

im CO_2 im Gleichgewicht mit Wasser zu ungefähr 5% größer als das im Wasser. Dieses Resultat wurde experimentell bestätigt. Das Verhältnis C^{13} zu C^{12} im CO_2 im Gleichgewicht mit CO ist ungefähr 8—9% größer als das im CO. Die Isotopenzusammensetzung des Chlors im Gleichgewicht mit Chlorwasserstoff ist genügend verschieden, um das Atomgewicht des Chlors in der dritten Dezimalen zu beeinflussen. Ganz allgemein haben Austauschreaktionen für die leichteren Isotope hinreichend von eins verschiedene Gleichgewichtskonstanten, so daß die Konzentrationsverhältnisse der Isotope in zwei Komponenten, die im Gleichgewicht sind, in fast allen Fällen um einige Prozent differieren. Einige dieser Reaktionen eignen sich auch für die Trennung durch Gegenstromprozesse mit Apparaturen nach Art der Fraktioniersäulen. Ich glaube, diese Überlegungen zeigen, daß die Isotope der leichteren Elemente in beträchtlichen Mengen mit Hilfe der Gleichgewichte getrennt werden können, obwohl es durchaus möglich ist, daß noch geeignete Methoden entwickelt werden.

Die Entdeckung des Deuteriums und die hervorgehobenen Unterschiede der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasserstoff und Deuterium zusammen mit einem wirksamen Trennungsverfahren für diese beiden Isotope haben ein interessantes Gebiet in verschiedenen Hauptzweigen der Naturwissenschaften eröffnet. Ich hoffe, daß die nächsten Jahre die Trennung der Isotope der leichten Elemente in hinreichend großen Mengen für erfolgreiche Untersuchungen in der Chemie, Physik und Biologie bringen werden. Wird dieses erreicht, so sind die Untersuchungen an Deuterium nur der Anfang einer überaus interessanten Entwicklung in der Naturwissenschaft.

Veröffentlichungen von *Harold C. Urey* und Mitarbeitern über schweren Wasserstoff.

(1) *H. C. Urey, F. G. Brickwedde* und *G. M. Murphy*, *Physic. Rev.* **39**, 164, 864; **40**, 1 [1932]. — (2) *C. A. Bradley jr.* und *H. C. Urey*, *Physic. Rev.* **40**, 889 [1932]. — (3) *E. W.*

Washburn und *H. C. Urey*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **18**, 496 [1932]. — (4) *H. C. Urey* und *D. Rittenberg*, *J. chem. Physics* **1**, 137 [1933]. — (5) *D. Rittenberg, Walker Bleakney* und *H. C. Urey*, *J. chem. Physics* **2**, 48 [1934]. — (6) *D. Rittenberg* und *H. C. Urey*, *J. chem. Physics* **2**, 106 [1933]; *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1885 [1934]. — (7) *R. H. Crist, G. M. Murphy* und *H. C. Urey*, *J. chem. Physics* **2**, 112 [1934]. — (8) *R. B. Scott, F. G. Brickwedde, H. C. Urey* und *M. H. Wahl*, *J. chem. Physics* **2**, 454 [1934]. — (9) *H. C. Urey* und *Donald Price*, *J. chem. Physics* **2**, 300 [1934]. — (10) *H. C. Urey* und *G. K. Teal*, *Rev. mod. Physics* **7**, 34 [1935].

Andere Literatur.

- (11) *F. W. Aston*, *Mass Spectra and Isotopes*, Longmans Green, 1933. — (12) *W. F. Giauque, H. L. Johnston*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1436, 3528 [1929]. — (13) *S. M. Naude*, *Physic. Rev.* **34**, 1498 [1929]; **35**, 30 [1930]; **36**, 333 [1930]. — (14) *R. T. Birge* und *A. S. King*, *Physic. Rev.* **34**, 376 [1929]. — (15) *R. T. Birge* und *D. H. Menzel*, *Physic. Rev.* **37**, 1669 [1931]. — (16) Über die *Debyesche Theorie* siehe *Handbuch der Physik* **10**, 364—370, Julius Springer, Berlin 1926. — (17) *F. Simon* und *F. Lange*, *Z. Physik* **15**, 312 [1923]. — (18) *G. N. Lewis* und *W. T. Hanson jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1001 [1934]. — (19) *E. Bartholomé* und *K. Clusius*, *Naturwiss.* **22**, 526 [1934]. — (20) *A. J. Gould, W. Bleakney* und *H. S. Taylor*, *J. chem. Physics* **2**, 362 [1934]. — (21) *A. Farkas* und *L. Farkas*, *J. chem. Physics* **2**, 468 [1934]; *Trans. Faraday Soc.* **30**, 1071 [1934]. — (22) *R. H. Christ* und *G. A. Dallin*, *J. chem. Physics* **2**, 735 [1934]. — (23) *B. Topley* und *H. Eyring*, *J. chem. Physics* **2**, 217 [1934]. — (24) *G. N. Lewis* und *R. E. Cornish*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2616 [1933]. — (25) *L. Greiff* und *H. C. Urey*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 321 [1935]. — (26) *G. N. Lewis, R. T. Macdonald* und *P. W. Schutz*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 494 [1934]. — (27) *G. N. Lewis* und *P. W. Schutz*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1002 [1934]. — (28) *G. Hertz*, *Naturwiss.* **21**, 884 [1933]. — (29) *W. D. Harkins*, *Chem. Reviews* **5**, 371—435 [1928]; *H. L. Johnston*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 2866 [1931]; *H. C. Urey*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 2872 [1931]. — (30) *F. Simon*, *Krgebnisse der exakten Naturwissenschaften*, IX. Band, S. 222. [A. 42.]

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXV. Ultrarotphotographie und spektroskopische Konstitutionsbestimmungen¹⁾.

Von Prof. Dr. R. MECKE.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

Eingeg. 20. Mai 1935.

Die Stereochemie befindet sich heute in der glücklichen Lage, bei der Erforschung von Molekülstrukturen zwei neue Hilfsmittel photographisch-spektroskopischer Art zu besitzen, die ebenso wie die anderen physiko-chemischen Methoden — Molekularrefraktion, Molekularpolarisation, optische Aktivität u. a. — eine Konstitutionsbestimmung wesentlich erleichtern, ev. sogar erst ermöglichen können. Es sind dies die im Jahre 1928 entdeckte *Ramanspektroskopie*²⁾ und die durch die Auffindung und Herstellung neuer Sensibilisatoren (Agfa) erst in allerjüngster Zeit erschlossene Rot- bzw. Ultrarotphotographie³⁾. Hier kann man heute auch bei großen, also relativ lichtschwachen Spektralapparaten ultrarotes Licht bis zur Wellenlänge $1,3 \mu$ leicht photographieren. Während die Grundgedanken und Erfolge der *Ramanspektroskopie* im wesentlichen als bekannt vorausgesetzt werden können, handelt es sich bei der Anwendung der Ultrarotphotographie auf stereochemische Probleme noch um Neuland, das durch unsere Unter-

suchungen erst zum kleinen Teil erschlossen werden konnte. Zweck der folgenden Ausführungen ist es daher, über die bereits vorliegenden Ergebnisse kurz zu berichten und die Ziele dieser Untersuchungen darzustellen.

Bekanntlich verdankt die *Ramanspektroskopie* ihre vielseitige Verwendung in der Chemie dem Umstand, daß sie die im sehr schwer zugänglichen ultraroten Spektralgebiet als Absorption auftretenden Kernschwingungen der Moleküle in das sichtbare — photographisch leicht erfassbare — Spektralgebiet verlagern konnte, und zwar lediglich durch den Kunstgriff der Lichtstreuung an der betr. Substanz. Nun liegt aber — wie ich wiederholt habe zeigen können — ein Teil des dem *Ramanstreupektrum* äquivalenten ultraroten Absorptionsspektrums im photographisch noch erreichbaren Spektralgebiet, d. h. unterhalb von $1,3 \mu$. Für diesen Teil braucht man also nicht erst den immerhin noch umständlichen Umweg über die Lichtstreuung zu machen, die stets die Verwendung lichtstärkster Spektralapparate voraussetzt. Hierin liegt der wesentliche Vorteil der neuen Methode, denn sie gestattet ohne weiteres die Anwendung größerer Dispersionen, die noch kleinste Unterschiede in der Lage der Absorptionsbanden und Feinheiten ihrer Liniensubstruktur erkennen lassen. Diesem Vorteil der besseren Beurteilung von geringfügigen Einflüssen steht aber der Nachteil gegenüber, daß eben nur ein kleiner Teil

¹⁾ Nach Vorträgen auf der Bunsentagung Bonn 1934, in der Chem. Ges. Heidelberg, dem Bezirksverein des V. d. Ch. Ludwigshafen am 7. Februar 1934, und auf der Gautagung der südd. Chemiedozenten, Gießen 1935.

²⁾ Über *Ramaneffekt* siehe diese *Ztschr.* **48**, 393, 800 [1930].

³⁾ Über den Stand der Ultrarotphotographie und der Sensibilisatoren s. *J. Eggert* und *W. Dieterle, H. Dürr, W. Zeh* in den *Veröff. d. wiss. Z.-Labor. der Agfa* III, 1933.

des Gesamtspktrums untersucht werden kann, nämlich nur diejenigen Schwingungen, an denen die leichten Wasserstoffatome vorwiegend beteiligt sind. Hier sind demnach Grenzen gesetzt, die sich nicht überschreiten lassen, und so wird die Ultrarotphotographie die *Ramanspektroskopie* stets nur ergänzen, nie aber vollständig ersetzen können. Daß diese Ergänzungen aber für das Verständnis des Molekülbaus durchaus wertvoll und erfolgversprechend sind, beweisen die bisher erzielten Ergebnisse.

Versuchstechnik. Da es sich um einfache Absorptionspektren handelt, bietet die Untersuchungstechnik nichts wesentlich Neues. Als lästig kann höchstens die geringe Absorptionsstärke der Verbindungen in denjenigen Fällen empfunden werden, wo nur geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen. Bei Flüssigkeiten müssen immerhin Schichtdicken von mindestens 10 cm verwendet werden, und bei Gasen, die wir zunächst untersucht haben, waren lange Absorptionsrohre bis zu 20 m Länge und die Benutzung von Überdrücken nicht zu vermeiden. Unser größtes Absorptionsrohr von 20,3 m Länge war z. B. bis zu einem Überdruck von 6 at betriebssicher, während wir für leicht kondensierbare Gase Druckrohre von 10 m Länge bauten, die etwa 10 atu standhielten. Für normale Flüssigkeiten genügen Glasrohre, die man bei geringem Voluminhalt zweckmäßig innen verspiegelt.

Die Lichtquelle macht bei der Ultrarotphotographie gar keine Schwierigkeiten, da die kontinuierliche Wärmestrahlung der in Betracht kommenden Lampen gerade in diesem Spektralbereich ihr Maximum hat. In bezug auf Lichtstärke und Betriebssicherheit dürften die Wolframpunkt- oder Bandlampen den Vorzug verdienen.

Hingegen werden an den Spektralapparat größere Anforderungen gestellt, als sie ein Prismenapparat im langwirksigen Gebiet erfüllen kann. Somit muß man Gitterspektrographen verwenden, deren wesentlich geringere Lichtstärke aber wieder wettgemacht wird durch die vorzügliche Empfindlichkeit der heute zur Verfügung stehenden ultrarotenempfindlichen Platten. Diese neuen von der Agfa in den Handel gebrachten Platten⁴⁾ ermöglichen es, selbst bei der Verwendung der größten Konkavgitter (Dispersion 2AE/mm) mit Belichtungszeiten von etwa einer Stunde auszukommen, und nur, wenn es gilt, in unerforschtes Gebiet wesentlich oberhalb von 1 μ vorzudringen, sind Zeiten von der Größenordnung eines Tages erforderlich, wie wir sie ja auch bei *Raman*-Spektren — hier nur mit ganz wesentlich lichtstärkeren Spektralapparaten — gewohnt sind.

Ältere Untersuchungen.

Bei den ersten spektroskopischen Untersuchungen dieser Art, die sich zunächst auf einfache Gase wie Acetylen⁵⁾, Ammoniak⁶⁾, Wasserdampf⁷⁾, Methan⁸⁾ beschränkten, traten bandenspektroskopische Gesichtspunkte noch stark in den Vordergrund. Galt es doch, nach altbekannten Methoden den Feinaufbau solcher Absorptionsbanden, bestehend aus zahlreichen feinen Linien, zu studieren, um daraus Rückschlüsse auf die Molekülgröße und den ganzen Schwingungsmechanismus ziehen zu können. Besonders erfolgreich war man in dieser Beziehung beim Acetylen und beim Wasserdampf, wo zahlreiche Banden auf diese Weise analysiert wurden, und damit der sterische Aufbau dieser Moleküle festgestellt werden konnte. Erwartungsgemäß konnten genau wie beim Wasserstoffmolekül H_2 auch hier die beiden Modifikationen „Para“ und „Ortho“ im gleichen Mischungsverhältnis 3:1 spektroskopisch ermittelt werden, da dieses lediglich durch den Kernspin des Wasserstoffes bedingt wird, der Einbau von Sauerstoff

⁴⁾ Wir verwenden vorwiegend die Agfa-Platten Max. 855 und Max. 950 für den Bereich λ 10000 — 7500 AE.

⁵⁾ K. Hedfeld, R. Mecke, Z. Physik 64, 151 [1930].

⁶⁾ R. Badger, R. Mecke, Z. physik. Chem. Abt. B 5, 333 [1929].

⁷⁾ W. Baumann, R. Mecke, K. Freudenberg, Z. Physik 81, 313 [1933].

⁸⁾ R. Mecke, H. Vedder, Z. Physik 86, 137 [1933].

oder Kohlenstoff (H—H; H—O—H; H—C=C—H) also nichts daran ändern konnte. Andererseits wurde wieder bewiesen, daß die Fähigkeit, derartige Modifikationen zu bilden, lediglich eine Symmetrieeigenschaft ist, denn in isotopen Mischmolekülen — hier am DC_2H nachgewiesen⁹⁾ — fehlt der für das Vorhandensein derartiger Modifikationen notwendige Intensitätswechsel in den Linienfolgen der Banden.

Die Strukturuntersuchung stellte ferner fest, daß Acetylen (ebenso wie HCN und CO_2 , die ähnlich untersucht wurden) eine vollkommen gestreckte Gestalt besitzt mit genau angebaren Kernabständen: CH $1,06 \cdot 10^{-8}$ cm und $C=C$ $1,20 \cdot 10^{-8}$ cm. Beim Wasserdampf, dessen spektroskopische Untersuchung infolge der starken Absorption des atmosphärischen Wasserdampfes im Sonnenspektrum besonders weit getrieben werden konnte, war auf diese Weise auch eine Bestimmung des viel gesuchten Valenzwinkels möglich. Er ergab sich zu 105° und erwies sich dabei gegenüber stärkeren Schwingungsbeanspruchungen des Moleküls als recht stabil, denn die bei größeren Schwingungsamplituden gefundenen Änderungen betragen nur einige Grade. Etwa der gleiche Valenzwinkel, der sich ja nicht sehr vom Tetraederwinkel (109°) unterscheidet, wurde auch beim Ammoniak gefunden. Die Gestaltbestimmung dieses Moleküls stieß allerdings anfänglich auf einige Schwierigkeiten, auf deren Beseitigung durch quantentheoretische Überlegungen hier nicht näher eingegangen werden kann.

Neuerdings¹⁰⁾ ist es auch gelungen, entsprechende Untersuchungen mit Molekülen anzustellen, die ein bzw. zwei Atome schweren Wasserstoffs (D) enthalten. Der große Wert derartiger Untersuchungen in stereochemischer Hinsicht liegt darin, daß man durch diese Gewichtsverdopplung des Wasserstoffatoms nur die Masse des Moleküls, nicht aber seine Kernabstände und die Bindungsfestigkeiten ändert. Da man nun bis heute den Einfluß dieser Faktoren auf die Frequenzgröße einer Molekülswingung noch nicht genau kennt, so ist hier erstmalig die Möglichkeit gegeben, diese Faktoren voneinander zu trennen und so das — für strukturelle Fragen allein interessierende — Kräftespiel der Atome untereinander zu ermitteln (Näheres s. u.). Gerade in dieser Hinsicht dürften künftige Untersuchungen mit schwerem Wasserstoff viel Interessantes bringen.

Da uns die bisherige Bandenspektroskopie ein besonders reichhaltiges Material über die Eigenschaften zweiatomiger Radikale liefert hat, so ließen sich ihre Ergebnisse jetzt zur Beantwortung der Frage verwenden, inwieweit bestimmte Molekülgrößen — wie z. B. der

Tabelle 1.
Kernabstände und Kernfrequenzen der Valenzen
in gesättigten und ungesättigten Verbindungen

XY	λ	v	H_nXY	λ	v
CH	$1,11 \cdot 10^{-8}$	2860	CH_4	$1,08 \cdot 10^{-8}$	3000
NH	1,08	3100	NH_3	1,03	3330
OH	0,97	3650	OH_2	0,97	3730
$C \equiv N$	1,17	2040	$HC \equiv N$	1,15	2100
$C=C$	1,31	1620	$H_2C=CH_2$	1,3	1623
$C=O$	1,22	1710	$H_2C=O$	(1,2)	1715
$C-O$	—	1175	H_3C-OH	—	1034

Kernabstand, die Kernschwingungsfrequenz und die Dissoziationsenergie — bei der Absättigung der Radikale zu stabilen Verbindungen additiven Charakter haben und innerhalb welcher Grenzen sie sich ändern können¹⁰⁾. Bei Kernabstand und Kernfrequenz ist diese Änderung (Tab. 1) gering, solange der Bindungscharakter bei der

⁹⁾ G. Herzberg, F. Patat, J. Spinks, Z. Physik 92, 87 [1934]; J. Ellis, B. Sorge, J. chem. Physics 2, 559 [1934].

¹⁰⁾ R. Mecke in „Leipziger Vorträge über Molekülstruktur“, 1931.

Absättigung der nämliche bleibt, denn die Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen besitzen ihre eigenen, ganz charakteristischen Kernabstände und Kernfrequenzen, die nur geringen Schwankungen unterworfen sind. Die Konstanz dieser Größe ist daher so groß, daß man das Additivitätsgesetz beim Aufbau größerer Moleküle ruhig anwenden kann und es bis zu einem gewissen Grade wohl auch auf die Valenzwinkelung übertragen darf, obwohl hier sichere Resultate noch nicht vorliegen. Inwieweit ein ähnliches Gesetz auch für die Dissoziationsenergien gilt, ist eine heute noch nicht geklärte Streitfrage.

Bedeutungsvoll war übrigens auch der Nachweis¹¹⁾ von Methan und Ammoniak in den Atmosphären der äußeren Planeten (Jupiter-Neptun) und von Kohlensäure auf der Venus durch derartige spektroskopische Ultrarotaufnahmen, ein Ergebnis, das zwar die hier erörterten Probleme nicht direkt berührt, das aber manche interessante, Entwicklungsgeschichtliche Frage aufwirft.

Erwähnt werden muß hier auch die spektroskopische Entdeckung der Sauerstoffisotopen durch *Giauque* und *Johnston* (1929), die Bestimmung ihres Mischungsverhältnisses durch Intensitätsmessungen in der Sauerstoffbande $\lambda 7600$ (1932)¹²⁾ und die daraus sich ergebende Entdeckung des schweren Wasserstoffes durch *Urey*.

So erfolgreich all diese spektroskopischen Strukturerforschungen nun auch waren, so ist ihrer allgemeinen Anwendbarkeit auf andere Verbindungen doch bald eine nicht überschreitbare Grenze gesetzt, denn Untersuchungen über den Feinaufbau der Banden mehratomiger Moleküle, wie sie bisher ausgeführt wurden, verhindert das begrenzte Auflösungsvermögen selbst der größten Spektralapparate, sobald etwa das Molekulargewicht 50 überschritten wird. Andere Problemstellungen mußten daher gesucht werden und wurden durch engen Anschluß an die *Ramanspektroskopie* auch leicht gefunden.

Problemstellung:

Das für Strukturbestimmungen wohl wichtigste Ergebnis der ganzen *Ramanspektroskopie* war das Auffinden sog. charakteristischer Frequenzen, d. h. die Feststellung von *Ramanlinien*, die in homologen Reihen praktisch unverändert auftreten und die daher ganz bestimmten Valenzbindungen oder Atomkonfigurationen zugeschrieben werden konnten. Gerade diese geringe Beeinflussung derartiger Linien durch Nachbarsubstituenten erleichterte ja in sehr vielen Fällen die spektroskopische Strukturanalyse. Die charakteristischste Frequenz ist nun die sog. CH-Valenzschwingung in der Größenordnung 3000 cm^{-1} , und ihre Beeinflussbarkeit bei homologen Verbindungen ist so gering, daß sie aus diesem Grunde in der *Ramanspektroskopie* recht stiefmütterlich behandelt wird, da ihr Auftreten wohl ein Vorhandensein von CH-Bindungen nachweist, Besonderheiten in bezug auf Frequenzgröße und Intensität in der Regel aber nicht erkennen läßt. Hier setzen nun unsere Untersuchungen ein. Durch die Ultrarotphotographie lassen sich nämlich noch geringfügige Änderungen dieser CH-Frequenz nachweisen, und zwar nicht allein infolge der Verwendungsmöglichkeit von Dispersionen des Spektralapparates, die weder bei *Ramanspektren* noch bei thermoelektrischen Ultrarotapparaturen jemals zur Anwendung gelangen können, sondern vor allem durch die Tatsache, daß hier statt der Grundfrequenz die dritte Oberschwingung, als etwa der vierfache Wert (11000 — 12000 cm^{-1}), untersucht wird. Die Veränderungen dürften sich daher auch etwa im gleichen Verhältnis vergrößert haben. Ein weiterer,

wesentlicher Vorteil gegenüber Untersuchungen im langwelligen Ultrarot besteht darin, daß die dort häufig als störend empfundenen Überlagerungen durch Banden, die ihren Ursprung nicht in der CH-Frequenz haben, im kurzwelligen Ultrarot vollständig fehlen, die Absorptionsbanden also lediglich durch derartige CH-Oberschwingungen hervorgerufen sein können.

Auf Grund dieser Überlegungen haben wir daher die Beeinflussbarkeit einer CH-Frequenz durch die Molekülstruktur von verschiedenen Gesichtspunkten aus untersucht¹³⁾, die sich durch die 5 folgenden Fragestellungen ergaben:

1. Wie groß ist die „Verstimmung“ der CH-Frequenz infolge des Mitschwingens der anderen Atome im Molekülverband?
2. Welchen Einfluß übt das Auftreten mehrerer gleichartiger CH-Bindungen im Molekül aus (Resonanzeffekt) und wie groß ist die „Resonanzschärfe“?
3. Wie stark verändern die *van der Waalsschen* Kräfte der Nachbarmoleküle den Absorptionsverlauf (Einfluß des Aggregatzustandes)?
4. Bis zu welchem Grade wird die Bindungsfestigkeit der CH-Valenz durch Nachbargruppen beeinflußt (konstitutioneller Einfluß)?
- 4a) Wie wirkt hier insbesondere der Ringschluß und die Ringerweiterung?
5. Wie groß ist die Absorptionsstärke der CH-Frequenz und wächst diese in homologen Reihen proportional mit der Zahl der CH-Bindungen?

1. Frequenzänderung durch Mitschwingen anderer Atome.

Der Einfluß des Mitschwingens benachbarter Atome auf die Frequenzgröße der CH-Bindung ist ein mechanisches Problem, das sich rechnerisch befriedigend lösen läßt. Bekanntlich hat die *Ramanspektroskopie* uns gezeigt, daß die Eigenfrequenzen eines Moleküls sich in zwei Hauptklassen einteilen lassen, die ganz unseren Vorstellungen über den sterischen Aufbau der Moleküle entsprechen¹⁴⁾: in die sog. Valenzschwingungen, bei denen vorwiegend die Valenzbindungen des Moleküls beansprucht werden, die Valenzwinkel im wesentlichen aber erhalten bleiben (winkelstarres Molekülmodell), und ferner in die Winkel- oder Deformationsschwingungen, bei denen die Valenzabstände erhalten bleiben, jedoch die Valenzwinkel Schwingungen ausführen (valenzstarres Modell). Wir wollen hier lediglich die Valenzschwingungen, also das winkelstarre Modell, kurz betrachten, betonen aber, daß die Erweiterung der Überlegungen auf die Deformationsschwingungen in keiner Weise Schwierigkeiten macht.

Die Frequenzgröße eines zweiatomigen Radikals C-H regelt sich bekanntlich durch die Größe der sog. Federkraft der Bindung f (= Bindungsfestigkeit) und durch die schwingenden Massen nach der Formel $2\pi\nu = \sqrt{f/(M+1/C)}$, in der die Elementsymbole für die Massen stehen. Greifen nun zwei derartige Valenzbindungen an einem Zentralatom an, so tritt eine gegenseitige Verstimmung ein, und zwar in dem Sinne, daß die größere der beiden Valenzfrequenzen immer etwas vergrößert, die kleinere aber um einen im Verhältnis der Frequenzen größeren Betrag verkleinert wird. Die genauen Formeln¹⁵⁾,

¹³⁾ Unveröff. Untersuchungen gemeinsam mit *P. Gänsswein* (Kohlenwasserstoffe), *O. Vierling* (Halogenderivate) und *B. Timm* (Intensitätsmessungen).

¹⁴⁾ *R. Mecke*, Bunsentagung, Heidelberg 1930; vgl. diese Ztschr. 43, 513 [1930].

¹⁵⁾ Es gilt näherungsweise $\nu_{\text{CH}} \cdot \Delta\nu_{\text{CH}} = -\nu_{\text{CX}} \cdot \Delta\nu_{\text{CX}} = 1 - \frac{\nu_{\text{CH}}^2 \nu_{\text{CX}}^2 \cos^2 \chi \cdot H}{2 (\nu_{\text{CH}}^2 - \nu_{\text{CX}}^2) (\nu_{\text{CH}} + \nu_{\text{CX}}) \cdot H}$. Wegen der Berechnung von Eigenschwingungen beliebiger Molekültypen s. *R. Mecke* im Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik von *A. Eucken* u. *K. L. Wolf*, Bd. 9, 1934.

¹¹⁾ *R. Mecke*, Z. Astrophys. 6, 144 [1933]; s. a. *H. Kienle*, Naturwiss. 23, 244 [1935].

¹²⁾ *R. Mecke*, *W. Childs*, Z. Physik 68, 362 [1932].

deren Berechnung nicht weiter schwierig ist, sollen hier nicht mitgeteilt werden, doch sind in Tabelle 2 für die wichtigsten in Betracht kommenden Zusammenstellungen die Berechnungen durchgeführt worden, wobei für die gesättigten Verbindungen der Tetraederwinkel, für die Äthylen-

Tabelle 2.
Einfluß des Mitschwingens von Nachbaratomen
(zwei gekoppelte Valenzschwingungen).

X—C—H	ν_{CX}	ν'_{CX}	ν'_{CH}
C—H	---	---	3000
H—C—H	3000	2961,5	3038,5
C—C—H	2100	2024,4	3051,5
C=C—H	1600	1589,3	3005,7
O—C—H	1000	997,25	3000,92
C—C—H	900	897,89	3000,63
Cl—C—H	700	697,62	3000,55
Br—C—H	600	597,68	3000,46

bindung 120° und für die Acetylenbindung 180° als Valenzwinkel angenommen worden sind. Man sieht, daß besonders bei den gesättigten Verbindungen dieser Einfluß des Mitschwingens verschwindend klein ist, so daß er tatsächlich in den meisten Fällen völlig vernachlässigt werden kann, auch dann noch, wenn die Deformationsschwingungen mitberücksichtigt werden. Sind aber mehrere Atome an das gleiche CH gebunden, so errechnet sich die „Verstimmung“ mit hinreichender Genauigkeit additiv aus den Einzelwerten der Tabelle 2, während entferntere Atome, die lediglich über Zwischenglieder mit der CH-Bindung gekoppelt sind, nach diesem Schwingungsmodell nicht mehr die CH-Frequenz beeinflussen können. Nach diesem Befund bleibt also tatsächlich fast die ganze Schwingungsenergie in der CH-Bindung lokalisiert, und wenn daher bei der CH-Schwingung Verstimmungen beobachtet werden, die die in Tab. 2. mitgeteilten Werte wesentlich überschreiten, so lassen sie sich nur durch Änderungen der Federkraft f , d. h. der Bindungsfestigkeit, erklären. Der Fall der Beeinflussung zweier gleichartiger Bindungen bedarf dabei allerdings einer besonderen Betrachtung.

2. Gegenseitiger Einfluß gleichartiger CH-Bindungen.

Sind zwei oder mehr gleichartige Bindungen in einem schwingenden Molekül vorhanden, ein Fall, der für die CH-Bindungen organischer Moleküle ja besonders häufig eintritt, so wird die gegenseitige Beeinflussung infolge von Resonanz naturgemäß besonders groß. Diese Resonanz wirkt sich einmal dahin aus, daß die Schwingungsphasen sich gegenseitig ausrichten, indem die Schwingungen in sog. symmetrische oder Gleichtaktschwingungen und in antisymmetrische oder Gegentaktschwingungen zerfallen. Neben dieser Phasenbeziehung, die sich lediglich in der Intensität der *Raman*linie, resp. der Absorptionsstärke bemerkbar macht und die aussagt, daß die Schwingung nicht mehr in einer einzigen Valenz lokalisiert bleibt, sondern sich über sämtliche gleichartigen Bindungen verteilt, tritt auch noch eine Änderung der Frequenzgröße auf, die sich rechnerisch leicht ermitteln läßt. So spaltet z. B. beim Methan mit vier vollständig gleichwertigen CH-Bindungen die ungestörte Grundfrequenz ν_0 in eine Gleichtaktschwingung vom Betrage $\sqrt{\nu_0^2 - 3\varepsilon}$ und in drei gleich große Gegentaktschwingungen vom Betrage $\sqrt{\nu_0^2 + \varepsilon}$ auf. Auch hier lassen sich für den allgemeinen Fall beliebig vieler gleichartiger Bindungen und unter Hinzunahme der Deformationsschwingungen die Rechnungen streng durchführen, und es gelten dabei die beiden einfachen Regeln, daß die Anzahl der Frequenzauflösungen stets gleich der Zahl der vorhandenen Valenzen,

der Mittelwert aller Frequenzquadrate aber stets gleich dem Wert ν_0^2 der ungestörten Frequenz bleibt. Tab. 3 zeigt, wie gut bei den Derivaten des Methans die Berechnungen mit den Beobachtungen übereinstimmen. Bei den für uns in Betracht kommenden Oberschwingungen, wo ähnliche Frequenzaufspaltungen, jedoch in wesentlich vermehrter Anzahl, auftreten, ist eine Berechnung leider noch nicht durchführbar, da uns augenblicklich die Möglichkeit einer Verfeinerung des Schwingungsmodells fehlt. Wir sind hier vorläufig allein auf den experimentellen Befund angewiesen, und die Absorptionskurven der Abb. 1—4 zeigen deutlich derartige Frequenzaufspaltungen, deren restlose Deutung, wie gesagt, augenblicklich nicht gelingt.

Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Frage nach der Resonanzschärfe, d. h. die Frage, wie streng die Forderung der Gleichartigkeit der Bindungen bzw. der Atomgruppen tatsächlich erfüllt sein muß, damit noch der Resonaneffekt in Erscheinung tritt. Ist der gegenseitige Einfluß nicht benachbarter und nicht vollständig identischer Schwingungsgruppen wirklich derartig gering, daß man auch in diesen Fällen die Berechtigung hat, von Radikalenschwingungen zu reden? Diese Frage scheint nun bejaht werden zu können, denn viele Anzeichen sprechen dafür, daß in den *Ramanspektren* z. B. die Linien verschiedener

Tabelle 3.
Frequenzaufspaltung durch Resonanz (Methanderivate).

	beob.	ber.
$X_3C—H$	3020	3020
$X_2C—H_2$	2985 (s) 3050 (a)	2981,5 3058,5
$X—C—H_3$	2955 (s) 3045 (a)	2943,0 3058,5
$C—H_4$	2915 (s) 3020 (a)	2904,5 3058,5

Doppelbindungen fast unverändert nebeneinander auftreten können, solange keine Konjugation besteht. Ferner ist in den Spektren der gesättigten Kohlenwasserstoffe eine Deformationsschwingung der Methylengruppe CH_2 (1440) neben der fast gleich großen der Methylgruppe CH_3 (1460) nachweisbar. Inwieweit dies auch für die CH-Valenzschwingungen zutrifft, konnten wir an Hand der Ultrarotaufnahmen noch nicht eindeutig feststellen, da wir die sterische Isomerie (z. B. die des Pentans) späteren Untersuchungen vorbehalten haben. Sicher ist aber, daß — wie die folgenden Ausführungen zeigen werden — die CH-Bindung der Acetylene von der der Vinylgruppe und diese wiederum von der der gesättigten Kohlenwasserstoffe derartig verschieden ist, daß sie unabhängig voneinander absorbieren, Resonanz hier also nicht mehr besteht.

3. Einfluß des Aggregatzustandes.

Der Einfluß, den der Übergang von der gasförmigen zur flüssigen und von dieser zur festen Phase auf ein Spektrum ausübt, wirft Fragen auf über das Kräftespiel benachbarter Moleküle (*van der Waalsche Kräfte*), die ihrerseits wieder zusammenhängen mit Fragen der Assoziation, der Löslichkeit, der el. Dissoziation u. a. Im Gegensatz zu den ultravioletten Absorptionsspektren ist nun der Einfluß einer solchen Aggregatzustandsänderung auf die Ultrarot- und *Ramanspektren* in der Regel gering, da die äußere Elektronenhülle als Schutzmantel für die Kernbewegungen im Moleküllinnern wirkt und zudem die tragen Massenkerne derartigen Kräften weniger unterworfen sind als die leicht beweglichen Elektronen. Andererseits vereinfacht sich die Problemstellung durch die Beschränkung auf eine einzige Bewegungstype, nämlich auf die der Kernschwingung, denn Elektronenbewegungen kommen bei dieser Klasse von Spektren ja überhaupt nicht in Betracht, und die dritte Bewegungsmöglichkeit — die Rotation — wird bei der Kondensation eines Gases stark behindert, zum

Teil wohl auch gänzlich aufgehoben. Diese starke Behinderung ruft nun stets eine Linienverbreiterung hervor, es verschwinden demnach die Feinheiten der Bandenstruktur, die Absorptionskurve wird durch das Zurücktreten dieser Details ausgeglichen, außerdem verflacht sie sich. Inwieweit parallel hierzu auch eine Änderung der Gesamtabsorption eintritt, ist Gegenstand einer noch nicht abgeschlossenen Untersuchung, denn in vielen Fällen wurde — qualitativ — eine Schwächung der Absorption durch die Kondensation bemerkt, andererseits können aber auch — wie das Beispiel des Wassers gelehrt hat — neue Absorptionsbanden auftreten, die sich wohl nur durch eine Assoziation erklären lassen. Neben diesen typischen Änderungen der Form der Absorptionskurven treten auch Frequenzverschiebungen mehr oder weniger stark auf. Hier setzt nun der Vorteil der Ultrarotphotographie ein. Denn durch die Verwendungsmöglichkeit großer Dispersion gelingt es leicht, den Absorptionsverlauf quantitativ festzulegen (im langwirigen Ultraroten bestehen hier wesentliche Schwierigkeiten), ferner haben unsere Untersuchungen gezeigt, daß in der Folge der Oberschwingungen die relative Frequenzänderung $\Delta\nu/\nu$ praktisch konstant bleibt, bei höheren Oberschwingungen, wie sie bei der Ultrarotphotographie ($\nu \sim 10000$ bis 15000) ausschließlich untersucht werden, die Frequenzverschiebung also beträchtlichere Werte annimmt. Bei analogen Raman-Untersuchungen, wo die Grundfrequenzen allein vorliegen, fallen die Frequenzverschiebungen daher häufig noch innerhalb der — nicht gerade großen — Meßgenauigkeit.

Die größte bisher gemessene (relative) Verschiebung zeigt Wasser ($\Delta\nu/\nu = 45 \cdot 10^{-3}$), doch kommen auch die Halogenwasserstoffe diesem Wert noch recht nahe ($\Delta\nu/\nu = 40$ — $30 \cdot 10^{-3}$). Die anderen bisher untersuchten Verbindungen weisen wesentlich kleinere Verschiebungen auf (10 — $3 \cdot 10^{-3}$). Über die Ursache dieser Frequenzverschiebungen läßt sich heute noch nichts aussagen. Ausgehend von der Tatsache, daß bei einfachen, dipollosen Molekülen, wie H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , N_2O , im Raman-Spektrum keine meßbare Verschiebung feststellbar war im Gegensatz zu H_2O , HCl u. a., nahm man als Ursache eine Dipolwirkung

sei kurz hingewiesen. Faßt man nämlich die ganze Erscheinung rein „klassisch“ als Flüssigkeitsdämpfung auf, so kann man aus der Frequenzverschiebung (und auch aus der Bandenverbreiterung) die „Beweglichkeit“ der schwingenden Atome in der Flüssigkeit berechnen. Berücksichtigt man die Tatsache, daß an den hier zur Diskussion stehenden Schwingungen der Wasserstoff zu etwa 92% beteiligt ist, so erhält man beim Wasser für die Beweglichkeit des H-Atoms (bezogen auf die Feldstärke 1 Volt/cm) den Wert $0,0023 \text{ cm/s}$, während bekanntlich die Ionenbeweglichkeit des H^+ und OH^- -Ions ähnliche Werte ($0,0031$ bzw. $0,0018$) aufweist. Doch darf man aus dieser zahlenmäßigen Übereinstimmung nicht mehr schließen, als daß das intramolekulare Kräftepiel von der gleichen Größenordnung ist wie bei der elektrolytischen Dissoziation. Dieses Kräftepiel scheint nun zwischen gleichartigen Molekülen besonders groß zu sein, da bei Lösungen eine im wesentlichen proportionale Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration zu bestehen scheint.

4. Einfluß von Nachbargruppen auf die Bindungsfestigkeit der CH-Valenz.

Wir haben gesehen, daß der Einfluß des Mitschwingens der Nachbaratome gerade bei der CH-Frequenz besonders klein ist. Auf Grund dieser Tatsache war es daher interessant, den konstitutionellen Einfluß von Nachbargruppen auf die Bindungsfestigkeit der CH-Valenz zu untersuchen, der sich ja in einer Bandenverlagerung bemerkbar machen mußte, sofern nur die dadurch bedingte Änderung der Federkraft f den Einfluß des Mitschwingens wesentlich übersteigt. Dies ist nun in einer Reihe von Fällen tatsächlich der Fall. Wir haben zunächst reine Kohlenwasserstoffe verschiedenen Sättigungsgrades untersucht, in der Mehrzahl der Fälle gasförmig. Dabei stellte sich die erfreuliche Tatsache heraus, daß die verschiedenen Sättigungsgrade in ganz verschiedenen, eng begrenzten Spektralgebieten absorbieren. So absorbieren z. B. die an Acetylen gebundenen CH-Valenz (C_2H_2 , C_4H_2 , C_6H_4 , ebenso HCN) in ihrer dritten Oberschwingung im Gebiet $\lambda 7850$ — 7900 , die CH-Bindungen der Olefine (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_6H_6 , C_8H_{16})

Tabelle 4.
Frequenzverschiebung Gas—Flüssigkeit.

	Dipolmoment	Grundfrequenz		Oberschwingung	
		$\Delta\nu$	$\Delta\nu/\nu$	$\Delta\nu$	$\Delta\nu/\nu$
H_2O	$1,85 \cdot 10^{-18}$	170	$46 \cdot 10^{-3}$	— 530	$38 \cdot 10^{-3}$
HCl	1,05	115	40	—	—
HBr	0,80	92	36	—	—
HJ	0,39	68	30	—	—
H_2S	0,93	37	14	—	—
NH_3	1,46	34	10	192	12
HCN	2,6	77	23	136	10
C_2H_6	0	9	3	—	—
C_2H_4	0	19	6	—	—
C_2H_2	0	34	10	—	—
CH_3Cl	1,86	12	4	(7)	(1)
CH_3Br	1,80	16	5	37	3,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	2,03	—	—	33	3,0
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	1,55	—	—	39	3,3
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	1,88	—	—	22	2,0

an. Wie Tab. 4 zeigt, kann dies in so einfacher Form nicht zutreffen. Ebensowenig zeigten andere Vergleiche — z. B. mit der Dipoldichte (Dipol/Molvolumen), der Molrefraktion, dem Parachor — einfache Zusammenhänge, abgesehen vielleicht von der Tatsache, daß auch hier Wasser Extremwerte besitzt. Die Frage, inwieweit eine Molekülassoziation (Polymerisation) eine Rolle spielt, muß noch geklärt werden. In diesem Falle würde also ein direkter, konstitutioneller Einfluß auf die Schwingungsgröße vorliegen. Aber auch auf eine andere Deutungsmöglichkeit

Tabelle 5.
Absorptionen einfacher Kohlenwasserstoffe
(3. Oberschwingung).

	—CH	$=\text{CH}$	$\equiv\text{CH}$
HCN	7912 AE	—	—
C_2H_2	7886	—	—
C_4H_2	7868	—	—
C_4H_4	7862	8643 AE	—
C_2H_4	—	8715	—
C_3H_6	—	8692	9118 AE
C_4H_6	—	8659	—
C_4H_8	—	8722	9148
C_2H_6	—	—	9043
C_3H_8	—	—	9067
C_4H_{10}	—	—	9081
C_5H_{12} fl	—	—	9109
C_6H_{14} fl	—	—	9129

im Gebiet $\lambda 8650$ — 8720 und die gesättigten Kohlenwasserstoffe von etwa $\lambda 9000$ an nach langen Wellen bis $\lambda 9100$. Liegen in einer Verbindung verschiedene Sättigungsgrade vor (z. B. Vinylacetylen, Propylen, Butylen), so findet man die dem Sättigungsgrade entsprechenden Absorptionen nebeneinander im Spektrum vor. Der konstitutionelle Einfluß der Sättigung hat also die CH-Bindung derartig stark verändert, und zwar im Sinne einer Bindungslockierung (Verschiebung nach langen Wellen), daß keine Resonanzwirkung zwischen den $—\text{CH}$, $=\text{CH}$ und $\equiv\text{CH}$ -Bindungen eintritt, sie vielmehr als Folge der geringen Kopplung unabhängig voneinander schwingen. Es ist somit

die Möglichkeit gegeben, den Sättigungscharakter einer Verschiebung spektroskopisch ohne weiteres zu erkennen.

Tabelle 6.
Absorptionen der Halogenderivate des Methans
und Äthans.

CH_3Cl	$\lambda 8880$	CH_3Br	$\lambda 8842$
CH_2Cl_2	8840	CH_2Br_2	8820
CHCl_3	8836	CHBr_3	8840
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	8970	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	8938
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	8950	$\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$	8908
$\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$	8922	$\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$	8946

Wir sind dann dazu übergegangen, die verschiedenen Halogenderivate dieser Kohlenwasserstoffe zu untersuchen mit dem Zweck, den Einfluß der Anzahl gleichartiger CH-Bindungen auf Lage, Form und Stärke der Absorptionsbanden festzustellen (Abb. 1, 2). Der Einfluß des Halogens auf die Frequenzlage der Bande ist nun recht gering, so daß hier der konstitutionelle Einfluß von dem des Mitschwingens und der Frequenzaufspaltung durch Resonanz nicht mehr klar trennbar ist, im allgemeinen

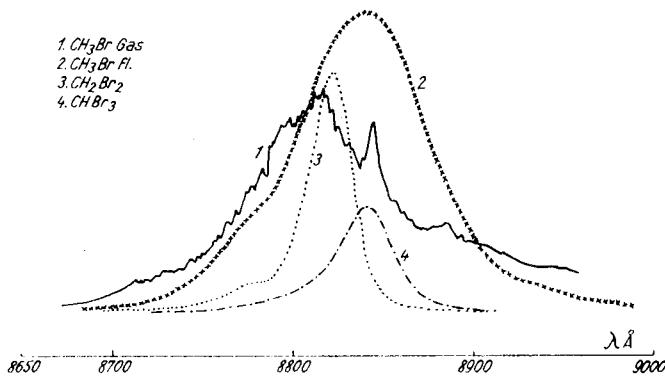


Abb. 1. Absorptionskurven der Bromderivate des Methans.

ruft das Halogen eine geringe Verfestigung der CH-Bindung hervor, wobei Brom etwas stärker wirkt als Chlor, d. h. beim Vergleich entsprechender Chlor- und Bromderivate (Tab. 6) absorbieren die Bromderivate etwas kurzwelliger; eine Ausnahme bildet hier Tetrabromäthan, das merkbar langwelliger absorbiert. Der Einfluß auf die Kurvenform besteht im wesentlichen darin, daß in der Flüssigkeit (nur dieser Aggregatzustand konnte hier systematisch untersucht

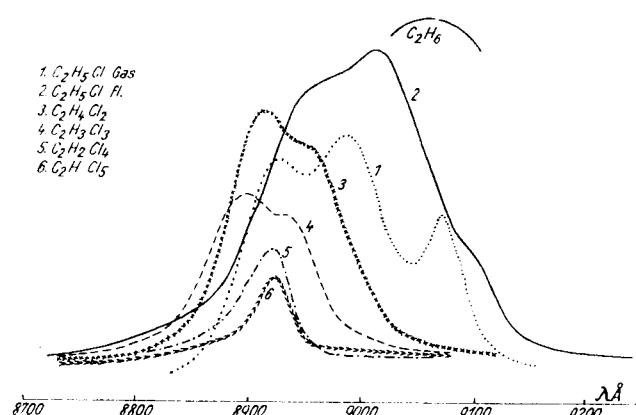


Abb. 2. Absorptionskurven der Chlorderivate des Äthans.

werden) beim Vorhandensein nur einer CH-Bindung die Absorptionskurve eine einfache, nicht ganz symmetrische Glockenform darstellt (nach kurzen Wellen ist sie etwas abgeflacht), die sich bei Vergrößerung der CH-Anzahl stark verbreitert und gleichzeitig Teilmaxima schwach hervortreten läßt. Während z. B. beim Pentachloräthan die Absorptionsbreite etwa 150 AE beträgt, ist diese beim

Chloräthyl bereits auf etwa 500 AE angewachsen. Diese Verbreiterung ist aber lediglich eine Folge der Frequenzaufspaltung durch Resonanz gleichartiger CH-Bindungen, und inwieweit dabei die beobachteten Teilmaxima sich mit den im Molekül vorhandenen $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ - und $-\text{CH}$ -Gruppen die ja nicht vollständig gleichwertig untereinander sind, identifizieren lassen, ist daher eine noch zu untersuchende Frage. Sie dürfte sich durch Vergleich isomerer Kohlenwasserstoffe lösen lassen.

4a. Einfluß der Ringbildung.

Wir haben zur Beantwortung dieser Frage bisher lediglich orientierende Versuche unternommen, da das ganze Problem der cyclischen Verbindungen erst später untersucht werden soll. Sowohl beim Übergang von Pentan (Hexan) zum Cyclohexan, als auch von Butadien zum

Tabelle 7.
Einfluß der Ringbildung auf die CH-Frequenz.

C_5H_{12} fl.	$\lambda 9109$	C_4H_6 g.	$\lambda 8659$	$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ fl.	$\lambda 8850$
C_6H_{14} fl.	$\lambda 9223$	C_6H_6 fl.	$\lambda 8742$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ fl.	$\lambda 9048$

Benzol tritt eine merkliche Verschiebung nach langen Wellen, d. h. eine Bindungslockerung der CH-Valenz ein. Ebenso verschiebt sich die Absorption nach langen Wellen beim Übergang vom Dreiring des Äthyleneoxyds $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ zum Sechsring des Dioxans $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Wie weit hier konstitutionelle Einflüsse eine Rolle spielen, bleibt vorläufig noch ungeklärt.

5. Die Absorptionsstärke der CH-Frequenz.

Die Kurven der Abb. 1 u. 2 stellen lediglich Registrierungen von Plattenschwärzungen dar, können also den Absorptionsverlauf nur qualitativ wiedergeben. Es lag daher der Gedanke nahe, an diese Untersuchungen quantitative Messungen der Absorptionsstärke anzuschließen, d. h. durch photographische Intensitätsmessungen die spektralen Absorptionskoeffizienten ϵ_λ zu ermitteln und daraus die Gesamtabsorption $A_\lambda = \int \epsilon_\lambda d\lambda$ pro Mol/cm³ zu ermitteln. Letztere ist nämlich dem mittleren Amplitudensquarett des CH-Dipolmomentes proportional: $\mu^2 = \frac{3 h v}{2 \pi^3 N} \cdot A_\lambda$ (N = Loschmidt'sche Zahl). Sind also mehrere gleichartige CH-Bindungen im Molekül vorhanden und gilt das Additionsgebot der Gruppenmomente, d. h. sind durch die Einwirkung von Nachbargruppen keine Ladungsverschiebungen in der CH-Bindung eingetreten, so müssen wir direkt ein proportionales Anwachsen der Gesamtabsorption mit der Anzahl der CH-Gruppen erwarten. Hieran ändert der Resonanzeffekt gleichartiger Bindungen nichts, denn nehmen wir als Beispiel Acetylen C_2H_2 , so kompensieren sich zwar bei der symmetrischen CH-Frequenz die beiden Schwingungsmomente, diese Gleichtaktschwingung ist also im Ultraroten nicht absorbationsfähig (sog. ultrarot-inaktiv), dagegen tritt eine Addition der Momente bei der antisymmetrischen Schwingung ein — Fehlen einer Verschiebungspolarisation vorausgesetzt — und demzufolge muß sie doppelt so stark absorbieren wie eine einzige CH-Bindung, etwa wie die eines substituierten Acetylen XC_2H . Analoges gilt auch für die Oberschwingungen, wenn auch nicht in dieser einfachen Form. Quantitative Absorptionsmessungen zwecks Nachprüfung dieses Additionsgebotes ermöglichen es also, aus den Abweichungen Schluß auf die polare Wirkung von Nachbargruppen der CH-Valenz zu ziehen. Die thermoelektrischen Messungen im Ultrarot sind nun wegen der meistens völlig unzureichenden Dispersion der Apparatur und der dadurch bedingten spektralen Verunreinigung der Absorption äußerst schwierig durchzuführen und haben nur in wenigen Ausnahmefällen

bisher wahre Absorptionskoeffizienten derartiger Banden geliefert. Bei der Ultrarotphotographie lassen sich aber diese Schwierigkeiten leicht vermeiden, besonders wenn man sich auf die ohne Feinstruktur absorbierenden Flüssigkeiten beschränkt. Zwar sind derartige photographische Intensitätsmessungen mittels Schwärzungskurven noch langwierig genug, und bei breiten Absorptionsbanden können geringe einseitige Fehler in den Absorptionskoeffizienten durch die Integration zu größeren Abweichungen in der Gesamtabsorption führen, trotzdem aber glauben wir

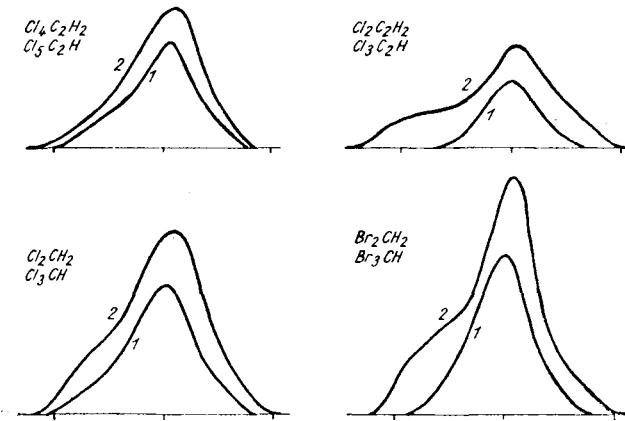


Abb. 3. Verlauf der Absorptionskoeffizienten vergleichbarer CH-Verbindungen.

nicht, daß die von uns erzielte Meßgenauigkeit von etwa 10—20% bei einer anderen Meßmethodik erreicht werden kann. Wir haben vorläufig nur bei einer Anzahl von Halogen-derivaten die Gesamtabsorption der dritten CH-Oberschwingung bestimmt, doch auf das Meßverfahren hier einzugehen, würde zu weit führen. Abb. 3¹⁶⁾ zeigt die wahren Absorptionskurven für die Mono- und Di-CH-Verbindungen des Methans, Äthans und Äthylens: Alle Monoderivate zeigen die einfache, etwas unsymmetrische Glockenform,

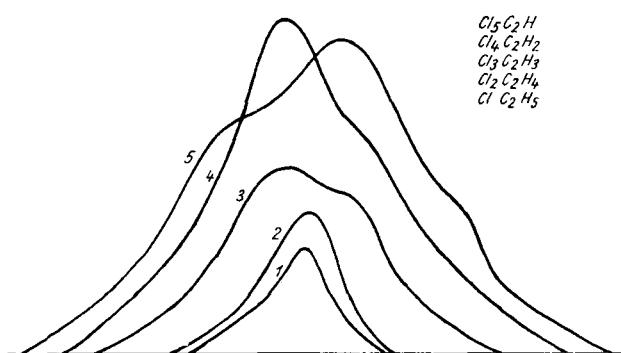


Abb. 4. Verlauf der Absorptionskoeffizienten der Äthan-Chlor-Verbindungen (vgl. Abb. 3).

zu der bei den Diderivaten noch die Andeutung eines schwachen Nebenmaximums hinzukommt. Als Folge der größeren Masse absorbieren dabei alle Bromderivate steiler, jedoch schmäler als die entsprechenden Chlorverbindungen. Abb. 4¹⁶⁾ bringt den Vergleich der Chloroderivate des Äthans, aus dem sich die bereits erwähnte Tatsache ergibt, daß die — nicht ganz proportionale — Zunahme der Gesamtabsorption im wesentlichen durch die Bandenverbreiterung, weniger durch die Absorptionserhöhung bedingt wird. Schließlich zeigen Tab. 8 und Abb. 5 noch den beobachteten Zusammenhang zwischen Gesamtabsorption und Zahl der CH-Bindungen, Messungen, die wir bis zum Hexan ausgedehnt haben. Die Bromverbindungen scheinen im allgemeinen etwas stärker zu absorbieren als die Chloroderivate. Beim Äthylen ist hingegen die Absorption nur etwa halb

¹⁶⁾ Die Kurven sind verschoben worden, so daß die Maxima untereinander liegen.

Tabelle 8.
Gesamtabsorption A_λ der CH-Schwingung in $10^{-7} \text{ cm}^3/\text{Mol}$.

1 CH	2 CH	3 CH	
Cl ₃ CH	7,7	Cl ₂ CH ₂	10,9
Br ₂ CH	10,6	Br ₂ CH ₂	17,3
Cl ₅ C ₂ H	8,7	Cl ₄ C ₂ H ₂	11,7
Br ₅ C ₂ H	—	Br ₄ C ₂ H ₂	17,8
Cl ₃ C ₂ H	3,8	Cl ₂ C ₂ H ₂ c	8,3

4 CH	5 CH	7 CH	
Cl ₂ C ₂ H ₄	53,3	ClC ₂ H ₅	67,5
Br ₂ C ₂ H ₄	53,6	BrC ₂ H ₅	74,3

so groß wie beim Methan und Äthan, so daß die aus der Bandenlage beobachtete Bindungsverfestigung der CH-Valenz begleitet ist von einer Absorptionsschwächung. Die Absorptionszunahme ist nun nicht streng proportional der Zahl der CH-Bindungen, z. B. ist das Absorptionsverhältnis anfänglich nur etwa 1,5 (statt 2) und steigt erst später stärker an, doch möchten wir aus diesen Anfangsresultaten

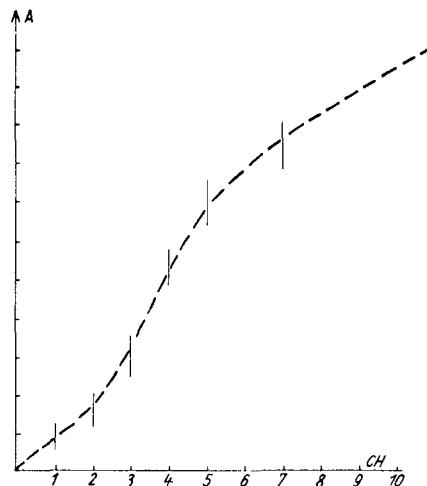


Abb. 5. Zusammenhang zwischen Gesamtabsorption A_λ der dritten Oberschwingung und Anzahl der CH-Bindungen.

noch keine Schlußfolgerungen ziehen. Für die mittlere Schwingungsamplitude des CH-Dipols in seiner dritten Oberschwingung würde sich aus den Messungen ein Durchschnittswert von $0,7 \times 10^{-21}$ ergeben, und aus wellenmechanischen Formeln erhält man dann für das Dipolmoment selbst einen Wert von $1.8 \cdot 10^{-18}$, also die richtige Größenordnung.

Ich glaube mit diesen kurzen Ausführungen den Anwendungsbereich der Ultrarotphotographie auf spektroskopische Untersuchungen und stereochemische Fragen genügend skizziert zu haben. Ihr Wert im Rahmen derartiger Konstitutionsbestimmungen dürfte damit wohl erwiesen sein, auch wenn nur Teilprobleme in Angriff genommen werden könnten und wir an eine vollständige Auswertung der vorliegenden Ergebnisse heute noch nicht denken können, denn — geniessen an der Zahl der unbedingt zu untersuchenden Verbindungen — befinden wir uns dafür noch zu sehr im Anfangsstadium. So gilt es vor allen den Einfluß anderer Atomgruppen auf die CH-Bindung zu untersuchen, wie z. B. den des Hydroxyls in den Alkoholen und Kohlenhydraten, oder den des Carbonyls in den Ketonen und Aldehyden, wie überhaupt die Einwirkung der Sauerstoffbindung (Äther, Carbonsäuren usw.). Auch den Einfluß stark polarer Gruppen — wie Nitril- und Nitrogruppen — gilt es zu studieren, ferner fehlen vorläufig noch Untersuchungen bei isomeren Verbindungen, um die Unter-

schiede bei verschiedenen CH-Gruppierungen festzustellen. Die Veränderungen, die die Ringbindung hervorrufen, müssen ebenfalls weiter untersucht werden, und beim Vergleich Gas-Flüssigkeit fehlen die quantitativen Absorptionsmessungen. Diese wenigen Beispiele dürften zur Genüge zeigen, was zunächst noch getan werden muß, bevor man ein abgerundetes Gesamtbild aus den vorliegenden Untersuchungen erhalten kann, und ich hoffe über das eine oder andere Problem in Kürze berichten zu können.

Zum Schluß sei aber nochmals betont, daß die im vorhergehenden gebrachten Probleme erst dann erfolgreich in Angriff genommen werden konnten, als es gelungen war — insbesondere durch die Arbeiten der Agfa — ein Plattenmaterial herzustellen, das in diesem für uns unsichtbaren und bisher nur dem Thermoelement zugänglichen Spektralgebiet in bezug auf Empfindlichkeit, Haltbarkeit und Gleichmäßigkeit allen Anforderungen des Spektroskopikers gerecht wurde. [A. 53.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche Chemische Gesellschaft, Berlin.

Sitzung vom 8. April 1935.

Prof. Dr. Bodenstein, Berlin: „Der Mechanismus der katalytischen Ammoniakverbrennung“.

Die Oxydation von NH_3 am Katalysator, die von Ostwald zuerst untersucht wurde, ist eine außerordentlich komplizierte Reaktion, deren Geschwindigkeit nicht durch ein geschlossenes Reaktionsschema dargestellt werden kann, wie es beim Bromwasserstoff möglich ist. Zur Klärung des Mechanismus wird ein Gemisch von NH_3 und O_2 an einem Platinkontakt vorbeigeführt, dessen Temperatur oberhalb von 1000° liegt. Die Ausbeute an den verschiedenen Oxydationsprodukten hängt sehr stark von Mischungsverhältnis und von der Verweilzeit der am Katalysator adsorbierten Gase ab. Die Endprodukte der Reaktion bestehen hauptsächlich aus NO , N_2 , etwas N_2O und H_2O . Die Bildung von NO überwiegt und kann 90% überschreiten, wenn das Verhältnis $\text{O}_2 : \text{NH}_3 > 1,2 : 1$ ist. Bei Überschuß von NH_3 tritt hauptsächlich N_2 -Bildung auf. Bodenstein und Andrussow nahmen an, daß am Katalysator zunächst NH_3 und O_2 unter Bildung von HNO miteinander reagieren und daß dieses HNO durch Reaktion mit O_2 , HNO_3 , mit NH_3 , N_2 und mit einem weiteren HNO N_2O zu bilden vermag. Dagegen nahm Raschig an, daß am Katalysator O-Atome entstehen, wie Langmuir nachgewiesen hat, und daß diese mit NH_3 nach der Formel $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$ weiterreagieren. Dieses NH-Radikal kann in seinen Folgereaktionen dieselben Endprodukte liefern, wie das von Bodenstein angenommene HNO . Außerdem könnte es durch Reaktion mit NH_3 Hydrazin liefern, das aber niemals in den Reaktionsprodukten gefunden werden konnte. Eine Entscheidung zwischen den Mechanismen ließ sich nicht treffen, wenn es nicht gelang, die Radikale selbst zu isolieren. Bodenstein und Büttner arbeiteten zu diesem Zweck bei sehr kleinen Drucken und kühlten die Wände des Reaktionsgefäßes mit flüssiger Luft, um eventuell die Zwischenprodukte aufzufangen. Außerdem wurden in einigen Versuchen die Wände des Reaktionsgefäßes mit Phenolen und ähnlichen organischen Verbindungen ausgekleidet, um den Zwischenprodukten HNO bzw. NH die Möglichkeit zu geben, weiter zu reagieren. Die ausgefrorenen Produkte wurden in Wasser gelöst und analysiert. Es ergaben sich keine Anhaltspunkte für die Existenz von NH , dagegen ließ sich ein reduzierend wirkendes Reaktionsprodukt feststellen und als Hydroxylamin identifizieren. Diese Tatsache macht die Primärreaktion $\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_3\text{O}$ am Katalysator wahrscheinlich. Von Bodenstein und Krauß wurden die Versuche in der Weise fortgesetzt, daß außer den ausgefrorenen Reaktionsprodukten auch das restliche Gas analysiert wurde. Die Ausbeute an H_2NOH beträgt 2—3% und steigt mit der Temperatur des Katalysators. Das Maximum scheint bei 1260° erreicht zu werden. Außerdem lassen sich 12% HNO_3 und etwa 1% HNO_2 nachweisen. Die Gasanalyse ergibt hauptsächlich N_2 und etwas N_2O . Die Mengen sind auf durchgegangenes NH_3 bezogen. Alle Reaktionsprodukte lassen sich durch Folgereaktionen des primär gebildeten NH_3O mit O_2 , NH_3 und O-Atom erklären. Da die meisten dieser Reaktionen bimolekular verlaufen und zur Energieabgabe Dreierstöße benötigen, muß man annehmen, daß sie wegen der Seltenheit dieses Prozesses bei kleinen Drucken fast alle am Katalysator stattfinden. Die hohe Ausbeute an N_2 und N_2O , die im technischen Verfahren sehr ungünstig wäre, erklärt sich vor allem daraus, daß die Temperatur des Kontaktes 300 — 400° höher ist als in der Technik üblich.

Dr. W. Schlenk jun., Berlin: 1. „Einige Beobachtungen über den Fettstoffwechsel der Forellen.“

Es wurde festgestellt, daß — im Gegensatz zu Angaben von Tangl und McClendon — während der Embryonalentwicklung der Forelle nicht ein Aufbau, sondern ein Abbau von Fett stattfindet. Bemerkenswerterweise bleibt die chemische Zusammensetzung des vorhandenen Fettsäuregemisches, beurteilt nach dem Brombindungsvermögen, während der ganzen Entwicklungszeit vom unbefruchteten Ei bis zum fertig ausgebildeten Fisch konstant, während die absolute Menge der Fettsäuren bis auf ein Fünftel des Anfangswertes abnimmt. Die Fettsäuren enthalten im Durchschnitt 2,1 Doppelbindungen pro Molekül.

Das Brombindungsvermögen der Fettsäuren erwachsener Fische hängt dagegen stark von der absoluten Menge vorhandenen Fettes ab. Die Fettsäuren gut genährter Forellen besitzen ein viel geringeres durchschnittliches Brombindungsvermögen als die magerer Fische. Sinkt jedoch die Menge der vorhandenen Fettsäuren unter einen gewissen Schwellenwert, der morphologisch durch das Verschwinden der typischen Depotanlagen ausgezeichnet ist, so wird der mittlere Grad der Ungesättigung der Fettsäuren wieder konstant und entspricht genau der Zahl von 2,1 Doppelbindungen pro Molekül wie bei den Fettsäuren, die für die Embryonalentwicklung bereitgestellt werden.

Das gleiche Brombindungsvermögen findet sich schließlich bei denjenigen Fettsäuren, die der Organismus bis zum Zustand äußersten Hungers in konstanter Menge unter allen Umständen als offenbar lebenswichtig zurückbehält und unabgebaut läßt.

Nach diesen Ergebnissen scheint es, daß bei der Forelle einem ganz bestimmten, und zwar hoch ungesättigten Fettsäuregemisch einerseits für den Mechanismus des Abbaus und andererseits für die allgemeine Aufrechterhaltung der Lebensvorgänge eine besondere Rolle zukommt. Ein näheres chemisches Studium des durch seine physiologische Sonderstellung hervorgehobenen Fettsäuregemisches würde begonnen.

2. „Biochemische Studien über Spermatozoenbewegung.“

Es ist eine allgemeine Erscheinung im Tierreich, daß die Spermatozoen auch nach der Erreichung des Zustandes völliger Reife zunächst unbeweglich sind und zur Auslösung der Bewegung eines besonderen Anstoßes bedürfen. Der Ablauf der Bewegung kann je nach den Umständen durch Vermischung des eigentlichen Spermias mit akzessorischen Sekreten des männlichen Individuums, durch die Vermischung mit Süßbeziehungsweise Meerwasser, oder schließlich erst durch Einwirkung von Sekreten des weiblichen Organismus veranlaßt werden. Immer aber scheint die Bewegungsauslösung daran geknüpft zu sein, daß eine chemische oder physiko-chemische Änderung des Milieus vor sich geht, in dem sich die Spermien befinden. Diese Tatsache sowie der Umstand, daß die Bewegung offenbar auf einem einmaligen Geschehensablauf beruht, der nicht durch Wiederauffüllung der zugrunde liegenden Energiequelle, das heißt durch „Erholungsprozesse“ — wie etwa die Muskelbewegung — kompliziert wird, bietet Aussicht, daß eine chemische oder physiko-chemische Deutung der Spermatozoenbewegung im Bereich der Möglichkeit liegt. Das Sperma der Forelle ist für Untersuchungen in dieser Richtung aus vielen Gründen ein besonders geeignetes Objekt.

Es ist Schlenk gelungen, zunächst die bis dahin völlig ungeklärte Erscheinung der Bewegungsauslösung der Forellenspermatozoen, die unter natürlichen Umständen bei der Vermischung des Ejaculates mit dem Wasser erfolgt, auf die Änderung der Acidität des Mediums zurückzuführen.