oder auch schon Handwerkerbetrieb, in dem nicht Lösungsmittel in irgendwelcher Form und zu den verschiedensten Zwecken Verwendung finden. So erwartet man sie zunächst in der modernen Schuhindustrie nicht. In den Kitten für Kappensteifen und ähnlichen jetzt durch Kleben ausgeführten Arbeitsprozessen finden wir sogar recht unangenehme und gesundheitlich keineswegs indifferente Lösungsmittel verarbeitet. Die Chemie und vor allem die chemische Technologie griffen diese neuerschlossenen Absatzgebiete gierig auf, und so ist der ungeahnte Aufschwung dieses jungen Industriezweiges zu verstehen. In kurzer Zeit hat sich die Liste der verwendeten chemischen Körper um ein Vielfaches vermehrt.

Einen besonderen Auftrieb erhielt die Verwendung der verschiedensten Körper in der Kriegs- und Nachkriegszeit, indem aus Mangel an geeigneten Materialien und später in der Inflationszeit unter dem Einfluß einer vollkommen unkontrollierbaren, üppig blühenden Waschküchenfabriziererei unter dem Decknamen von Geheimmitteln die unglaublichesten Mischungen von Leuten, die von Chemie keine Ahnung hatten, versucht, angeboten und auch verkauft worden sind. Heute sind die Verhältnisse klarer geworden, aber unter den Phantasienamen verstecken sich die merkwürdigsten Mischungen. Wir treffen immer noch eine ganze Reihe selbst hochtoxischer Körper in den verschiedensten Betrieben, so daß es angebracht scheint, die Giftigkeit und Gefährlichkeit der einzelnen Grundstoffe eingehend darzulegen.

Die Erfassung solcher Schädigungen vom gewerbehygienischen Standpunkt aus ist in der Regel sehr schwierig. Meist kommen die Lösungsmittel oder Mischungen, die diese Körper enthalten, unter Deck- und Phantasienamen in den Handel, die keinerlei Aufschluß über die Art der Zusammensetzung bieten und bei uns nicht deklarationspflichtig sind. Andererseits genügt es hier wie bei allen gewerblichen Vergiftungen nicht, zu wissen, daß mit einem besonderen Körper, der Vergiftungsscheinungen machen kann, gearbeitet wird, sondern die ganzen Arbeitsverhältnisse müssen eingehend berücksichtigt werden. Wenn ich z. B. von Hand in modernen, gut gelüfteten Räumen mit den nötigen Absaugvorrichtungen einen Lack verarbeite, so sind die Vergiftungsmöglichkeiten ganz andere, als wenn z. B. mit Spritzpistolen in der Lederfärberei das Material im Akkord von mehreren Leuten im gleichen Raum ohne jede Absaugevorrichtung auf ganze Häute verspritzt wird und nun auch noch derselbe Raum mit erhöhter Temperatur als Trockenraum benutzt wird, oder aber gar Tragdecks von Flugzeugen mit ihren riesigen Oberflächen gespritzt werden, von denen nun das Lösungsmittel in großen Mengen verdunstet.

Wenn auf der anderen Seite die ungeheuren Mengen von Trichloräthylen oder Tetrachlormethan, die heute in der Industrie gerade als Lösungsmittel verwendet werden, praktisch kaum schwere Schädigungen verursachen, so liegt dies an den besonderen Arbeitsverhältnissen, die diese Substanzen praktisch fast ungefährlich machen, während sie, experimentell betrachtet, sehr wohl zu Vergiftungen Anlaß geben können.

Diese Kenntnis der Arbeitsbedingungen ist in jedem Fall besonders wichtig und ermöglicht erst, den Grad der Erkrankungsmöglichkeit zu ermessen. Die Gefährdung der menschlichen Gesundheit durch Lösungsmittel