

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXVIII*).

Der Raman-Effekt und seine Anwendung in der anorganischen Chemie.

XIV. Mittl. (Zugleich ein Fortschrittsbericht seit 1936).

Von Prof. Dr. A. SIMON, Dresden

Institut für anorganische
und anorganisch-technische Chemie
der T. H. Dresden

Eingeg. 26. Juli 1938

Inhalt: Einleitung. — I. Allgemeines. 1. Wesen des Raman-Effektes (quantentheoretisch); 2. Mechanisches Modell und Schwingungsformen; 3. Polarisierbarkeitstheorie und Auswahlregeln nach Placzek; 4. Fortschritte in der Untersuchungsmethodik und Apparatur. — II. Anwendung auf Probleme der anorganischen Chemie. 1. Einführung in die qualitative und quantitative Auswertung der Raman-Spektren; 2. Elemente; 3. Einfache anorganische Verbindungen; 4. Zwischenmolekulare Kräfte (Assoziation, Polymerisation); 5. Der Glasszustand; 6. Komplexchemie; 7. Analytische Chemie. — Schlußbemerkungen.

Einleitung.

Wenn die bisherigen zusammenfassenden Veröffentlichungen über diesen Gegenstand in dieser Zeitschrift von A. Dadieu¹⁾ bevorzugt die Probleme der organischen Chemie betrafen, so ist das aus mehreren Gründen verständlich. Nach der Polarisierbarkeitstheorie von Placzek²⁾, Manneback³⁾ und Cabannes⁴⁾ spricht dieser Effekt nur auf homöopolare Bindungen an, die uns in erster Linie in der organischen Chemie begegnen. Des weiteren war die Anwendung der Methode bisher im wesentlichen auf optisch leere, klare, farblose Flüssigkeiten beschränkt, die wiederum in wesentlich reicherer Auswahl und meist erheblich leichter zugänglich in der organischen Chemie zur Verfügung standen. Die ungeheure Umständlichkeit⁵⁾ bzw. Unmöglichkeit der mathematischen Lösung des Vielkörperproblems, das für die direkte quantitative Auswertung des Raman-Spektrums Voraussetzung wäre, bringt es mit sich, wie K. W. F. Kohlrausch⁶⁾ schon 1934 aussprach, „zuerst die qualitativen Zusammenhänge an Hand eines großen und systematisch variierten, eines vergleichbaren und hinreichend genauen Beobachtungsmaterials herauszuarbeiten“, um so der „schließlich nötigen abschließenden theoretischen Behandlung des quantitativen Zusammenhangs zwischen Molekülspektrum und Molekülbau den Weg zum Ziel zu ebnen“. Und auch hier gestatteten die organischen Verbindungen eine systematischere und graduellere Variation von Verbindungstypen (etwa der homologen Reihen und entsprechender Substitutionsprodukte) als die anorganischen Verbindungen. Berücksichtigt man fernerhin, daß der Raman-Effekt, wie fast alle Streueffekte, verhältnismäßig wenig intensiv und die Intensität der Streustrahlung der Anzahl streuender Moleküle proportional ist, so sieht man ein, daß die (organischen) Flüssigkeiten in Substanz gegenüber (anorganischen) wässrigen Lösungen auch aus diesem Grunde Vorteile bieten. Und schließlich sind die festen organischen Körper auch in weit höherem Maße der Raman-Methode zugänglich als die anorganischen Stoffe, weil die Schmelzpunkte der ersten meist in einem für die experimentelle Durchführung noch mögliches Temperaturintervall fallen, während die Mehrzahl der anorganischen Körper schon vor dem Schmelzen eine die Untersuchung verhindernde Temperaturstrahlung aussenden und in Lösungen durch Dissoziation, Hydrolyse usw. die Verhältnisse komplizieren. So ist es denn zugleich verständlich, daß auch heute noch die organische Chemie das dominierende Anwendungsgebiet der Raman-Untersuchungen ist.

* XXXVII s. diese Ztschr. 51, 633 [1938].

¹⁾ A. Dadieu, Der Raman-Effekt und seine Anwendung in der organischen Chemie I und II, diese Ztschr. 48, 800 [1930], 49, 344 [1936].

²⁾ G. Placzek, Z. Physik 70, 84 [1931]; Handbuch der Radiologie, 2. Aufl., Bd. VI (II), S. 205. 1934.

³⁾ C. Manneback, Z. Physik 61, 593 [1930].

⁴⁾ J. Cabannes u. J. Roccard, J. Physique Radium 10, 52 [1929]; Ann. Physique 18, 286 [1932]; s. a. C. J. Brester, Dissert. Utrecht 1923.

⁵⁾ S. z. B. K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Ergänzungsband 1938, S. 56. Verlag J. Springer, Berlin.

⁶⁾ K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. 22, 161, 181, 196 [1934].

Trotzdem ist der Wunsch nach einem Fortschrittsbericht über die Anwendung des Effekts auf Probleme der anorganischen Chemie berechtigt, denn die Zahl der mit Hilfe des Raman-Effekts behandelten anorganischen Probleme ist recht erheblich⁷⁾.

Da der Mechanismus der Wechselwirkung zwischen Licht und Materie in dieser Zeitschrift von Dadieu⁸⁾ und in zusammenfassenden Berichten von Kohlrausch⁹⁾, Weiler¹⁰⁾, Hibben¹¹⁾ und anderen¹²⁾ und in sehr elementarer, dem Chemiker mehr liegender beschreibender Form erst kürzlich von mir¹³⁾ behandelt ist, kann ich mich hier auf das Wesentlichste beschränken. Jedoch wird es, entsprechend den Fortschritten hinsichtlich der quantitativen Auswertung der Spektren, notwendig sein, die Theorie wenigstens anzudeuten.

I. Allgemeines.

1. Wesen des Raman-Effektes (quantentheoretisch).

Fällt monochromatisches Licht einer intensiven Lichtquelle (gefiltertes Licht einer Quecksilberlampe) entsprechend Abb. 1 auf eine Flüssigkeit, so tritt neben der unverschobenen Streustrahlung, der (molekularen) Tyndall-(Rayleigh-) Streuung, auch eine verschobene, die 1923 von Smekal¹⁴⁾ vorausgesagte und 1928 von Raman¹⁵⁾ entdeckte und nach

⁷⁾ Dieser Bericht schließt an die schon früher von Dadieu in dieser Zeitschrift gemachten Ausführungen an und umfaßt die mir bekanntgewordene, auf anorganische Probleme bezügliche Literatur von 1936 bis Juli 1938. Einige Arbeiten aus meinem Institut sind ausführlicher behandelt, um an diesen als Beispielen die Anwendung des Effekts für Aussagen in der anorganischen Chemie näher zu demonstrieren.

⁸⁾ A. Dadieu, diese Ztschr. 43, 800 [1930]; 49, 344 [1936].

⁹⁾ K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. 22, 161, 181, 196 [1934]; s. dazu auch die Monographie dieses Autors, Der Smekal-Raman-Effekt, Struktur der Materie in Einzeldarstellungen XII, Verlag J. Springer, Berlin 1931, u. den Ergänzungsbd. XIX, 1938.

¹⁰⁾ J. Weiler, Naturwiss. 23, 125 [1935].

¹¹⁾ J. H. Hibben, Chem. Reviews 18, 345 [1933].

¹²⁾ J. Washington Acad. Sci. 27, 269 [1937]; G. B. Bonino, R. M. Ansiedi u. M. Rolla, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. [2] 8 II, 346 [1937]; G. Dupont, Bull. Soc. chim. Belgique 45, 37 [1936]; A. Kastler, Rev. gén. Sci. pures appl. 47, 522, 559 [1936]; B. Susz, Ann. Guébhard-Séverine 11, 12 [1935]; P. Szarvás, Magyar. chem. Folyóirat 41, 95 [1935]; C. S. Venkateswaran, Current Sci. 6, 5 [1937]; A. Simon, Chemiker-Ztg. 62, 69 [1938]; Forschg. u. Fortschr. 18, 315 [1937]; Res. and Progr. IV, 78 [1937]; K. W. F. Kohlrausch, Photogr. Korresp. 74, 49 [1938]; J. H. Hibben, J. Washington Acad. Sci. 27, 269 [1937]; L. Piaux, Chim. et Ind. 34, 507 [1935]; O. Redlich, Österr. Chemiker-Ztg. 41, 3903 [1938]; A. Roussel, J. Physique Radium [7] 6, 507 [1935]; M. N. del Aguila, Bol. Soc. quim. Peru 2, 86 [1936]. Außerdem ist die gesamte Literatur bis 1937 zusammengestellt in den beiden Monographien von K. W. F. Kohlrausch über den Smekal-Raman-Effekt sowie in 3 Publikationen von S. C. Sirkar u. D. Chakravarty, A Bibliography of the Raman-Effekt, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci., Teil I, 5, 257 [1931], Teil II, 7, 431 [1932], Teil III, 9, 553 [1935].

¹³⁾ A. Simon, Chemiker-Ztg. 62, 70 [1938].

¹⁴⁾ A. Smekal, Naturwiss. 11, 873 [1923]; s. dazu a. H. A. Kramers u. W. Heisenberg, Z. Physik 31, 681 [1925]; P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 114, 710 [1927].

¹⁵⁾ C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Nature, London 121, 501 [1928]; Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 2, 387 [1928]; G. Landsberg u. H. Mandelstam, Naturwiss. 16, 557, 772 [1928].

ihm benannte Raman-Strahlung auf, die weder mit der Frequenz v_1 der einfallenden Welle noch mit der einer

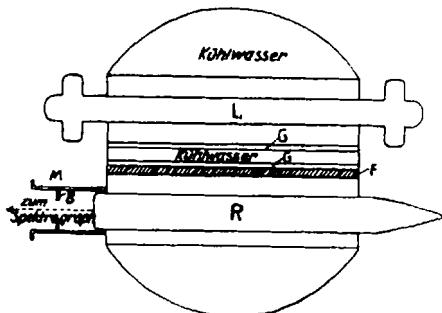


Abb. 1. Erzeugung der anregenden Strahlung und Untersuchungskammer.

Eigenschwingung v_{Eigen} der Moleküle übereinstimmt, sondern aus beiden, wie Raman zeigen konnte, kombiniert ist.

$$v_{\text{Ra}} = v_1 \pm v_{\text{Eigen}} \quad (\text{Kombinationsstreuung}) \quad (1)$$

Im Spektrum wird man also neben der anregenden Primärline (Rayleigh-Streuung) auch die verschobene(n) Linie(n) (Raman-Streuung) erwarten müssen. (Abb. 2 zeigt das

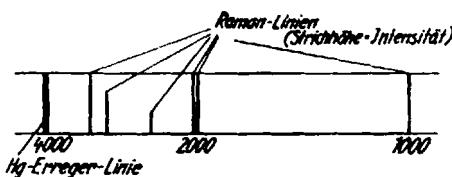


Abb. 2. Schema der Raman-Spektren. Frequenzen des Streulichtes in reziproken Wellenlängen (cm^{-1}).

schematisch auf.) Von diesen konnte Raman zeigen, daß sie nur von der Natur der streuenden Substanz abhängen, also substanzcharakteristisch sind.

In der Sprache der Lichtquantentheorie¹⁴⁾ würde man das Zustandekommen des Effekts einfach so veranschaulichen können, daß man sich vorstellt, daß ein Photon der Energie $h\nu$, auf ein Molekül im Energiezustand E_m trifft und dieses Molekül in den Energiezustand E_n versetzt. Das Photon strahlt dann mit dem Rest seiner Energie $h \cdot v_{\text{Ra}}$, wie aus folgender Energiebilanz zu ersehen ist:

$$\begin{aligned} h \cdot v_1 + E_m &= h \cdot v_{\text{Ra}} + E_n \\ v_{\text{Ra}} &= v_1 + \frac{E_m - E_n}{h} = v_1 \pm v_{\text{Eigen}}. \end{aligned}$$

Aus der Tatsache, daß E_n sowohl ein höheres als auch niederes Energieniveau darstellen kann, folgt

$$v_{\text{Ra}} = v_1 \pm v_{\text{Eigen}}. \quad (2)$$

Aus (2) folgt weiterhin, daß v_{Eigen} die Differenz von Primärfrequenz und Raman-Frequenz ist.

$$v_{\text{Eigen}} = v_1 - v_{\text{Ra}} \quad (2a)$$

Von v_{Eigen} konnte Raman zeigen, daß sie identisch sind mit den aus der Ultrarotspektroskopie bekannten Eigenschwingungen der Atome im Molekül. Die jeweiligen Atome schwingen einer Geigenseite vergleichbar stets mit ihrem Ton, der Eigenfrequenz der jeweiligen Molekülen, wobei die Intensität der Ober- und Kombinationstöne meist nicht zur Beobachtung ausreicht, so daß im Raman-Effekt praktisch nur Grundschwingungen angeregt werden. Es ist einleuchtend, daß die Energie zur Anregung der Oscillation der Atome im Molekül gegeneinander von den zwischen den

¹⁴⁾ Cl. Schaefer: Einführung in die theoretische Physik, Bd. III, 2, Quantentheorie. Verlag Walter de Gruyter u. Co., Berlin u. Leipzig 1937.

Atomen wirkenden Bindekräften, den Massen der Atome und ihrer räumlichen Anordnung zueinander abhängen wird. Jede Substanz entnimmt also vom Photon beim Zusammenstoß gerade so viel Energie, wie für ihre speziellen, molekularen Verhältnisse zur Anregung der Kernschwingungen (Eigenschwingungen) notwendig ist (die Reststrahlung ist substanzcharakteristisch) und das Substanz-Schwingungsspektrum vermittelt deshalb die Kenntnis der räumlichen Anordnung, der Bindekräfte und der Massen der Atome. Je stärker die Bindung (Feder) zwischen den Atomen, um so höher ist die Frequenz der Eigenschwingung, während ein Wachsen der schwingenden Massen die Frequenz erniedrigt.

2. Mechanisches Modell und Schwingungsformen.

Um den Schwingungszustand von Molekülen studieren und im einzelnen analysieren zu können, hat man sich nun Modellvorstellungen gemacht. Man denkt sich ein Molekül mit homöopolarer Bindung als aus einzelnen, räumlich angeordneten Massepunkten bestehend, die in Richtung der Valenzkräfte durch diese entsprechende Federn verbunden sind und in einer definierten Gleichgewichtslage gehalten werden.

Bei einem zweiatomigen Molekül, etwa H_2 , würde dieses Modell durch Abb. 3 zum Ausdruck kommen. Offenbar ist die einzige mögliche Schwingungsform die, daß die Feder periodisch gepreßt und gedehnt wird, wobei die Raumform erhalten bleibt. Die Häufigkeit der aufeinanderfolgenden Schwingungen (Pressungen) nennt man Frequenz.

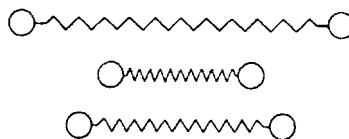


Abb. 3. Mechanisches Modell der Schwingungsformen eines zweiatomigen Moleküls.

Für die Frequenz des einfachen zweiatomigen Oscillators (wie man solch ein schwingendes H_2 -Molekül nennen kann) gilt die einfache mechanische Grundgleichung, daß

$$v_{\text{Eigen}} \text{ in } \text{cm}^{-1} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}, \quad (3)$$

wenn f die Federkraft (Bindekraft) und μ die reduzierte Masse bedeuten, wobei

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

ist. Allerdings ist dabei Voraussetzung, daß die Oscillation harmonisch erfolgt. Das ist praktisch nicht der Fall, jedoch gilt der harmonische Kraftansatz für kleine Amplituden mit hinreichender Genauigkeit.

Wir sehen daraus, daß wir bei 2atomigen Molekülen, deren Massen bekannt sind, aus der einzigen beobachteten Raman-Frequenz die chemische Bindekraft (= Federkraft) f berechnen können (siehe S. 791).

Bei den 3atomigen Molekülen liegen die Verhältnisse zwar komplizierter, aber immer noch gut übersehbar, wie das Abb. 4 zeigt.

Das Molekül kann sowohl gestreckt als auch gewinkelt sein. Außer den Kräften, die die einzelnen Atome zusammenhalten (Binde-Valenzkräfte), muß es hier auch noch solche geben, die die Form des Moleküls bestimmen und ein Zusammenklappen beim gewinkelten und eine Winkelung beim gestreckten Modell verhindern. Wir können uns hierfür Winkelfedern vorstellen, die ebenfalls ein elastisches Schwingen um eine Ruhelage zulassen, im übrigen das Molekül in der Ruhelage aber in seiner Form erhalten.

Behandeln wir als Beispiel nun die möglichen Schwingungsformen eines symmetrischen, gewinkelten Dreimassenmodells,

so können wir 3 Schwingungsformen unterscheiden. Erstens können wir die beiden Federn in Richtung der gestrichelten Pfeile gegeneinander pressen, wobei wir den Winkel unverändert lassen¹⁷⁾.

Beim gewinkelten Modell (I), etwa H₂S, kann das Eckatom dieser Bewegung folgen, es bewegt sich in der Resultierenden (ausgezogene Pfeile), während die beiden endständigen Atome sich gleichzeitig dem Mittelatom nähern und von ihm entfernen.

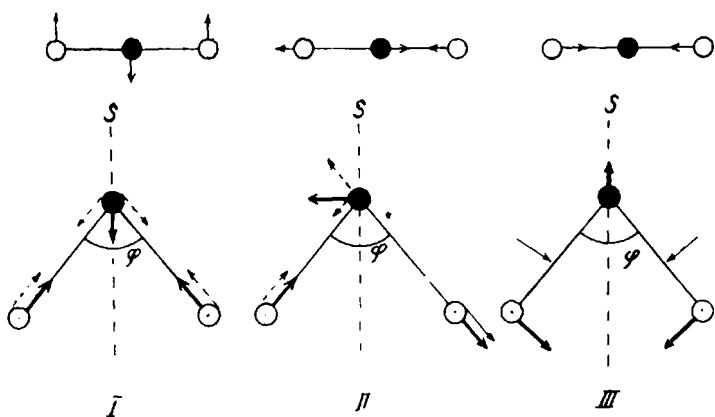


Abb. 4. Schwingungsmodelle eines dreiatomigen Moleküls.

Nach einem Vorschlag von Mecke¹⁸⁾ nennt man solche in Richtung der Valenzkräfte erfolgende Schwingungsbewegungen Valenzschwingungen, $v_{ss}(SH)$. Da diese Schwingung zur (2zähligen) Symmetriearchse S (gestrichelt) symmetrisch erfolgt¹⁹⁾, nennt man sie $v_s(SH)$. Bleibt die völlige Symmetrie des ruhenden Moleküls während des Schwingungsvorganges erhalten, so ist diese Schwingungsform totalsymmetrisch.

Zweitens kann man aber auch die eine Feder spannen und die andere dehnen (II). Bei dieser Schwingungsform werden sich die beiden endständigen Atome dem Mittelatom wechselweise nähern. Entfernt sich das eine, so nähert sich das andere und umgekehrt (siehe Pfeile). Wir sehen sofort, daß es sich auch hier um Valenzschwingungen handelt, denn es sind dieselben Federn wie vorher, die beansprucht werden, nur im anderen Rhythmus.

Die Schwingung ist bezüglich der Achse S (gestrichelt) antisymmetrisch, also $v_{as}(SH)$ (weil sich bei Drehung um 180° keine Deckung mehr erzielen läßt).

Und drittens kann man den Valenzwinkel beanspruchen und die Federkräfte unbeansprucht lassen²⁰⁾, wobei das Molekül in Richtung der Pfeile schwingen wird (III).

Solche Schwingungsformen, die das Molekül gewissermaßen zu verbiegen suchen, die es deformieren, nennt man Deformationsfrequenzen und bezeichnet sie mit $\delta v(SH)$.

Da die Winkelfedern meist wesentlich schwächer sind als die Valenzfedern, so werden die Deformationsfrequenzen meist niedrigere Werte aufweisen als die Valenzfrequenzen. Wird nun im praktischen Falle irgendein Molekül etwa durch einfallendes Licht angeregt, so werden die Atome komplizierte Schwingungen in der Nähe der Gleichgewichtslage ausführen, denen zunächst keine Gesetzmäßigkeit anzusehen ist. Unter der Voraussetzung der Gültigkeit des harmonischen Kraftansatzes (wie bei Schwingungen mit genügend kleiner Amplitude gewährleistet ist) läßt sich jede regellos erscheinende Schwingung in einfache Sinusschwingungen, die Normalschwingungen (Eigenschwingungen), zerlegen.

¹⁷⁾ Der Winkel φ erleidet dabei eine geringfügige Deformation.

¹⁸⁾ R. Mecke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 593 [1930].

¹⁹⁾ Wenn man in Abb. 4 I um 180° dreht, kommen alle Punktlagen und Pfeile wieder zur Deckung (2zählige Achse).

²⁰⁾ Das ist streng ohne eine geringfügige Beanspruchung der Federkräfte nicht möglich, da S zur Erhaltung des Schwerpunktes nach oben ausweichen muß.

Entsprechen nun mehrere solcher Normalschwingungen — das trifft für hohe Molekülsymmetrie zu — ein und derselben Frequenz, so nennt man sie entartet, und zwar je nach der Zahl der zusammenfallenden Schwingungen als einfach, zweifach usw. entartet²¹⁾ (v_e).

Man kann nun auch beim Mehrmassenmodell nach den Prinzipien der klassischen Mechanik, unter Zugrundelegen der Lagrangeschen²²⁾ Behandlung eines Systems von N-Massepunkten, die mit beliebigen Federn miteinander verbunden sind und um ihre Gleichgewichtslagen Schwingungen (die nicht harmonisch sein brauchen) mit kleiner Amplitude ausführen, die Federkonstante, die Entfernung der Massenpunkte, Winkel und schließlich die Höhe der Frequenz berechnen und die Theorie der kleinen Schwingungen auf aus Atomen bestehende Systeme übertragen²³⁾.

Man kann aber auch zeigen, daß die Lösung der Determinante, auf die die Lagrangesche Theorie führt, mit dem Anwachsen der Zahl der Atome immer schwieriger wird.

Bei der Übertragung auf atomare Systeme sind 3 Bilder und Ansätze entwickelt worden, auf die nicht näher eingegangen werden soll:

1. das Atomkraftsystem²⁴⁾ (in der Literatur wenig erwähnt),
2. das Zentralkraftsystem,
3. das Valenzkraftsystem²⁵⁾.

Die Berechnung nach den Zentralkraftsystemen (siehe S. 791) ist in erster Linie von Dennison²⁶⁾ entwickelt und von Bjerrum²⁷⁾, Trunpy²⁸⁾, Radakowic²⁹⁾ auch für eine Reihe von Molekültypen xy₂, xy₃, xy₄ durchgeführt worden. Das Valenzkraftsystem ist hauptsächlich von Lechner³⁰⁾ entwickelt worden und nach diesem System sind im Institut des Verfassers die für das Hydroperoxyd und Deuteriumperoxyd in Frage kommenden Modelle berechnet worden; darauf kommen wir später noch näher zurück.

3. Polarisierbarkeitstheorie und Auswahlregeln nach Placzek.

Ein wesentlicher Fortschritt wurde durch Placzek (loc. cit. S. 783) dadurch erzielt, daß er das Zustandekommen des Streueffektes auch für vielatomige Moleküle auf klassischem Wege theoretisch zu klären versuchte, also mit Hilfe der elektromagnetischen Lichttheorie, und dadurch Polarisations- und Auswahlregeln ableiten konnte, die die Deutung der Spektren vertieften. Da diese Ergebnisse eine wesentlich weitere Auswertung der Schwingungsspektren erlauben, seien Weg und Theorie wenigstens angedeutet.

Trifft Licht³¹⁾ (elektromagnetische Schwingung) auf ein polarisierbares Molekül, so wird im Molekül ein Dipolmoment

²¹⁾ Das Wesen der Normalschwingung kann man sich mit Hilfe eines optischen Beispiels noch klarer machen. Schlägt man auf einer Geige die g- und a-Saite an, so hört das Ohr einen Mischtönen der beiden Töne g und a. Mittels zweier jeweils nur auf g oder a ansprechender Resonanzkästen würde man aber jeden Ton für sich heraus hören können. In der Raman-Spektroskopie wirkt der Spektrograph gewissermaßen als Resonanzkasten, so daß die photographische Platte nur die analysierten Normalschwingungen registriert.

²²⁾ S. z. B. G. Joos, Lehrbuch d. theoretischen Physik, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1932.

²³⁾ Bjerrum hat das wohl zuerst getan, Verh. dtsch. physik. Ges. **16**, 737 [1919].

²⁴⁾ K. W. F. Kohlrausch, Smekal-Raman-Effekt, S. 169, u. Ergänzungsbd., S. 62.

²⁵⁾ N. Bjerrum, Verh. dtsch. physik. Ges. **16**, 737 [1914].

²⁶⁾ D. M. Dennison, Philos. Mag. J. Sci. I, 195 [1926].

²⁷⁾ N. Bjerrum, I. c.

²⁸⁾ B. Trunpy, Z. Physik **66**, 790 [1930].

²⁹⁾ M. Radakowic, S.-B. Akad. Wiss. Wien. Abt. II b **139**, 107 [1930].

³⁰⁾ Fr. Lechner, ebenda **141**, 291, 663 [1932].

³¹⁾ Ausführlichere Begründung und Ableitung s. bei K. W. F. Kohlrausch, Ergänzungsbd. z. Smekal-Raman-Effekt, S. 25, Verlag Springer, Berlin 1938; Eucken-Wolf: Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 9 II, S. 54, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1934, von E. Teller.

M_i induziert, welches proportional der Feldstärke E und der Polarisierbarkeit α ist³³⁾

$$M_i = \alpha E = \alpha_0 \cdot E_0 \cdot \sin 2\pi v_0 t \quad (4)$$

wenn E_0 = maximale elektrische Feldstärke, v_0 = Frequenz des einfallenden Lichtes und t = Zeit ist. Das so induzierte Dipolmoment schwingt in gleicher Phase mit dem eingestrahlten Licht, so daß die Frequenz des einfallenden und ausgestrahlten Lichts gleich ist. Diese so zustande kommende Streuung ist die Rayleigh-Strahlung, die das Auftreten der Primärline im Raman-Spektrum verständlich macht.

Ändert sich die Polarisierbarkeit α aber während der Einstrahlung, dann wird sich diese Polarisierbarkeitsänderung der Schwingung des Lichts überlagern und Licht emittiert werden, dessen Frequenz von der Veränderung von α abhängig ist. Eine (periodische) Änderung von α ist aber dann zu erwarten, wenn die Atomkerne z. B. eines zweiatomigen Moleküls gegeneinander schwingen, d. h. sich periodisch verlagern. Unter der Annahme, daß die Polarisierbarkeitsänderung eine lineare Funktion von der Kernverrückung ist, gilt

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 x \quad (5)$$

wobei α_0 die Polarisierbarkeit in der Ruhelage und α_1 ihre Ableitung nach dem Kernabstand, also $\frac{d\alpha}{dx}$ ist³³⁾.

Sieht man die mit der Frequenz v von den Kernen (in der Nähe der Kernruhelage) gegeneinander ausgeführten Schwingungen als harmonisch an, dann beträgt die jeweilige Abstandsänderung

$$x = x_0 \cdot \sin 2\pi v_0 t \quad (x_0 = \text{Amplitude}) \quad (6)$$

und für M_i ergibt sich

$$M_i = x_0 \cdot E_0 \cdot \sin 2\pi v_0 t + \frac{1}{2} \alpha_1 x_0 E_0 [\cos 2\pi(v - v_0) - \cos 2\pi(v + v_0) \cdot t] \quad (7)$$

Wie man aus Gleichung (7) ersieht, müssen neben der Frequenz des erregenden Lichts v_0 noch die Frequenzen $(v - v_0)$ und $(v + v_0)$ auftreten, die den Raman-Linien (siehe Gleichung 2) entsprechen. Ihre Intensität wird in erster Linie von dem Faktor $\alpha_1 = \frac{d\alpha}{dx}$ abhängen, d. h. von der Größe der Änderung der Polarisierbarkeit mit dem Kernabstand.

Eine Veränderung der Kernabstände eines Moleküls tritt aber nur bei homöopolarer Bindung auf. Bei dieser gehören die Elektronen bekanntlich dem Kraftfeld zweier Kerne an. Die auf ein homöopolar gebundenes Molekül auftreffende elektromagnetische Lichtwelle bewegt zuerst die Elektronen, wobei die durch gemeinsame Elektronen gekoppelten Kerne der Elektronenbewegung folgen und ebenfalls schwingen. Damit tritt aber eine Veränderung von α während der Einstrahlung auf, die zur Raman-Strahlung führt.

Anders verhalten sich Moleküle mit Ionenbindung. In diesen ist jeder Kern mit seinem Elektronengebäude selbständig (keine Kopplung zum Nachbarkern). Der elektrische Vektor der auftreffenden elektromagnetischen Lichtwelle erzeugt zwar ein Dipolmoment ($M_i = \alpha E_0 \sin 2\pi v_0 t$), welches aber mit dem einfallenden Licht in gleicher Phase schwingt, weil keine Kernkopplung da ist, die dieses Mischschwingen bestimmt. Das Licht leistet also keine Arbeit an Ionenmolekülen und wird deshalb mit gleicher Frequenz emittiert, es kommt nur zur Rayleigh-Streuung, weil $\frac{d\alpha}{dx} = 0$ wird. Wir gewinnen daraus die wichtige Erkenntnis, daß Ionenbindung im Raman-Effekt negativ (verboden) ist, und können so zwischen homöopolarer und ionogener Bindung entscheiden.

³³⁾ Nähere Ableitung s. bei Kohlrausch, I. c., Ergänzungsbd., S. 28, u. bei Eucken-Wolf, I. c., Bd. 9, II, S. 55. E. Teller.

³⁴⁾ Man kann die Reihe hier deshalb nach dem zweiten Glied abbrechen, weil im Raman-Effekt i. allg. nur Grundtöne angeregt werden und dieses Abbrechen nichts anderes als Beschränkung auf die Behandlung der Grundtöne der Kernschwingungen bedeutet. S. dazu K. W. F. Kohlrausch, I. c. Ergänzungsbd., S. 30.

Wenn wir nun früher feststellten, daß die Polarisierbarkeit α eines Moleküls auf sein leichtbewegliches Elektronengerüst zurückführbar ist, welches durch eine einfallende Lichtwelle verzerrt und so im Molekül ein Moment induziert wird, so ergibt sich bei näherer Prüfung weiterhin, daß das Elektronengerüst nicht nach allen Richtungen im Molekül gleichartig verschieblich ist³⁴⁾. Daraus folgt, daß die Moleküle optisch anisotrop sind. Würde man die Werte von α von einem Punkte aus nach allen Richtungen vektoriell auftragen, so würden alle Endpunkte die Oberfläche eines Ellipsoids bilden, des „Polarisierbarkeitsellipsoids“. Cabannes hat gezeigt, daß bei jedem Molekül, unabhängig von seinem Bau, der Polarisierbarkeit seines Elektronengerüstes die Symmetrie eines Ellipsoids zukommt. Wir ersehen aus der soeben besprochenen Anisotropie, daß die frühere Annahme, die zu Gleichung (4) führte, daß nämlich die elektrische Feldstärke E und das induzierte Moment M_i gleiche Richtung haben, meist nicht trifft. Bewirkt aber z. B. die verschiedene Polarisierbarkeit in Richtung der Achse eines zweiatomigen Moleküls und senkrecht dazu, daß die elektrische Feldstärke des erregenden Lichtes und erzeugtes Moment verschiedene Winkel mit der Achse bilden, so ist zu folgern, daß auch das unverschoben gestreute Licht „depolarisiert“ ist.

Wie wir weiter unten sehen werden, ist für die Zuordnung der experimentell gefundenen Raman-Linien nicht nur ihre Intensität und Frequenzhöhe, sondern auch ihr Depolarisationsgrad wesentlich, wobei man unter De-

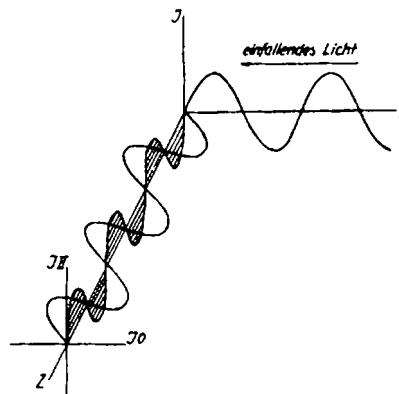


Abb. 5. Zur Orientierung bei Polarisationsbeobachtungen des Streulichts.

polarisationsgrad ρ das Verhältnis der Intensitäten des durch einen Nicol (bei senkrechter und paralleler Nicolstellung) in seine π - und σ -Schwingungen zerlegten Streulichts versteht³⁵⁾ (siehe Abb. 5).

Definiert man nun noch die mittlere Polarisierbarkeit von α mit

$$\alpha_m = \frac{\alpha_x + \alpha_y + \alpha_z}{3}$$

und die optische Anisotropie mit

$$\beta = \sqrt{\frac{1}{2}(\alpha_x - \alpha_z)^2 + (\alpha_z - \alpha_y)^2 + (\alpha_x - \alpha_y)^2}$$

so gilt nach Cabannes

$$\rho = \frac{I(\sigma)}{I(\pi)} = \frac{6\beta^2}{45\alpha^2 + 7\beta^2} \quad (8)$$

Nun hatten wir früher festgestellt, daß, wenn Moleküle überhaupt Symmetrieeigenschaften aufweisen, die möglichen Schwingungsformen bezüglich der vorhandenen Symmetrieeigenschaften symmetrisch, asymmetrisch oder entartet sein können. Man kann nun theoretisch untersuchen, wie sich das Polarisierbarkeitsellipsoid gegenüber symmetrischen,

³⁵⁾ L. Silverstein, Philos. Mag. J. Sci. 88, 92, 215, 521 [1917], hat gezeigt, daß man das endgültige Molekilmoment zurückführen kann auf die in den isotrop gedachten Atomen induzierten Momente und deren gegenseitige Wechselwirkung. S. dazu Cabannes, La Diffusion moléculaire de la lumière, Paris 1929.

³⁶⁾ Näheres hierüber s. z. B. K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. 22, 197 [1934].

asymmetrischen und entarteten Schwingungen verhält und in welcher Abhängigkeit die Veränderung des Ellipsoids von diesen Schwingungsarten steht.

Dabei ergibt sich: Bei unpolarisiertem anregendem Licht ist die Depolarisation ρ einer Raman-Linie nur dann kleiner als $6/7$, wenn die zugehörige Atomschwingung bezüglich aller vorhandenen Symmetrieelemente symmetrisch ist. Ist sie auch nur bezüglich eines einzigen Symmetrieelements asymmetrisch oder ist sie entartet, so ist die Linie entweder verboten, oder, wenn sie auftritt, ist $\rho = 6/7$. Damit kann man umgekehrt auch aus dem Depolarisationsgrad auf die Art der Schwingung schließen und die Zuordnung verfeinern.

Placzek³¹⁾ hat nun auf Grund theoretischer Überlegungen über die Polarisierbarkeitsänderung $\frac{dx}{dx}$ bei Be-tätigung der einzelnen Schwingungen und über den Zusammenhang der letzteren mit den Symmetrieeoperationen der 32 Kristallklassen Auswahlregeln abgeleitet, die die Zahl der nach der elementaren Mechanik möglichen Schwingungen durch die jeweilige Symmetrie der Punktgruppen (die Atome sind als Punkte gedacht) auf die im Raman-Effekt mit verschiedener Frequenz zu erwartenden beschränkt. Die Zahl der Normalschwingungen richtet sich nämlich nach der Anzahl der Freiheitsgrade. Einem Molekül mit n -Atomen entsprächen also $3n$ -Freiheitsgrade. Diese vermindern sich jedoch für den Raman-Effekt um 6, da die Translations- und Rotationsbewegung des Gesamt moleküls für unsere Aussagen ohne Einfluß auf die Eigenschwingungen sind. Besitzt nun ein Molekül ein Symmetriezentrum³²⁾ i oder Symmetrieebene(n) σ oder $2\pi/p$ -zählige Symmetriechse(n) C_p oder eine Drehspiegelachse S_p , so nimmt die Zahl der Normalschwingungen mit steigender Symmetrie ab. So vermindern sich z. B. bei einem tetraedrisch gebauten Molekül xy_4 , das mit x als Zentralatom 4 dreizählige Achsen, 6 Symmetrieebenen und 1 Symmetriezentrum aufweist, die Freiheitsgrade von $3n - 6 = 15 - 6 = 9$ auf 4, d. h., ein solches Molekül besitzt 4 frequenzverschiedene Eigenschwingungen. Wir müssen für dieses also 4 Raman-Linien erwarten. In Tabelle 1 sind Erwartung und experimentelles Ergebnis bezüglich Polarisationsgrad und Linienzahl gegenübergestellt für Tetraeder und höhensymmetrische Pyramide xy_3 (die

³¹⁾ G. Placzek, Z. Physik 90, 84 [1931]; Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, Handb. d. Radiologie, 2. Aufl., Bd. IV, Akadem. Verlagsges. Leipzig 1934.

³²⁾ Bezuglich der Symmetrieeoperationen und Symmetrieelemente sei hier auf Schoenflies: Theorie der Kristallstruktur, Berlin 1923, und auf K. W. F. Kohlrausch, I. c. Ergänzungsbd., S. 16, verwiesen.

diesbezüglich gleichwertig sind). Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gut ist. Geht das Tetraeder in eine symmetrische Pyramide (xy_3) über, so sind an Symmetrieelementen nur noch eine 3zählige Achse und 3 Symmetrieebenen vorhanden. Die Zahl der Eigenfrequenzen beträgt hier schon 6.

Aus all diesen Erörterungen sehen wir aber, daß Anzahl, Intensität und Polarisationszustand der gefundenen Linien den Bau der Moleküle erkennen lassen.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, seien noch einige Gesetzmäßigkeiten und Regeln vorausgestellt.

1. Es wird unabhängig von der Energie des Primärlichtes im allgemeinen nur die Grundschwingung angeregt. Ober- und Kombinationstöne treten in der Regel nicht, oder mit solch geringer Intensität auf, daß sie auf der Platte nicht zur Registrierung kommen³³⁾.

2. Die intensivsten Raman-Linien gehören zu totalsymmetrischen Schwingungen; letztere haben in kubischen Systemen den Depolarisationsgrad $\rho = 0$ und sonst einen nicht näher angebbaren Wert $\rho < 6/7$; depolarisierte Linien gehören zu antisymmetrischen oder entarteten Schwingungen (S. 786).

3. Das Auftreten des Effekts ist unabhängig vom Aggregatzustand; Wasser (fl.), Eis, Kristallwasser, Wasserdampf geben stets eine Bande bei etwa 3500 cm^{-1} (siehe Abb. 6).

4. Der Effekt ist temperaturunabhängig, soweit keine stoffliche oder strukturelle Veränderung eintritt.

5. Bestimmten Bindungen gehören auch bestimmte Frequenzbereiche (Linien) zu, und ähnlich gebauten Molekülen entsprechen ähnliche Typen von Raman-Spektren.

Die Strichzeichnung Abb. 6 soll das näher erläutern. Ent-hält eine Verbindung an Stickstoff gebundenen Wasserstoff (Nr. 1, 2, 3, 4, 5, 7 und 9), so äußert sich diese N—H-Bindung in einer (oder mehreren) Linie(n) bei etwa 3300 cm^{-1} . Ebenso erkennt man sofort den charakteristischen spektralen Ort für die O—H-Bindung (Nr. 5, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23) bei etwa 3500 cm^{-1} und seine Verschiedenheit von dem für eine C—H- (Nr. 9, 10, 15) oder S—H- (Nr. 13, 14, 15) oder C—S- (Nr. 15, 16) Bindung spezifischen.

Man überzeugt sich aber auch, daß im Spektrum von NaN_3 (Nr. 6) oder $\text{K}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$ (Nr. 8) keine N—H- und in dem des CCl_4 (Nr. 11) oder Hexachloräthans (Nr. 12) keine C—H-Frequenzen mehr vorhanden sind, während der übrige Bindungspartner soust scheinbar nur eine untergeordnete Rolle spielt, denn die N—H-Frequenzen sind im freien NH_3 (Nr. 1) wie Salz NH_4NO_3 (Nr. 3) wie organischem Amin (Nr. 9), wie auch bei komplexem Einbau des NH_3 (Nr. 7) in gleicher Weise

³³⁾ A. Langseth u. J. Rud. Nielsen, Chem. Ztbl. 1935, I, 2776, II, 1136, 1936, I, 1371, teilen zwar mit, daß es ihnen bei N_3^- und NCS^- gelungen ist, bei längerer Expositionszeit Obertöne anzuregen. Beim SCN^- erscheint der Oberton 2 v_3 , obwohl der Grundton nach Placzek verboten ist. Ähnliches wurde beim N_2O beobachtet. — R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, 2, 452 [1935], findet beim SiCl_4 und CF_4 außer den Grundschwingungen auch zu je einer Schwingung die Oktave. — G. S. Landsberg u. V. J. Matyšev fanden im Spektrum von CCl_4 und SnBr_4 eine Reihe schwacher Linien 2. Ordnung, die sie durch Kombination der Grundschwingungen deuten konnten. Das Verhältnis der Intensitäten der Linien 1. und 2. Ordnung war $\sim 3/1000$ in naher Übereinstimmung mit der theoretischen Voraussage.

Tabelle 1.
Polarisationsverhältnisse¹⁾.

	Deformationsschwingungen				Valenzschwingungen			
	δv_1	ρ	δv_2	ρ	v_1 (S)	ρ	v_2	ρ
Erwartet für xy_4		0,86		0,86		< 0,86		0,86
Beobachtet für SiCl_4	151 cm^{-1}	0,86	221 cm^{-1}	0,86	425 cm^{-1}	0,05	607 cm^{-1}	0,86
Beobachtet für SnCl_4	105 cm^{-1}	0,86	136 cm^{-1}	0,86	386 cm^{-1}	0,05	403 cm^{-1}	0,63
Erwartet für xy_3		0,86	δv (S)	< 0,86		0,86		
Beobachtet für AsCl_3	158 cm^{-1}	0,86	194 cm^{-1}	0,61	370 cm^{-1}	0,86	405 cm^{-1}	< 0,86
Erwartet: 4 Linien und eine v (S)								
Beobachtet für PO_4^{3-}	370 cm^{-1}		514 cm^{-1}		881 cm^{-1}		1074 cm^{-1}	
ClO_4^-	458 cm^{-1}		626 cm^{-1}		929 cm^{-1}		1125 cm^{-1}	

(S) bedeutet hier totalsymmetrische Schwingung.

¹⁾ Die Werte für die Polarisation sind einer Tabelle von Kohlrausch, Naturwiss., I. c., S. 200, entnommen.

vorhanden. Ähnliches läßt sich für die OH-Bande aufweisen (wobei die Wasseraufnahmen [Nr. 17] in allen 3 Aggregatzuständen vorliegen), oder für die NO₃-Gruppe — für die

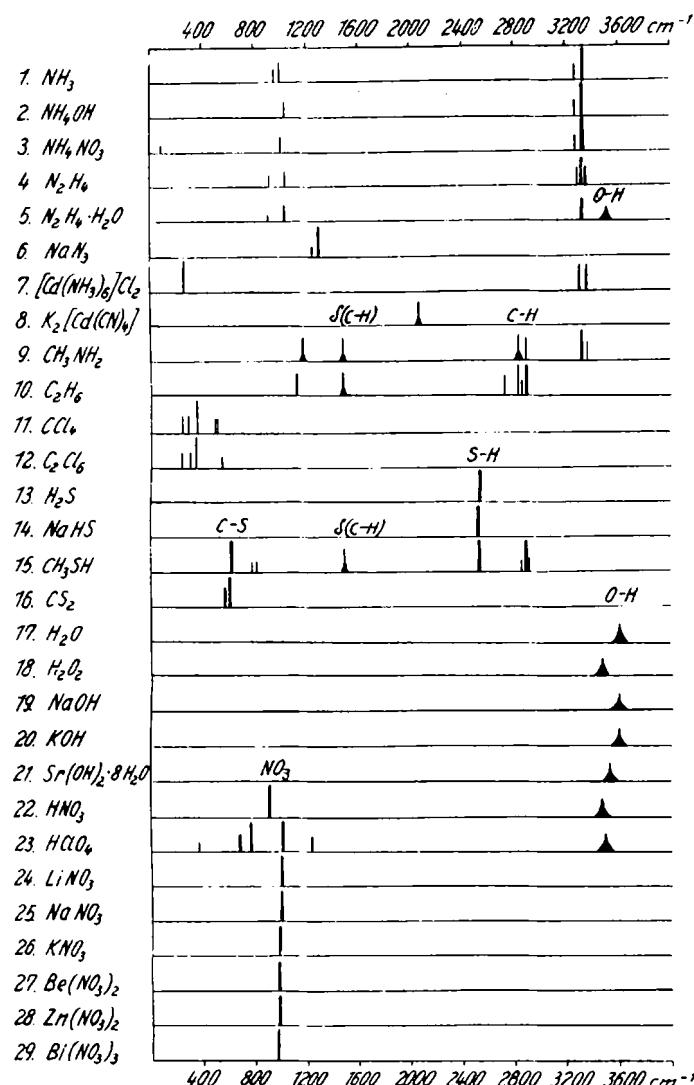


Abb. 6. Zusammenhänge zwischen Frequenzbereichen und Molekülbau.

Salpetersäure und die Nitrate sind die übrigen nicht näher interessierenden Frequenzen nicht mit eingezeichnet —, die in den verschiedensten Verbindungen die Hauptfrequenz stets an gleichen spektralen Ort ausweist, also durch Molekülpartner kaum beeinflußt wird. Aus dem Spektrum des CH₃·NH₂ (Nr. 9) im Vergleich mit dem von CH₃SH (Nr. 15), Äthan (Nr. 10) ersieht man z. B., daß die Frequenzen des CH₃-Restes vom übrigen Molekülrest weitgehend unabhängig sind³⁹⁾. Dasselbe gilt für die NH₂-Gruppe (Nr. 9) im Vergleich zu N₂H₄ (Nr. 4)⁴⁰⁾; diese beiden Gruppen, CH₃ und NH₂, beeinflussen sich auch gegenseitig kaum. Solche Schwingungsformen von Molekülgruppen (hier etwa CH₃), die durch die Schwingungen des Molekülrestes (hier NH₂) weitgehend unbeeinflußt bleiben, nennt man „innere Gruppenschwingungen“. Diese beiden Molekülreste (z. B. CH₃ und NH₂) schwingen also so gegeneinander, als ob sie Gruppen einheitlicher Massen (12 + 3 = 15) und (14 + 2 = 16) wären, und ihre Schwingungsform heißt „äußere Schwingung“.

Mit diesen Erörterungen an Hand von Abb. 6 sind wir schon in die qualitative Auswertung der Schwingungsspektren eingetreten. Wir sehen, daß ein solcher Zusammenhang zwischen Spektrum und Molekülbau besteht,

³⁹⁾ Die C—H-Schwingungen liegen bei allen am selben spektralen Ort.

⁴⁰⁾ Die N—H-Frequenzen werden durch den Partner im Molekül nicht beeinflußt.

dafür man sofort feststellen kann, ob in einer (unbekannten) Substanz z. B. eine N—H- oder S—H- oder C—H- oder O—O- oder O=O-Bindung vorhanden ist. Wir wollen damit deshalb das für das Verständnis des folgenden Fortschrittsberichts notwendige theoretische Rüstzeug vorläufig abschließen, es gelegentlich der Besprechung von Einzelbeispielen ergänzen und uns zuerst den Fortschritten in der Methodik zuwenden.

4. Fortschritte in der Untersuchungsmethodik und Apparatur.

Wie alle Streueffekte, so ist auch der Raman-Effekt verhältnismäßig lichtschwach und bedingt deshalb große Belichtungszeiten. Bei langen Belichtungen macht sich aber meist ein kontinuierlicher Untergrund bemerkbar, in dem schwache Linien verschwinden. Die Bemühungen gehen deshalb nach lichtstarken Erregerquellen und Spektrographen ebenso wie aus Zuordnungsgründen nach möglichst monochromatischer Anregung.

So beschreiben G. Dupont und Jean Tabuteau⁴¹⁾ einen neuen, lichtstarken Spektrographen und eine den Strahlengang, die Beobachtungsrohren und die Auswertung der photographischen Aufnahmen vereinfachende Versuchsanordnung, mit deren Hilfe eine sehr rasche Aufnahme von Raman-Spektren möglich ist. Da die Raman-Linien häufig diffus und so schwach sind, daß man sie im Komparator nicht mehr vermessen kann, sind Hilfsmeßapparaturen entwickelt worden, so von L. G. Hoxton und D. W. Mann⁴²⁾, wie auch von A. Simon und F. Fehér⁴³⁾. Bei den letzteren Autoren handelt es sich um einen mit Mikrometerschraube versehenen einfachen Spektrenprojektor, bei dem die Projektion der diffusen Linien auf photographischem Rohrpapier roh markiert und durch Zurdeckung-Bringen mit einer scharfen Linie vermessen wird.

Um möglichst monochromatische Anregung zu haben, ist eine ganze Reihe von neuen Filtern empfohlen worden, auf deren Beschreibung im einzelnen nicht eingegangen werden kann⁴⁴⁾. Jedoch ist kurz anzuführen eine von R. Ananthakrishnan⁴⁵⁾ für Pulveraufnahmen entwickelte Methode der Komplementärfilter. Das einfallende Licht einer Quecksilberdampflampe wird zuerst durch eine Lösung von Jod in CCl₄ gefiltert. Dadurch erreicht man eine gewisse Monochromatisierung, so daß nur die Hg-Linie $\lambda = 4046$ durchgelassen wird. Durch nachfolgendes Filtern des Streulichtes mit NaNO₂-Lösung⁴⁶⁾ wird nun die blaue Linie stark geschwächt und das Licht $\lambda > 4046$ durchgelassen. Der Autor hat diese auf Gerlach⁴⁷⁾ zurückgehende Methode so verfeinert, daß sie lange Expositionszeiten zuläßt, ohne daß der Untergrund zu stark wird und in günstigen Fällen auch Kristallpulver zu untersuchen gestattet, was natürlich die Raman-Spektroskopie ungemein erweitern und bereichern würde. Der feste Zustand ist bis jetzt nur in Ausnahmefällen der Untersuchung zugänglich gewesen⁴⁸⁾, weil die Reflexion an den Kristallflächen bei Pulvern eine zu starke kontinuierliche Schwärzung veranlaßt. Aussichtsreicher als die Methode der Komplementärfilter erscheint die von Kohlrausch⁴⁹⁾ vorgeschlagene Methode, die allerdings noch einer weitgehenden apparativen Vervollkommenung bedarf. Sie sei hier angedeutet. Zwei Prismenspektroskope haben in der Mitte einen gemeinsamen Spalt. Durch eine in diesen 2 Spektroskopen erfolgende „Haupt- und Nach-Zerlegung“ wird erreicht, daß von einer Lichtquelle,

⁴¹⁾ G. Dupont u. J. Tabuteau, Bull. Soc. chim. France [5] 2, 2152 [1935]; s. dazu auch Cabannes u. Roussel, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 202, 1825 [1936].

⁴²⁾ L. G. Hoxton u. D. W. Mann, J. opt. Soc. America 27, 150 [1937].

⁴³⁾ A. Simon u. F. Fehér, Z. anorg. allg. Chem. 230, 308 [1937].

⁴⁴⁾ Bailey, J. opt. Soc. America 27, 1940 [1937]; Ch. Sannié, L. Anny u. V. Porenski, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 202, 1042 [1936]; Bull. Soc. chim. France [5] 8, 2018 [1936].

⁴⁵⁾ R. Ananthakrishnan, Current Sci. 5, 131 [1936]; Nature, London 138, 803, 1036 [1936]; Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A 5, 76, 87, 200 [1937]. S. dazu auch C. S. Venkateswaran, Nature, London 140, 151 [1937].

⁴⁶⁾ An Stelle von NaNO₂ wird auch K₂CrO₄ für die Filtration des Streulichtes verwandt.

⁴⁷⁾ K. W. F. Kohlrausch: Der Smekal-Raman-Effekt, Struktur der Materie, Bd. XII, S. 38, Verlag Springer, Berlin 1931.

⁴⁸⁾ S. z. B. auch die Methode von A. C. Menzies u. H. R. Mills, mitgeteilt durch R. Whiddington, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 148, 407 [1935].

⁴⁹⁾ H. C. Billroth, K. W. F. Kohlrausch u. A. W. Reitz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 292 [1937].

die sich am Ort der Substanz befinden würde, für jede Wellenlänge bei regulärem Strahlengang nur eine bestimmte Stelle existiert, von der aus Licht zur Platte gelangen kann. Regt man nun z. B. die Substanz mit homogenem blauen Licht (etwa der blauen Triplett-Hauptlinie $\lambda = 4358$) an, so kann dieses Licht nur von einer einzigen bestimmten Stelle der Substanz zur Platte gelangen und durch Abdecken dieser Stelle mit einer Blende völlig unterdrückt werden, d. h. Primärlicht erscheint nicht mehr im Raman-Spektrum. Das gelingt nicht ganz, weil das von den nicht ganz abgedeckten Substanzstellen ausgehende Licht zum geringen Teil im Prisma und den Linsen irreguläre Streuung erfährt und den Spalt passiert. Solches Licht reicht immer noch aus, die Primärlinie überexponiert erscheinen zu lassen, aber nicht mehr, einen kontinuierlichen Untergrund zu erzeugen. Das durch diese Blaubeleuchtung erzeugte Raman-Streulicht hat einen anderen spektralen Ort und wird durch die Blende des Primärlichtes nicht gestört. Von dieser Methode, die, wie Kohlrausch⁵⁰⁾ angibt, Schritt für Schritt verbessert wird, ist für das Schwingungsspektrum fester Substanzen noch viel zu erwarten.

Ein prinzipiell möglicher Weg zur Untersuchung fester Substanzen wäre auch die Züchtung von optisch homogenen Ein-Kristallen genügender Größe. H. Höppner und der Verfasser⁵¹⁾ haben diesen Weg bei der Salpetersäure mit Erfolg beschritten, wobei auch die von Simon u. Jauch konstruierte Kegelküvette beste Dienste leistet⁵²⁾.

Ein paar Worte seien noch dem kontinuierlichen Untergrund gewidmet. Meistens hat sein starkes Auftreten seinen Grund in einer geringen Verunreinigung der Substanz, die zur Fluoreszenz Veranlassung gibt. Da er aber meist bei Kühlung der Hg-Lampe zurückgeht, besteht kein Zweifel, daß auch die Hg-Lampe selbst ein Kontinuum liefert. Hier sind manche Deutungsversuche⁵³⁾ unternommen worden, die jedoch alle nicht voll befriedigen. Wir haben die Erfahrung gemacht, daß sauberes, präparatives Arbeiten, Herausfiltern des Ultravioletts und Kühlen der Hg-Lampe wie der Substanz im allgemeinen Abhilfe schaffen. Beziiglich der Verbesserung der Polarisationsmessungen sei nur auf die Literatur verwiesen⁵⁴⁾.

Interessant sind weiterhin Versuche von K. Prosad, D. K. Bhattacharya und Chatterjee⁵⁵⁾, die die bei Sonnenlicht-einstrahlung auftretende Absorption bei Didymglas als Erregerlicht zur Raman-Streuung benutzen. Sie haben so Wasser, Alkohol, Aceton, Pyridin und Salpetersäure untersucht. Zur Verstärkung der Absorption verwenden die Autoren optische Katalysatoren, wie KMnO₄. Sie beschreiben als Vorteil ihrer Methode kurze Expositionszeit und das Fehlen der Überstrahlung der Primärlinien, so daß auch kleinste $\Delta\nu$ -Werte zugänglich werden. Ähnliche Ergebnisse teilen Hartley⁵⁶⁾ und Banerjea und Mishra⁵⁷⁾ mit. V. Kudrjawzewa⁵⁸⁾ untersucht Raman-Spektren mit Hilfe eines photoelektrischen Zählers, den er direkt hinter dem 2. Spalt eines Monochromators anordnet. Die Vorteile dieser Methode sollen darin bestehen, daß man einmal mit kleinen Substanzmengen und Apparaten geringer Lichtstärke auskommt und das andere Mal die Intensitätsabhängigkeit des Streulichtes von der Wellenlänge direkt erhält und überhaupt varierte Intensitätsmessungen rasch durchführen kann.

Schließlich sei noch auf die Verbesserung der von der Schule Dadieu⁵⁹⁾ entwickelten Mikromethode hingewiesen, die das Gebiet der kostbaren und gefährlichen Stoffe dem Raman-Effekt erschließt.

Im folgenden soll nun die Anwendung des Raman-Effekts im Dienste der anorganischen Chemie aufgezeigt und aneinigen

Problemen als Beispiel näher erläutert werden. Letztes Ziel der Raman-Spektroskopie ist die quantitative Deutung des Spektrums und die quantitative Kenntnis der Molekülform und des innermolekularen Kraftfeldes und seine Änderung bei der Reaktion, auch bei vielatomigen Molekülen.

Kennen wir diese das Kraftfeld und seine Änderung bei der Reaktion bestimmenden Molekülkonstanten, dann werden wir bei Synthese und Analyse erheblich verfeinerte Abstimmungen reagierender Systeme vornehmen und auch in Gemischen sehr selektive Reaktionen ablaufen lassen können. Von diesen Größen ist in den meisten Fällen heute aber nur die Federkonstante f der Bindung zwischen zwei Atomen zugänglich.

II. Anwendung auf Probleme der anorganischen Chemie⁶⁰⁾.

1. Einführung in die qualitative und quantitative Auswertung der Raman-Spektren.

An Hand einiger eigener Arbeiten soll zuerst in die qualitative Auswertung der Schwingungsspektren eingeführt und dann die Art der quantitativen Verwertung erörtert werden. Auf Grund der Erfahrung an diesen Beispielen soll dann ein kurzer Fortschrittsbericht über die im oben genannten Zeitraum bearbeiteten anorganischen Probleme folgen.

Die Frage, ob unsere 100%igen Sauerstoffsäuren in Ionen- oder Pseudoform vorliegen, ist mit Hilfe des Raman-Effektes weitgehend zu entscheiden. So finden wir z. B. im Spektrum der wasserfreien HNO₃ (siehe Abb. 7) nach Dadieu-Kohlrausch⁶¹⁾ intensive Linien, die der aus den Nitriten⁶²⁾ und Nitrokörpern bekannten NO₂-Gruppe zugehören und eine Bande bei etwa 3500 cm⁻¹, die, wie wir

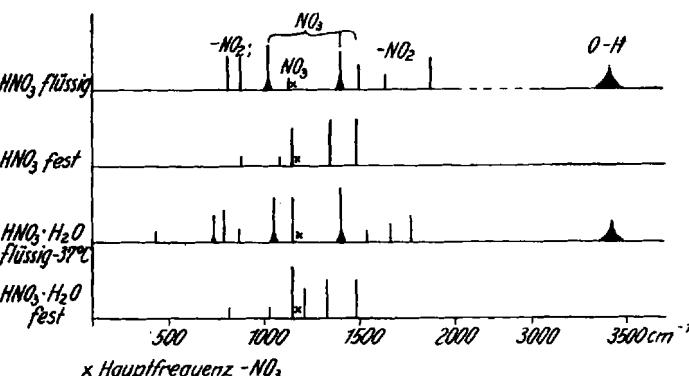


Abb. 7. Raman-Spektren von HNO₃ und HNO₃·H₂O flüssig und fest.

früher sahen (Abb. 6), einer OH-Gruppe zuzuordnen ist. Mit der Verdünnung verschwinden aber die NO₂-Frequenzen allmählich, um den aus den Nitraten bekannten NO₃-Frequenzen Platz zu machen. Wir schließen daraus: In

⁵⁰⁾ K. W. F. Kohlrausch, 1. c. Ergänzungsbd., S. 83.
⁵¹⁾ A. Simon u. H. Höppner, unveröffentlicht; Referat s. diese Ztschr. **49**, 321 [1936].
⁵²⁾ A. Simon u. O. Jauch, diese Ztschr. **45**, 311 [1932].
⁵³⁾ S. V. Chandrashekhar Aiya, Physic. Rev. [2] **50**, 260 [1936]; Wiemann, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **208**, 789 [1936]; Catalan u. Yzu, Ann. Soc. españ. Fisica Quim. **34**, 26 [1935].
⁵⁴⁾ R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. **8**, 527 [1936]; A. W. Reitz, Z. physik. Chem. Abt. B **38**, 368 [1936].
⁵⁵⁾ K. Prosad, D. K. Bhattacharya u. Chatterjee, Z. Physik **98**, 324 [1935]; Nature, London **188**, 510 [1936].
⁵⁶⁾ R. V. L. Hartley, ebenda **189**, 329 [1937].
⁵⁷⁾ Banerjea u. Mishra, Z. Physik **106**, 669 [1937].
⁵⁸⁾ V. Kudrjawzewa, Acta physicochim. U. R. S. S. **8**, 613 [1935]; Chem. Ztrbl. **1937**, II, 347.

⁵⁹⁾ A. Dadieu u. H. Kopper, Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. **127**, 61 [1935]; Chem. Ztrbl. **1937**, I, 1093; diese Ztschr. **49**, 344 [1936]; W. Engler u. K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. Abt. B **84**, 214 [1936].

⁶⁰⁾ Bei dem hier zur Verfügung stehenden Raum ist natürlich nicht daran zu denken, die gesamten seit 1936 bearbeiteten Probleme einzeln zu besprechen; jedoch ist die Literatur weitgehend vollständig. C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. **4**, 174 [1936]; F. L. E. Shiba, J. Sci. Hiroshima Univ. Ser. A. **7**, 87 [1937]; N. G. Par, Philos. Mag. J. Sci. [7] **20**, 616 [1935]; L. Médard u. R. Marchand, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **202**, 320 [1936]; A. H. Leckie, Trans. Faraday Soc. **32**, 1700 [1936]; A. Dadieu u. H. Kopper, Anz. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. **127**, 61 [1935]; G. M. Murphy u. J. E. Vance, J. chem. Physics **5**, 667 [1937].

⁶¹⁾ H. Höppner, Dipl.-Arbeit, Dresden 1936.
⁶²⁾ In wäßriger Lösung von NaNO₂ liegen Na und NO₂ vor. Ionenbindungen sind im Raman-Effekt inaktiv, also kann das Schwingungsspektrum in diesem Fall nur dem NO₂' zukommen, da in diesem Ion N und O homöopolar verknüpft sind. C. R. Baley u. J. W. Thompson, Nature, London **135**, 913 [1935]; Z. physik. Chem. Abt. B **27**, 100, 209 [1934].

der wasserfreien HNO_3 liegen hauptsächlich⁶³⁾ $\text{NO}_2\cdot\text{OH}$ -Moleküle (Pseudosäure) vor, die sich beim Verdünnen in $\text{H}^+[\text{NO}_3]$ (Aciform) umlagern. Ganz analog liegen die Verhältnisse bei der Schwefelsäure, die, wasserfrei, die aus flüssigem SO_2 bekannten Frequenzen dieses Moleküls neben der OH-Bande aufweist, während die aus den Sulfaten bekannten Linien fehlen und erst mit der Verdünnung steigend intensiver werden und schließlich ganz an die Stelle der anderen treten. In mäßig verdünnten Lösungen lassen sich auch beide Dissoziationsstufen der H_2SO_4 (wie auch von KHSO_4) feststellen⁶⁴⁾. Schwefel- und Salpetersäure sind also wasserfrei Pseudosäuren. Alle bisherigen Aussagen gründen auf den beiden Regeln, daß Ionenbindungen im Raman-Effekt inaktiv und bestimmten Gruppen auch (innere Gruppenschwingungen) bestimmte Frequenzen zugehören. Bei den von uns⁶⁵⁾ untersuchten

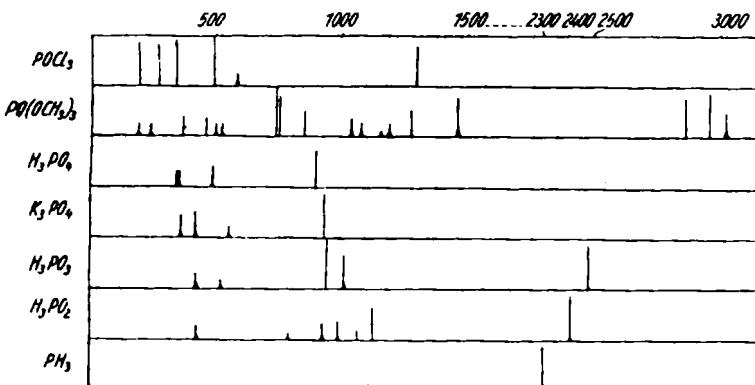


Abb. 8. Raman-Spektren der Phosphorsäuren usw.

wasserfreien Säuren H_3PO_4 , H_3PO_3 und H_3PO_2 machen wir nun weiterhin auch von den Auswahlregeln Gebrauch (Abb. 8). Betrachten wir zuerst die Orthophosphorsäure⁶⁶⁾.

Das Auftreten von nur 4 Linien deutet auf einen sehr symmetrischen Bau dieser Säure. Merkwürdigerweise kommt die der OH-Gruppe entsprechende Bande hier nicht zur Beobachtung⁶⁷⁾, so daß man die H_3PO_4 als Acisäure auffassen muß.

Wenn die Wasserstoffe aber ionogen gebunden sind, dann gehört das Spektrum nur der PO_4 -Gruppe zu. Damit stimmt überein, daß die Säure ihr Spektrum beim Verdünnen nicht ändert (Auftreten von PO_4''') und dieses

⁶³⁾ Da auch schwache Nitratfrequenzen in der 100%igen HNO_3 auftreten. (Diplomarbeit H. Höppner. Dresden 1936.)

⁶⁴⁾ L. Simons, Soc. Sci. chem. comment. phys. math. 7, Nr. 9, S. 1 [1934]; Specchia, Linc. Rend. 18, 754 [1931]; Woodvoord u. Horner, Proc. Roy. Soc., London 144, 129 [1933]; Fadda, Clement 9, 168 [1932]; Catalan u. Yzu, An. Soc. espan. Física Quím. 84, 26 [1935]; Schaffer u. Cameron, J. chem. Physics 4, 392 [1936]; S. Rao, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 8, 123 [1933]; C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. Sci. Sect. A, 8, 307 [1936], stellt für H_2SO_4 analoges Verhalten fest (s. dazu auch C. S. Venkateswaran, Current Sci. 4, 309 [1935], das Verhalten der selenigen Säure); S. M. Mitra, Z. Physik 98, 740 [1936].

⁶⁵⁾ A. Simon, diese Ztschr. 49, 320 [1936]; A. Simon u. F. Fehér, Z. anorg. allg. Chem. 280, 289 [1937].

⁶⁶⁾ R. Ananthakrishnan, Proc. Ind. Acad. Sci. Sect. A, 5, 76, 87, 200 [1937]; Current Sci. 5, 131 [1936]; Nature, London 188, 803 [1936]; Proc. Ind. Acad. Sci. Sect. A, 8, 25 [1935].

⁶⁷⁾ Wir haben uns mit dieser Frage sehr eingehend beschäftigt und festgestellt, daß es unwahrscheinlich ist, daß jemand schon hochprozentige reine ortho-Phosphorsäure in Händen hatte, da alle bekannten Darstellungsmethoden zu einem Gemisch von ortho- und pyro-Säure führen. Darüber berichten wir demnächst. Hier sei nur noch gesagt, daß auch mit HCl gesättigte H_3PO_4 ihr Spektrum nicht ändert. Auch die Ultraviolettabsoption gibt keine näheren Aufschlüsse für homöopolare Bindung des H. Von der Diskussion der „hydrogen bond“ ist abgesehen. S. a. R. M. Badger u. S. H. Bauer, J. chem. Physics 5, 369, 605 [1937]; J. Gupta, Ind. J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10, 199 [1936]; R. B. Barnes, L. G. Bonner u. E. M. Condon, J. chem. Physics 4, 722 [1936].

dem der Salze sehr ähnlich ist. Bei einer 5atomigen Gruppe wie PO_4 ist aber eine tetraedrische Anordnung (siehe Abb. 9) sehr naheliegend.

Berücksichtigt man nun, daß nach den Auswahlregeln für ein Tetraeder (siehe S. 787) höchstens 4 Linien zu erwarten sind, darunter eine sehr intensive, die der totalsymmetrischen Schwingung zuzuordnen wäre und das ge-

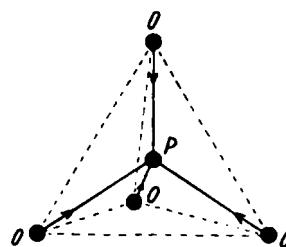
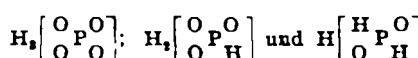


Abb. 9. Die tetraedrische Anordnung von PO_4 .

fundene Spektrum diese Bedingungen erfüllt, dann wird die Konstitution $\text{H}_3[\text{PO}_4]$ sehr wahrscheinlich, um so mehr als der Ester [der sich ja immer von der Pseudoform ableitet⁶⁸⁾] ein wesentlich komplizierteres Spektrum zeigt, ebenso wie das Molekül POCl_3 . Dieses kann man sich aus der PO_4 -Gruppe durch Ersatz eines O-Atoms durch ein Cl entstanden denken. Das Tetraeder geht dann in eine Pyramide mit 3zähliger Achse und 3 Symmetrieebenen über, für die die Auswahlregeln höchstens 7 Linien erlauben, die, wie man sieht, realisiert sind⁶⁹⁾. Auch die H_3PO_3 und H_3PO_2 weisen wasserfrei keine OH-Bande auf, doch will ich auf die nach den Auswahlregeln aus der Linienvermehrung (5 bzw. 7) zu schließende, sehr wahrscheinlich pyramidale Form beider nicht eingehen, sondern mich der alten Streitfrage zuwenden, ob die H_3PO_3 2- oder 3basisch ist. Sperber und Bodmer⁷⁰⁾ hatten erst neuerdings diese Säure als 3basisch angesprochen. Das Schwingungsspektrum weist aber aus, daß diese Säuren direkt an P gebundenen H enthalten⁷¹⁾, da hier die aus dem PH_3 bekannte P—H-Frequenz auftritt, wie Abb. 8 zeigt. Man wird den 3 Säuren also die Formeln



zuschreiben müssen, woraus die 2basische phosphorige und die 1basische unterphosphorige Säure verständlich werden. Wir haben bei diesen 3 Phosphorsäuren die verschiedenen Salzreihen (primär, sekundär und tertiär) mit verschiedenen Kationen (Na, K, Rb, Cs) untersucht⁷²⁾ und auch hier die stufenweise Dissoziation festgestellt, so daß es mit Hilfe des Raman-Effektes gewissermaßen gelingt, die einzelnen Ionenarten sichtbar zu machen. Aus der Intensität der den einzelnen Ionenarten zuzuordnenden Linien kann man sogar Aussagen über die Gleichgewichtslagen der ersteren machen. Die neueren Arbeiten von Ananthakrishnan⁷³⁾ bestätigen die obigen Ausführungen.

⁶⁸⁾ A. Hantzsch u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. 87, 285 [1916]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 21, 181 [1915]; Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 941 [1925]; 81, 1328 [1928]; Z. physik. Chem. Abt. A, 98, 312 [1919]; 184, 406 [1928]; 149, 161 [1930].

⁶⁹⁾ V. N. Thatte, Nature, London 188, 468 [1936], stellt für PSiCl_3 das gleiche fest.

⁷⁰⁾ J. Sperber u. J. F. Bodmer, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 974 [1936].

⁷¹⁾ A. Simon, F. Fehér, Z. anorg. allg. Chem. 49, 320 [1936]. S. a. O. Redlich, T. Kurz u. W. Stricke, Mh. Chem. 71, 1 [1937].

⁷²⁾ Bisher unveröffentlicht; s. a. C. S. Venkateswaran, Proc. Ind. Acad. Sci. Sect. A, 8, 25 [1936].

⁷³⁾ R. Ananthakrishnan, ebenda 5, 200 [1937]; Nature, London 188, 803, 1036 [1937] (Kristallpulveraufnahme); über K_3PO_4 mit O^{18} s. E. Blumenthal u. J. B. M. Herbert, Trans. Faraday Soc. 33, 849 [1937].

Bekanntlich nimmt mit steigendem Atomgewicht in der 5. Gruppe des Periodischen Systems der Säurecharakter ab. So ist denn auch die Polarität der OH-Bindung in den Arsensäuren⁷⁴⁾ wesentlich geringer, was im Auftreten der OH-Bande und einer größeren Linienzahl (6—7) zum Ausdruck kommt. Auch beim Verdünnen wird das AsO_4^4- -Ion nur in solch geringem Maße gebildet, daß das Spektrum der verdünnten Säure dafür keine Anhaltspunkte gibt, sondern lediglich eine fortschreitende Dissoziation nach $\text{H}_2\text{AsO}_4'$ und HAsO_4'' aufweist, wobei vor allem die Intensitätsveränderungen der den einzelnen Ionen zuzuordnenden Linien beim Verdünnen sprechen. Die arsenige Säure H_3AsO_3 weist keine As—H-Frequenz auf. Wir konnten aber auch zeigen, daß in Lösungen (sowohl der ortho- wie der meta-Form [HAsO_3]), und zwar der Säuren wie der Salze, nur AsO_4^4- -Ionen auftreten. Da beim Übergang von H_3AsO_4 nach D_3AsO_4 ⁷⁵⁾ und NaD_2AsO_4 und Na_2DAsO_4 sich die meisten Frequenzen kaum ändern, läßt sich folgern, daß der H an den diesen Schwingungen entsprechenden Linien nicht beteiligt ist, wie Tabelle 2 zeigt, bei der nur die fettgedruckten Frequenzen einen „Isotopieeffekt“ zeigen.

Tabelle 2.

	(ν in cm^{-1}).							
H_3AsO_4	265	325	388	770	815	867	919	8470
D_3AsO_4	265	325	388	760	815	867	—	2450
NaH_3AsO_4 . . .	—	295	360	744	833	870	908	—
NaD_2AsO_4 . . .	—	295	360	744	833	863	908	—
Na_2DAsO_4 . . .	—	323	386	701	—	836	—	—
Na_3DAsO_4 . . .	—	323	386	698	—	836	—	—

Mit Ausnahme der Frequenzen⁷⁶⁾ 3470 cm^{-1} und 2450 cm^{-1} liegen die Abweichungen innerhalb der Meßgenauigkeit. Dagegen hat sich entsprechend den theoretischen Erwartungen das Maximum der OH-Bande der leichten Säure bei 3470 cm^{-1} um den Faktor $\sqrt{2}$ auf 2450 cm^{-1} bei der schweren Säure erniedrigt. Da Morgenstern auch das Spektrum von AsS_4''' und SbS_4''' aufgenommen hat und für die As—O-Bindungsenergie ein thermodynamischer Wert⁷⁷⁾ bekannt ist, kann man die Bindungsenergien von P—O, As—S und Sb—S aus den Raman-Spektren grob berechnen. Es sei diese Berechnung als Beispiel für eine quantitative Auswertung der Spektren kurz angedeutet.

Nach S. 784 war die Frequenz eines schwingenden Systems aus 2 Massen m_1 und m_2 , die durch eine Feder f miteinander verbunden sind:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}}; \text{ für } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \quad (3)$$

Voraussetzung ist dabei, daß die rücktreibende harmonische Kraft P in jedem Augenblick proportional der Entfernung X der schwingenden Massen m_1 und m_2 von der Gleichgewichtslage ist, d. h.

$$P = f \cdot X \text{ und } f = \frac{P}{X}$$

Im Abstand X = 1 cm wird also f numerisch = P (mit der Dimension Dyn/cm). Die Massen m_1 und m_2 sind nicht in Gramm,

⁷⁴⁾ F. Fehér u. G. Morgenstern, Z. anorg. allg. Chem. **232**, 269 [1937]; Naturwiss. **25**, 618 [1937]; S. M. Mitra, Sci. and Cult. **2**, 56 [1936]; H. Nisi, Japan. J. Physics **5**, 119 [1929]; J. C. Gosh u. S. K. Das, J. physic. Chem. **36**, 589 [1932].

⁷⁵⁾ G. Morgenstern, Diss. Dresden, 1938.

⁷⁶⁾ Man kann zeigen, daß es auch bei den anderen ein Isotopieeffekt ist, der nach dem mechanischen Modell für die Linie 770 cm^{-1} beim Übergang H_3AsO_4 nach D_3AsO_4 22 cm^{-1} betragen müßte. Jedoch läßt sich ebenso nachweisen, warum und wieso das wirkliche Molekül vom mechanischen Modell abweicht. S. dazu F. Fehér u. G. Morgenstern, Naturwiss. **25**, 831 [1937].

⁷⁷⁾ F. C. Cornelly, Proc. physic. Soc. **48**, 790 [1935].

sondern in Atomgewichten, dividiert durch L (Loschmidt'sche Zahl), einzusetzen. Setzt man $C = \frac{4\pi^2 \cdot c^3}{L} = 5,863 \cdot 10^{-8}$, so wird

$$f = C \cdot \mu \cdot v^2. \quad (9)$$

Nach dieser Formel sind die Werte der Federkraft f in Spalte 5 von Tabelle 3 für die verschiedenen XO_4 -Gruppen berechnet (siehe auch weiter unten beim H_2O_2).

Zur Amplitude a kommt man, wenn man berücksichtigt, daß die Schwingungsenergie $\frac{1}{2} (2\pi v a)^2$ aus der Zufuhr des

Energiequantums $h \cdot v$ stammt, weshalb gilt: $\frac{1}{2} (2\pi v a)^2 = h v$.

Mißt man v in cm^{-1} und μ wieder in Atomgewichtseinheiten und setzt für die Plancksche Konstante h ihren numerischen Wert $6,55 \cdot 10^{-27}$ erg.s, so errechnet sich a (in cm^{-1}) zu:

$$a = C' \sqrt{\frac{1}{\mu \cdot v}} \text{ für } C' = \sqrt{\frac{h \cdot L}{2\pi^2 \cdot c}} = 8,187 \cdot 10^{-8}. \quad (10)$$

Die rücktreibende Kraft P steigt von O für X = O bis f.a für X = a linear an. Die mittlere rücktreibende Kraft K ist daher das Mittel von f.O + f.a = $\frac{f \cdot a}{2}$. Setzt man aus (9) die Werte für f und aus (10) die Werte für a ein, so resultiert:

$$K = 24 \cdot 10^{-10} \sqrt{\mu \cdot v^3} (\text{Dyn}), \quad (11)$$

wobei man nach Kohlrausch⁷⁸⁾ die Kraft K in grober Näherung als quantitatives Maß der Valenz- oder Bindekraft ansehen kann. Diese Beziehung (11) liefert nach Kohlrausch für Cl_2 , CO , C—Cl in CH_3Cl oder CS in CH_3SH usw. gute Werte, so daß wir sie hier auch für das Tetraeder XY_4 verwenden wollen. Dabei ist notwendig, eine Raman-Frequenz zu kennen, die man sicher der „inneren Gruppenschwingung“ zweier Massen zuordnen kann. Das ist in den von uns behandelten Fällen die totalsymmetrische Schwingung, bei der alle Y-Atome (Abb. 9) gegen das ruhende X-Atom schwingen (siehe S. 790), und die einer besonders intensiven Linie entspricht (siehe Spalte 3, Tab. 3). Da hier die Bewegung in Richtung der chemischen Valenz erfolgt, können aus diesen Frequenzen die Amplitude a und die mittlere rücktreibende Kraft K (also die chemische

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr.	Ion	v	μ	f · 10 ⁻⁵	a · 10 ⁻⁸ (cm)	K · 10 ⁴ (dyn)	Bindung
1	—	—	—	8,83	—	—	N—O*
2	PO_4^{4-}	905	16,00	8,50	0,065	2,62	P—O
3	AsO_4^{4-}	810	16,00	6,16	0,072	2,21	As—O
4	AsS_4'''	386	32,07	2,80	0,074	1,03	As—S
5	SbS_4'''	366	32,07	2,52	0,076	0,95	Sb—S

* J. Duchesne, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **204**, 1112 [1937]. Er hat auch $f_{\text{N}-\text{N}} = 1,50 \cdot 10^5$, $f_{\text{O}-\text{ONO}} = 1,27 \cdot 10^5$ dyn/cm berechnet.

Bindekraft) berechnet werden. Allerdings werden dabei gegenüber dem Modell von Dennison⁷⁹⁾ die abstoßenden Kräfte f zwischen den Eckatomen ebenso vernachlässigt, wie eine zusätzliche Kraft P', die die Spannung (bzw. den Druck) im Molekül in der Ruhelage mißt. Im vorliegenden Fall dürfte das aber deswegen nicht so gravierend sein, da homologe Gruppen PO_4^{4-} und AsO_4^{4-} und AsS_4''' und SbS_4''' miteinander verglichen werden, bei denen die gegenseitige Abstoßung der O- bzw. S-Atome weitgehend gleich sein wird. Spalte 7 in Tabelle 3 enthält die nach dem 2-Massen-Modell⁸⁰⁾ berechneten Werte für K · 10⁴.

⁷⁸⁾ K. W. F. Kohlrausch, S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-nat. Kl. IIb, Suppl. **188**, 237 [1929]; Smekal-Raman-Effekt 1931, S. 152, 162; K. S. G. Doss u. M. P. V. Iyer, Current Sci. **4**, 25 [1935].

⁷⁹⁾ D. M. Dennison, Astrophys. J. **62**, 84 [1925].

⁸⁰⁾ Es sind die gleichen Berechnungen auch für das punktsymmetrische Tetraeder nach Dennison durchgeführt worden, die in leidlicher Übereinstimmung mit den obigen Werten stehen. (S. dazu auch die Berechnungen von C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. **2**, 119 [1935] und von S. T. Shen, Y. T. Yao u. T. Y. Wu, Physic. Rev. **51**, 235 [1937], an ClO_3 , BrO_3 und JO_3 ; M. Parodi, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **205**, 607 [1937].

Endlich gestattet der Raman-Effekt, Näherungswerte der den Chemiker mehr interessierenden Dissoziations- oder Bindungsenergie D anzugeben, die der Thermochemie meist nur über Kreisprozesse oder sonst über die Banden der Molekülspektren (Bandenkongvergenz, Prädissoziation) zugänglich sind, wobei die Auswertung häufig sehr kompliziert ist. Kohlrausch⁸¹⁾ hat nun gezeigt, daß die mittels der von Eucken⁸²⁾ abgeleiteten Beziehung⁸³⁾

$$\frac{v_x}{v} = \sqrt{\frac{D_x \cdot \mu}{D \cdot \mu_x}} \quad (12)$$

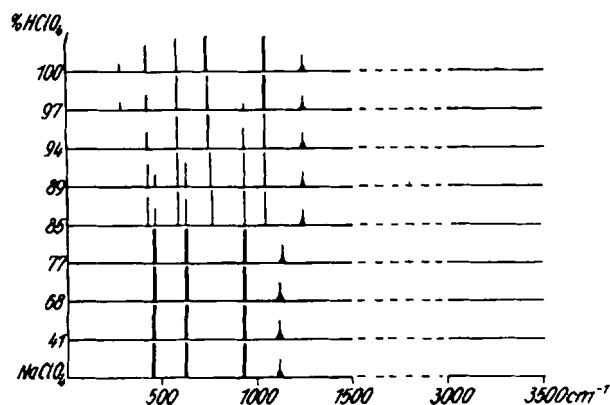
berechneten Dissoziationsarbeiten D_x in guter Übereinstimmung mit den auf anderen Wegen gewonnenen sind, sofern man homologe Bindungen vergleicht (etwa C—Cl, C—Br, C—J), bei denen die Anharmonizität der Schwingung ungefähr gleich ist. Kennt man also, wie in unserem Falle, aus Raman-Messungen der totalsymmetrischen Schwingungen die Frequenz $v_x = P—O$ (905 cm^{-1}) und $v = As—O$ (810 cm^{-1}) und ist weiterhin, wie im vorliegenden Falle, die Dissoziationsarbeit von As—O (110 cal) bekannt⁸⁴⁾, so ist D_{PO} berechenbar. Die nach dieser Relation berechneten Bindungsenergien sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4. Bindungsenergien P—O, As—O, As—S, Sb—S.

Bindung	D in Kalorien	
	spektroskopisch	thermodynamisch
P—O	138 (142) ⁸⁵⁾	—
As—O	110	112
As—S	25	—
Sb—S	22,5	—

Aus Tabelle 3 und 4 liest man ab, daß die Federkräfte f, wie auch die Werte für K und D vom PO_4 zum SbS_4 abnehmen, was mit dem Anwachsen des Volumens des Zentralatoms in dieser Reihenfolge erklärt wird. Wenn so eine Auswertung der Raman-Spektren in quantitativer Hinsicht angedeutet wurde, so möchte ich beim Problem der wasserfreien Säuren noch kurz auf zwei Fragen eingehen:

1. In welcher Form liegt die meist als stärkste Säure angesprochene HClO_4 wasserfrei vor⁸⁶⁾, und
2. existiert eine Orthosalpetersäure?

Abb. 10. Die Raman-Spektren von HClO_4 verschiedener Stärke.

Das Ergebnis zu 1. zeigt Abb. 10.

⁸¹⁾ K. W. F. Kohlrausch: *Smekal-Raman-Effekt* S. 168.

⁸²⁾ A. Eucken, Liebigs Ann. Chem. **440**, 111 [1926].

⁸³⁾ Zu dieser Beziehung gelangt man, wenn man in der Grundgleichung $v = C \cdot \sqrt{f/\mu}$ die rücktreibende Kraft f durch D_x ersetzt und das Verhältnis zu einem bekannten D bildet. Natürlich kann man umgekehrt die Frequenz v_x vorausberechnen, wenn man die Dissoziationsarbeiten zweier Bindungen und von einer die Frequenz v kennt.

⁸⁴⁾ S. M. Mura, Sci. and Cult. **2**, 56 [1936], fand für As—O 112 cal aus dem Raman-Spektrum, während thermochemisch 110 cal berechnet sind.

⁸⁵⁾ K. Rumpf, Z. physik. Chem. Abt. B. **88**, 469 [1938], findet aus dem Lumineszenzspektrum des P für PO die Dissoziationsenergie 142 cal.

⁸⁶⁾ R. Fonteyne, Nature, London **188**, 886 [1936]; W. Rogie Angus u. A. H. Leckie, Trans. Faraday Soc. **31**, 958 [1935]; Proc. Roy. Soc., London **150**, 615 [1935]; A. Simon u. R. Reuther, Naturwiss. **25**, 477 [1937] u. unveröffentlicht.

Eine Aciform $\text{H}[\text{ClO}_4]$ ließe in Analogie zur $\text{H}_3[\text{PO}_4]$ tetraedrische Anordnung erwarten. Die Linienzahl 6 (ohne die O—H-Bande) im Verein mit dem Auftreten der O—H-Bande bei $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ (also homöopolar gebundenem H) zeigt die Pseudosäure auf. 6 Linien sind für eine höhensymmetrische Pyramide (mit dem Cl im Schwerpunkt und dem H an dem Spitzensaustoff in Verlängerung der Cl—O-Achse) mit einer 3zähligen Achse und einer Symmetriebene zu erwarten, so daß die wasserfreie HClO_4 sehr wahrscheinlich diese Form hat. Nach A. Hantzsch⁸⁷⁾ sollte diese Säure zur Assoziation und zur Bildung von Acidumsalzen neigen, entsprechend:



Neben den Frequenzen eines komplizierten Kations müßten darnach die des ClO_4^- -Ions im Spektrum auftreten. Wäßrige Lösungen der Salze und verdünnte Perchlorsäuren zeigen Aciform und tetraedrische Struktur (4 Linien) des ClO_4^- -Ions, wobei die bei weitem stärkste Linie 927 cm^{-1} als totalsymmetrisch anzusehen sein dürfte. Nun wird auch in der 100%igen HClO_4 der Anteil an Acidumsalz nicht allzu groß sein. Immerhin müßte auch bei kleinerer Konzentration des letzteren das Auftreten der stärksten Frequenz des ClO_4^- -Ions (927 cm^{-1}) angedeutet sein, denn in einer 97%igen Säure läßt sie sich bereits nachweisen, weil sich ein geringer Anteil durch den Wasserzusatz umlagert $\text{ClO}_3 \cdot \text{OH} \rightarrow \text{H}^+[\text{ClO}_4^-]$. Man ersieht aus Abb. 10, daß alle für die verschiedenen Verdünnungsstufen gefundenen Frequenzen entweder dem Molekül OHCIO_3 oder dem Ion $[\text{ClO}_4^-]$ zugeordnet werden können, so daß in den konzentrierteren Säuren Gemische aus Pseudo- und Aci-Form vorliegen. Die außerordentlich geringe Viscosität der wasserfreien Perchlorsäure spricht übrigens auch gegen Assoziation⁸⁸⁾ im Hantzschschen Sinne.

Die Frage 2 war vor allem durch Untersuchungen von Zintl⁸⁹⁾, dem die Herstellung einer Reihe von Orthonitraten gelang, ebenso wie durch Mitteilungen von W. Biltz⁹⁰⁾ erneut aufgeworfen. Zintl hatte durch Röntgenuntersuchungen die Frage nicht eindeutig klären können. Wie nun Abb. 7 zeigt, sind die Spektren von wasserfreiem HNO_3 und dem Monohydrat (beide knapp oberhalb ihrer Schmelztemperatur aufgenommen) so ähnlich, daß die Existenz der $\text{H}_3[\text{NO}_3]$ in flüssigem Zustande verneint werden muß. Die von Höppner⁹¹⁾ an gezüchteten klaren Einkristallen der wasserfreien HNO_3 und dem Monohydrat aufgenommenen Spektren zeigen nun als intensivste Linien die des NO_3^- -Ions, während die NO_2 -Frequenzen fehlen. Wenn so das Vorliegen des Monohydrats auch im festen Zustand bewiesen ist, so zeigt Abb. 7 zugleich, daß hochprozentige Salpetersäuren beim Übergang flüssig/fest von der Pseudo- in die Aci-Form übergehen. Der Raman-Effekt weist aber auch aus, daß die für den festen Zustand gewonnenen Ergebnisse nicht ohne weiteres auf den flüssigen Zustand übertragen werden dürfen⁹²⁾.

Wie vielseitig der Raman-Effekt für die verschiedensten Fragen eingesetzt werden kann, soll am Hydroperoxyd gezeigt werden, bei dem auch der Isotopic-Effekt zur Klärung herangezogen und kurz diskutiert werden soll.

Wenn Geib und Harteck⁹³⁾ auf Grund ihrer Tieftemperaturuntersuchung zwei Formen von Hydroperoxyd diskutierten,



so zeigt das von uns am 100%igen Hydroperoxyd aufgenommene Raman-Spektrum, Abb. 11, daß in der flüssigen Phase bis -50° sehr wahrscheinlich nur Form b vorliegt.

Außer der OH-Bande tritt als intensivste eine der einfachen O—O-Bindung entsprechende Linie (877 cm^{-1}) auf, während die $\text{O}=\text{O}$ - (Doppel-) Bindung eine Frequenz bei etwa 1500 cm^{-1} liefern müßte. Allerdings war die mit v_3 bezeichnete Doppelbande bei 1420 cm^{-1} nicht eindeutig zuordnen. Sie konnte der $\text{O}=\text{O}$ - (Doppel-) Bindung einer

⁸⁷⁾ A. Hantzsch, l. c.

⁸⁸⁾ Eine ausführlichere Darstellung erfolgt in Kürze in der Z. anorg. allg. Chem.

⁸⁹⁾ E. Zintl, Z. physik. Chem. Abt. A. **174**, 312 [1935]; Naturwiss. **23**, 197 [1935]; Z. anorg. allg. Chem. **286**, 372 [1938].

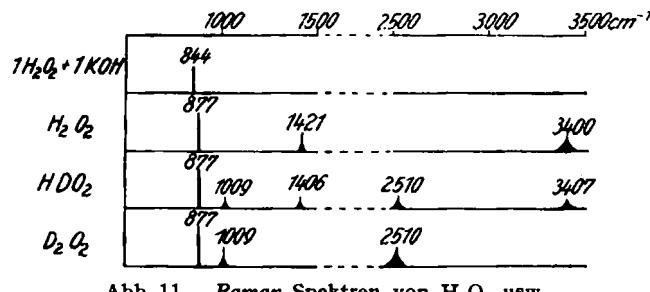
⁹⁰⁾ W. Biltz, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. III, N. F. **1**, 95 [1935].

⁹¹⁾ H. Höppner, Dipl.-Arb., Dresden 1936.

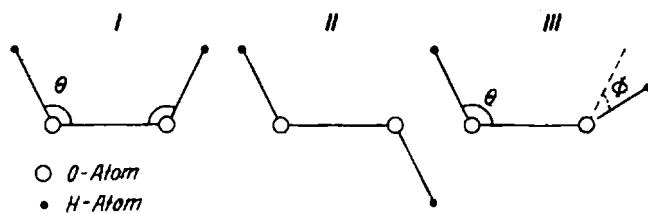
⁹²⁾ J. Weiler, Naturwiss. **28**, 139 [1935]; H. Moureu, M. Magat u. G. Wetroff, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **208**, 257 [1936]; **205**, 545 [1937].

⁹³⁾ K. H. Geib u. P. Harteck, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1551 [1932].

allotropen Form (a) des H_2O_2 ebenso zugehören wie einer Deformationsschwingung der beiden H-Atome etwa in

Abb. 11. Raman-Spektren von H_2O_2 usw.

Form I (Abb. 12) gegeneinander unter Verbiegung des Sauerstoffvalenzwinkels Θ . Simon und Fehér⁹⁴⁾ entschlossen sich damals für die letztere Zuordnung. Eine Entscheidung war aber über das schwere Wasserstoffperoxyd D_2O_2 herbeizuführen⁹⁵⁾. War die Doppelfrequenz 1420 cm^{-1} einer

Abb. 12. Modell für H_2O_2 .

Gruppenschwingung $O=O$ zuzuschreiben, dann durfte sie beim Ersatz des H gegen Deuterium keine oder nur eine geringfügige Verschiebung (konstitutive Beeinflussung) erleiden, während sie als δv_{θ} einen starken Isotopieeffekt aufweisen müßte. (Qualitative Auswertung des Isotopieeffekts.)

Ganz allgemein bestehen für die qualitative Auswertung des Isotopieeffektes zwei Möglichkeiten:

1. Es kann durch die Substitution eines H- gegen ein D-Atom die Symmetrie der Schwingungen erniedrigt werden. Entartete Schwingungen spalten dabei z. B. auf, so daß man aus dieser Aufspaltung Entartungsgrad und Symmetriecharakter der ursprünglichen Frequenz erkennen kann (HDO_2).

2. Die Größe der Verschieblichkeit einer Frequenz beim Ersatz H gegen D ist ein unmittelbares Maß für die Beteiligung dieses Atoms an der betreffenden Schwingung (siehe δv 1421).

Andererseits folgt aus dem Isotopieeffekt = O für gewisse Schwingungen, daß an diesen kein H beteiligt ist ($O=O = 877 \text{ cm}^{-1}$). Aus dem in Abb. 11 eingezeichneten Spektrum des D_2O_2 erkennt man einen starken Isotopieeffekt der Frequenz 1421 cm^{-1} (erniedrigt auf 1009 cm^{-1}). Die Frequenzerniedrigung ist gerade so groß, als wenn an der Schwingung nur H- bzw. D-Atome beteiligt wären ($1009 \cdot \sqrt{2} = 1421$).

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{c \sqrt{\frac{f}{m_1}}}{c \sqrt{\frac{f}{m_2}}} = \sqrt{2}; \quad v_1 = v_2 \cdot \sqrt{2} \quad (13)$$

Damit kann man die Frequenz 1421 cm^{-1} als Deformationsschwingung δv_{θ} zuordnen und die Molekülform $H_2O=O$ ausschließen.

Nun sollte ein Viermassemolekül $3n-6=6$ Eigenfrequenzen haben, die sich auf Grund der Auswahlregeln infolge der Symmetrie des Moleküls oder durch zufälliges

⁹⁴⁾ A. Simon u. F. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 290 [1935].

⁹⁵⁾ F. Fehér, Habilitationsschr., Dresden 1938. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 663 [1937].

Zusammenfallen von Schwingungen noch vermindern können. Danach entsprechen den in Abb. 12 dargestellten möglichen Molekülformen des H_2O_2

Modell I 6
Modell II 3 } Normalschwingungen⁹⁶⁾
Modell III 6

Da Modell II das Dipolmoment O haben müßte⁹⁷⁾, während Linton u. Maas⁹⁸⁾ $2,13 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.t. E.}$ maßen, scheidet es aus; d. h. für H_2O_2 sind 6 bzw. 5 Linien zu erwarten. Betrachtet man nun das Spektrum von DHO_2 (Abb. 11), so zeigt dieses die zu erwartenden 5 Frequenzen⁹⁹⁾, die man wie folgt zuordnen kann:

Tabelle 5.					
1	2	3	4	5	HD
$\nu(OH)$	$\nu(OD)$	$\delta v_{\theta H}$	$\delta v_{\theta D}$	$\nu(O-O)$	H DD

3395 2510 1406 1009 877 cm^{-1}

Wenn wir nun vorher feststellten, daß die Frequenzveränderung im Spektrum des H_2O_2 beim Übergang zum D_2O_2 lediglich durch die Vergrößerung der Masse 1 des H auf Masse 2 des D bedingt war, dann sieht man leicht ein, daß bei einer stetigen Verkleinerung der Masse von D (1,9; 1,8; ...) die Frequenzen 2 und 4 im Spektrum des DHO_2 denjenigen von 1 und 3 näher rücken müssen. Die Frequenzen 1, 3 und 5 werden bei einer Massenveränderung von D nicht beeinflußt, da an ihrer Schwingung kein Deuterium beteiligt ist. Bei der Masse D = 1,1 wird die Frequenz 2 nahezu den Wert von 1 (3395 cm^{-1}) und Frequenz 4 nahezu den Wert 1421 cm^{-1} erreicht haben. In dem Augenblick, wo die Massen gleich werden, fallen Frequenz 1 und 2 einerseits und Frequenz 3 und 4 andererseits zusammen. Daraus folgt, daß die Frequenzen 3395 cm^{-1} und 1421 cm^{-1} im H_2O_2 und 2510 cm^{-1} und 1009 cm^{-1} im D_2O_2 Doppelfrequenzen sind, denen verschiedene Schwingungsbilder von zufällig gleicher Frequenz zugrunde liegen. Das bedeutet aber, daß die von uns beim H_2O_2 und D_2O_2 gefundenen 3 Frequenzen das vollständige Schwingungsspektrum dieser Verbindungen darstellen¹⁰⁰⁾.

Die qualitative Verwertung der Spektren gestattet aber auch Aussagen über die freie Drehbarkeit. Die Frage der freien Drehbarkeit wurde durch die Diskussion¹⁰¹⁾ der Molekülform auf Grund des Dipolmoments des H_2O_2 aufgeworfen.

Für Form I (Abb. 12) errechnet sich das Dipolmoment zu $2,47 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.t. E.}$, also gegenüber dem gefundenen von $2,13 \cdot 10^{-18} \text{ e.s.t. E.}$ zu groß. Form II mit dem Dipolmoment O scheidet aus. Penney und Sutherland konnten nun an Hand von quantenmechanischen Rechnungen zeigen, daß das Dipolmoment auch dann $2,13 \cdot 10^{-18}$ wird, wenn die beiden OH-Gruppen aus der Ebene heraus um 90° gegeneinander verdreht sind, d. h. senkrecht aufeinander stehen, wie das Modell III (Abb. 12) ausdrückt. Theilacker¹⁰²⁾ wies aber nach, daß das Moment 2,13 auch dann für H_2O_2 richtig herauskommt, wenn man in Analogie zu den einfach gebundenen Kohlenwasserstoffen eine freie Drehbarkeit um die O—O-Achse annimmt¹⁰³⁾. Der Raman-Effekt gestattet hier eine expe-

⁹⁶⁾ Die Drillschwingung um die O—O-Achse wird wegen ihrer geringen Frequenzhöhe in der Überstrahlung der Primärline verloren gehen, so daß 5 Frequenzen auftreten sollten.

⁹⁷⁾ A. Simon u. F. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 290 [1935].

⁹⁸⁾ Linton u. Maas, Canad. J. Res. 7, 81 [1932]; Penney u. Sutherland, Faraday Soc., Discuss. on Dipol-Moments Oxford 1934, S. 899; J. chem. Physics 2, 492 [1934].

⁹⁹⁾ Das Spektrum des DHO_2 setzt sich additiv aus dem des H_2O_2 und D_2O_2 zusammen. Man kann aber zeigen, daß es sich nicht um Gemische der beiden, sondern um DHO_2 handelt. Näherte Begründung Habilitationsschr. F. Fehér. Die Frequenz $\delta v_{\theta D}$ ist von 1421 auf 1406 erniedrigt.

¹⁰⁰⁾ Von der Drillschwingung ist wieder abgesehen.

¹⁰¹⁾ Penney u. Sutherland, Faraday Soc., Discuss. on Dipol-Moments, Oxford 1934; J. chem. Physics 2, 422 [1934]; Venkateswaran, Nature, London, 127, 406 [1931], Philos. Mag. J. Sci. 15, 280, 281 [1933]; Linton u. Maas, Canad. J. Res. 7, 81 [1932].

¹⁰²⁾ E. Theilacker, Z. physik. Chem. Abt. B. 20, 142 [1933]; s. a. K. Freudenberg, Stereochemie, S. 268. Leipzig 1932.

¹⁰³⁾ Die Rechnungen von Penney u. Sutherland zeigten, daß der Energieberg, der bei der Rotation der beiden OH-Gruppen zu überwinden ist, ~ 6 cal beträgt, während die mittlere kinetische Energie des Moleküls nur $\sim 0,3$ cal beträgt (Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik 6 I, 1935, S. 492), also keine Rotation möglich wäre. Doch sind in dieser Rechnung viele Annahmen, die nicht die Beleistungskraft des Experiments haben.

perimentelle Entscheidung¹⁰⁴⁾. Da die Frequenzhöhe einer Schwingung (S. 784) von der Raumform der Moleküle abhängt, diese aber bei freier Rotation ihre geometrische Form stetig ändern, müßte man im Schwingungsspektrum auch eine entsprechende stetige Änderung der Frequenz, d. h. Banden statt Linien, erhalten. Da nach Penney und Sutherland beim H_2O_2 energetisch 2 Lagen (Energieminima bei 90° und 270°) bevorzugt sind, müßte man hier Doppelfrequenzen erwarten, die aber nicht zur Beobachtung gelangten. Simon und Fehér¹⁰⁵⁾ haben deshalb die freie Drehbarkeit verneint.

Jedoch ist die freie Drehbarkeit allein auf Grund dieser qualitativen Auswertung des Spektrums deswegen nicht völlig auszuschließen, weil sowohl die OH- als auch die Deformationsfrequenz (1421 cm^{-1}) aus Polymerisations-Assoziations-Gründen bandenartig sind und keine endgültige Entscheidung zulassen. Diese ist jedoch bei quantitativer Auswertung des Spektrums zu führen. Wie auf S. 785 mitgeteilt, führt die Lagrangesche Theorie der kleinsten Schwingungen bei Anwendung auf aus Atomen bestehenden Systemen zu einer Determinantengleichung, deren spezielle Behandlung nach Mecke¹⁰⁶⁾ allgemeine Fragen (wie Zuordnung von einzelnen Schwingungen zu bestimmten Bindungen oder Verhalten des Schwingungsspektrums bei Vorhandensein mehrerer gleicher Bindungen [z. B. 2 OH-Bindungen beim H_2O_2]) ohne numerische Auflösung der Gleichung zu diskutieren gestattet¹⁰⁷⁾. Beim H_2O_2 interessiert das Vorhandensein gleicher Bindungen, die gewöhnlich auf Grund von Resonanz gegenseitige Störungen aufweisen; sie werden besonders eng gekoppelt. Es entstehen bei n-gleichen Bindungen aus den n-gleichen, ursprünglich zusammenfallenden Frequenzen durch Aufhebung der Entartung n-verschiedene Frequenzen. Die die Entartung bedingenden Kopplungsglieder¹⁰⁸⁾ können näherungsweise durch die Formel:

$$\epsilon_{ik} \approx v_n^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cdot \cos \alpha \quad (14)$$

berechnet werden.

Darin bedeuten:

ϵ_{ik} = Kopplungsfaktor (Maß für die Größe der Störung).

v_n = Frequenz der Bindung n im nichtgestörten Zustand.

M_1 u. M_2 = Massen der an der Schwingung beteiligten Atome.

α = Winkel zwischen den sich gegenseitig störenden Bindungen.

Nach dieser Formel ist die Störung um so größer, je höher die Frequenz, je kleiner der Massenunterschied zwischen M_1 und M_2 und je kleiner der Winkel α . Für $\alpha = 90^\circ$ wird die Störung null, d. h. der Grund für die Aufspaltung (Aufhebung der Entartung) fällt fort, wenn die beiden Bindungen senkrecht aufeinanderstehen. Für das H_2O_2 hatten wir aber gerade soeben gezeigt, daß je zwei Frequenzen zusammenfallen, d. h. die Resonanzaufspaltung ist hier so klein, daß sie höchstens bei der Bande 1421 cm^{-1} gerade erkennbar ist¹⁰⁹⁾. Die Bande 3395 cm^{-1} ist dagegen viel schmäler und intensiver als beim Wasser¹¹⁰⁾ und zeigt keine Anzeichen für einen Doppelcharakter. Man kann also aus dem Fehlen einer Resonanzaufspaltung der OH-Bande 3395 cm^{-1} und der Deformationsbande¹¹¹⁾ 1421 cm^{-1} schließen, daß die beiden OH-Bindungen senkrecht aufeinander stehen.

Wie man aus Gleichung (14) ersieht, kann die Resonanzaufspaltung auch bei Werten $\alpha < 90^\circ$ dann fehlen, wenn die

¹⁰⁴⁾ K. W. F. Kohlrausch, Naturwiss. 22, 166 [1934]; Z. physik. Chem. Abt. B. 18, 61 [1932], Ergänzungsbd. S. 106; dort auch die weitere Literatur. A. Simon u. F. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 290 [1935]. B. Trumpy, Z. Physik 90, 133 [1934]; 98, 624 [1935]. S. Mizushima, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 32, 220 [1937].

¹⁰⁵⁾ A. Simon u. F. Fehér, I. c. ¹⁰⁶⁾ R. Mecke, Z. Physik 99, 217 [1936]; 104, 291 [1937]; Z. physik. Chem. Abt. B. 16, 409, 421 [1932]; 17, 1 [1933]. S. a. K. W. F. Kohlrausch, Ergänzungsbd. S. 62ff.

¹⁰⁷⁾ Es genügt, in erster Näherung eine Potenzreihe aufzustellen.

¹⁰⁸⁾ Die nähere Ableitung s. bei F. Fehér, Habilitationsschr. Dresden 1938.

¹⁰⁹⁾ S. dazu A. Simon u. F. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 290 [1935].

¹¹⁰⁾ Beim Wasser beträgt die Resonanzaufspaltung 156 cm^{-1} .

¹¹¹⁾ Von der geringen vorhandenen Aufspaltung ist hier zuerst abgesehen.

Massenunterschiede sehr groß ($\frac{M_1}{M_1 + M_2}$ also sehr klein) oder die Entfernung zwischen den beiden OH-Gruppen so groß wird, daß sie sich deswegen nicht mehr stören. Ein Vergleich mit dem Acetylen ($f_{\text{C}\equiv\text{C}} = 16,4 \cdot 10^6$, Störung 82 cm^{-1} ; $f_{\text{O}\equiv\text{O}} = 3,6 \cdot 10^6$) zeigt aber, daß diese Gründe für das H_2O_2 nicht in Frage kommen¹¹²⁾, denn die viel größere Federkonstante des C_2H_2 erschwert die Störung gegenüber H_2O_2 , bei dem sie leichter eintreten sollte, so daß nur die geometrische Konfiguration, d. h. daß die beiden OH-Bindungen senkrecht aufeinander stehen, zur Erklärung bleibt.

Nun wurde auf S. 785 darauf hingewiesen, daß man die Lagrangesche Theorie der kleinsten Schwingungen auch auf vielatomige Moleküle übertragen kann, wenn man für die zwischen den Atomen wirkenden Kräfte plausible Annahmen macht. Der chemischen Vorstellung kommt das Valenzkraftsystem am nächsten, welches harmonische Kräfte nur in Richtung der chemischen Bindung, also nur zwischen den unmittelbar chemisch verknüpften Atomen und bei den winkelerhaltenden (S. 791 als Spannungskräfte bezeichnet) Kräften annimmt. Solche Modelle werden den tatsächlichen Verhältnissen mehr oder weniger nahekommen. Man wird also durch Berechnung der Frequenzen der einzelnen Schwingungen an mehreren solchen, auf Grund der obigen Annahmen möglichen Modellen diejenige Modellform als den tatsächlichen Verhältnissen am nächsten kommend auswählen können, deren berechnete mit den am Molekül gefundenen Frequenzen am besten übereinstimmen. Weiterhin erleichtert die näherungsweise Frequenzberechnung die grundlegend wichtige, vollständige Zuordnung der Spektrallinien zu den Schwingungsformen, die vom Modell her bekannt sind. Sie ist also auch deswegen von Bedeutung.

Die im folgenden mitgeteilten Federkonstanten sind nach Gleichung (9), S. 791, aus den 3 Frequenzen 877 , 3395 und 1421 cm^{-1} unter der Annahme berechnet, daß diese jeweils einer Schwingung mit einem Freiheitsgrad zugehören:

$$f_1 = 3,608 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}$$

$$f_2 = 6,421 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}$$

$$d = 1,125 \cdot 10^6 \text{ Dyn/cm}$$

Das Ergebnis der nach dem Valenzkraftsystem für die H_2O_2 -Modelle I, II, III (Abb. 12) und eine hier nicht gezeichnete ebene Form durchgeföhrten Rechnung¹¹³⁾ zeigt die Tabelle 6.

Tabelle 6. Frequenzen der mechanischen Modelle.

Modell	v_1 in cm^{-1}	v_2 in cm^{-1}	v_3 in cm^{-1}	v_4 in cm^{-1}	v_5 in cm^{-1}
I	3402	3400	1554	1431	832
II	3398	3395	1580	1471	829
III	3400	3399	1574	1559	846
Ebenes	3406	3399	1991	1482	849

Darnach fallen v_1 und v_3 bei allen Modellen zusammen. v_2 und v_4 variieren mit der geometrischen Form und weichen unter sich stark ab. Nur bei Modell III, bei dem die beiden OH-Gruppen senkrecht aufeinanderstehen, fallen sie nahezu zusammen (berechneter Unterschied 15 cm^{-1} ; experimentell gefunden 27 cm^{-1})¹¹⁴⁾. Bei allen Modellformen sollte man also vier Frequenzen und nur bei III drei¹¹⁵⁾ (mit der für die Frequenz 1421 cm^{-1} theoretisch und experimentell nachgewiesenen Aufspaltung) erwarten. Es zeigt sich also auch hier, daß Modell III das experimentelle Spektrum am besten erfüllt.

Auch die quantitative Auswertung des Isotopieeffektes führt zum gleichen Ergebnis. Es hat sich gezeigt, daß durch die Einführung eines D- an Stelle eines H-Atoms die Potentialfunktion

¹¹²⁾ Die nähere Begründung s. bei F. Fehér, Habilitationsschr. Dresden 1938. S. dazu auch Y. Morino u. S. Mizushima, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 32, 220 [1937], die für S_2Cl_2 Ähnliches diskutieren; Nature, London 137, 945 [1936]; Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 29, 63, 111 [1936]. K. Kozima u. S. Mizushima, ebenda 31, 296 [1937]; 32, 33 [1937]. K. W. F. Kohlrausch u. G. Prinz Yerlanti, Z. physik. Chem. Abt. B. 32, 407 [1936]. G. Glockler u. Ch. E. Morell, J. chem. Physics 4, 15 [1936]; S. Bhagavatam u. A. V. Rao, ebenda 4, 293 [1936]; Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 3, 135 [1936].

¹¹³⁾ F. Fehér, Habilitationsschr. Dresden 1938, S. 81ff. Wer sich über die Durchführung der Rechnung näher orientieren will, sei auf K. W. F. Kohlrausch, Ergänzungsbd. S. 60, 61 u. 62ff. verwiesen; s. a. J. Morino u. San-ichiro-Mizushima, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. 32, 220 [1937].

¹¹⁴⁾ A. Simon u. F. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 292 [1935].

¹¹⁵⁾ Von der Drillingschwingung ist abgesehen.

eines Moleküls nicht geändert wird, sondern durch die veränderte Masse lediglich die Frequenz. Diese neue Frequenz ist also mit den ungeänderten Kraftkonstanten bei Berücksichtigung der veränderten Massen zu berechnen oder umgekehrt, bei Kenntnis der H- und D-Frequenzen sind aus diesen die fehlenden Unterlagen zur Berechnung der Konstanten zu erhalten.

Eine Reihe von Forschern¹¹⁶⁾ hat die sogenannte Produktregel abgeleitet. Diese stellt eine Beziehung zwischen den Schwingungsfrequenzen isotoper Moleküle auf, die unabhängig ist von den herrschenden Kräften und nur die Massen und ihre räumliche Verteilung enthält.

Kennt man also die Frequenzen beider isotopen Moleküle und ihre Massen, so kann man prüfen, welche geometrische Anordnung diese Regel am besten erfüllt, d. h. dem wirklichen Molekül am nächsten kommt.

Fehler hat die Rechnungen für Modell I, II und III beim H_2O , durchgeführt und gefunden:

Tabelle 7.

	Modell I	Modell II	Modell III
Werte aus den Frequenzen	3,625	3,625	3,62
Werte aus den Trägheitsmomenten und Massen	3,33	3,48	3,52

In Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Modellrechnungen sind die Unterschiede der Größe des Isotopieeffekts zwischen den einzelnen Konfigurationen erwartungsgemäß nicht groß, aber auch hier ist die Übereinstimmung bei Modell III wieder am besten, so daß man die zuerst von Penney und Sutherland angegebene Form des nicht ebenen Modells als weitgehend gesichert annehmen muß.

Damit ist zugleich auch die Frage der freien Drehbarkeit entschieden, denn die Tatsache, daß alle qualitativen und quantitativen Auswertungen des Raman-Spektrums auf Modell III führen und weder mit einer cis- (Modell I) noch einer trans-Form (Modell II) in Einklang gebracht werden können, schließt auch eine freie Rotation um die O—O-Achse aus, was Randall¹¹⁷⁾ auf dem Wege der Debye-

¹¹⁶⁾ E. Bartholomé u. K. Clusius, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 524, 529 [1934]. E. Bartholomé, ebenda **44**, 15 [1938]. E. Bartholomé u. H. Sachse, ebenda **41**, 521 [1935]. O. Redlich, Z. physik. Chem. Abt. B. **28**, 371 [1935]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **43**, 661 [1937]; Mh. Chem. **67**, 263 [1936]. W. R. Angus, C. R. Bailey, J. B. Hale, C. K. Ingold, A. H. Lechie, C. G. Gaison, J. W. Thompson u. C. L. Wilson, Nature, London, **185**, 1033 [1935]. K. W. F. Kohlrausch, Ergänzungsbd. S. 54ff. H. Tompa, Nature, London **187**, 951 [1936].

¹¹⁷⁾ J. T. Randall, Proc. Roy. Soc., London, **159**, 83 [197]E.

Analyse an Flüssigkeiten bestätigte. Man sieht also, wie ausgiebig ein Schwingungsspektrum zu verwerten ist.

Als Abschluß dieses Abschnittes sei noch die Frage der gesteigerten Zersetzungskinetik des H_2O_2 im alkalischen Gebiet¹¹⁸⁾ sowie die vermehrte katalytische Wirkung des Eisens mit steigendem pH gegenüber Hydroperoxyd¹¹⁹⁾ gestreift.

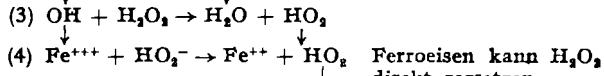
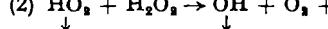
Das an etwa 50%igem äquivalentkaliumalkalischem Peroxyd (KHO_2) aufgenommene Spektrum¹²⁰⁾ zeigt Abb. 11. Wie man sieht, ist die Frequenz (877) der O—O-Bindungen um 33 cm^{-1} auf 844 cm^{-1} erniedrigt, was besagt, daß die O—O-Schwingung in alkalischer Lösung mit einer um $\sim 9\text{ cal}$ geringeren Energie anzuregen ist. Die Federkraft ist in alkalischer (3,3) gegenüber neutraler Lösung (3,6) um $\sim 10\%$ geschwächt. Da Li-, Na- und K-Hydroxyd die Frequenz 877 cm^{-1} alle um den gleichen Betrag erniedrigen, dürfte es das HO_2^- -Ion sein, das diese Bindungslockung erleidet. Dieses wird aber von Schwermetallen (z. B. Fe^{+++}) leicht radikalbildend angegriffen¹²¹⁾. Das theoretisch dabei zu erwartende Ferroisen könnten wir¹²²⁾ quantitativ abfangen und zeigen, daß bei einem $pH < 2$ Ferritionen nicht mehr einwirken, weil in Übereinstimmung mit den Berechnungen von Joyner¹²³⁾ die Dissoziation des H_2O_2 null wird. Es ist also das HO_2^- -Ion, welches die Zersetzungskinetik bedingt und welches der Raman-Effekt auch sofort als weniger beständig durch die Frequenzerniedrigung der O—O-Schwingung charakterisierte. Beim H_2O_2 gestattete also der Raman-Effekt die Aufklärung der Bindungsart (O—O), die Festlegung der geometrischen Anordnung der Atome (Modell III), die Veränderung der O—O-Bindung beim Übergang sauer/alkalisch und schließlich das Nichtvorhandensein von freier Drehbarkeit (wobei auf die Berechnung der Molekülkonstanten nicht näher eingegangen sei), wie man also sieht, die Beantwortung vielseitigster Fragen. (Schluß folgt.) [A. 76.]

¹¹⁸⁾ A. Simon, diese Ztschr. **49**, 538 [1936].

¹¹⁹⁾ Da das H_2O_2 intramediatäres Produkt bei der Zellatmung ist, spielt seine Wechselwirkung mit Eisen auch biologisch eine große Rolle.

¹²⁰⁾ Es sind von uns auch $NaHO_2$, $LiHO_2$ und NH_4HO_2 untersucht worden, über die wir in Kürze berichten.

¹²¹⁾ (1) $Fe^{+++} + HO_2^- \rightarrow Fe^{++} + HO_2$ (Tunneleffekt)



¹²²⁾ A. Simon u. Mitarb., Z. anorg. allg. Chem. **280**, 129, 148, 160 [1937]; **281**, 217 [1937].

¹²³⁾ R. A. Joyner, ebenda **77**, 103 [1912].

ZUSCHRIFTEN

Nachtrag zu

Fortschritte der Friedel-Craftsschen Reaktion und ihre technische Verwertung.

Von Dr. Paul Kränlein, Berlin.

Die Redaktion teilt mir mit, daß Herr Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h., Oberregierungsrat J. Houben, Berlin-Dahlem, einige Sätze in meinen oben erwähnten Aufsatz¹⁾ beanstandet.

So heißt es auf S. 379:

„Die Beobachtung, daß sich Nitrile mit Phenolen und Phenoläthern sowohl in Gegenwart von Chlorzink als auch von Aluminiumchlorid kondensieren lassen, war bekannt.“

Mit dieser Bemerkung wollte ich mich auf die Arbeiten von Houben und Hoesch beziehen, die bereits im Jahr 1915 und den darauf folgenden Jahren veröffentlicht wurden und seitdem unter der Bezeichnung Houben-Hoeschsche Reaktion bekannt sind.

Weiterhin schrieb ich:

„Daß aber auch Kohlenwasserstoffe mit reaktionsfähigem Wasserstoffatom unter Verwendung von Aluminiumchlorid an Stelle von Chlorzink dazu befähigt sind, wurde in einem Patent der I. G. Farbenindustrie A.-G., Höchst (Main), (35), das 3 Wochen vor einer entsprechenden Veröffentlichung der Houbenschen Arbeiten eingereicht wurde, beschrieben.“

¹⁾ Diese Ztschr. **51**, 373 [1938].

Hierzu bemerkte Herr Houben, daß er seine entsprechende Veröffentlichung²⁾ bereits am 15. August 1929 der Redaktion des Journals für praktische Chemie eingereicht habe, die bedauerlicherweise die Arbeit erst dreieinhalb Monate nach Eingang publiziert habe. Herr Houben zieht daraus den Schluß, daß ihm und seinen Mitarbeitern damit zwar keine Priorität im Sinne des Patentrechtes zukomme, dagegen die wissenschaftliche Priorität, weil sein Manuskript nachweislich sechs Wochen vor der am 26. September 1929 erfolgten Einreichung des Patents der I. G. Farbenindustrie A.-G. der Redaktion des Journals für praktische Chemie eingereicht worden sei. (Veröffentlicht wurde die Arbeit erst Mitte November, etwa drei Wochen nach der Einreichung der Patentanmeldung der I. G.).

Diesen Anspruch von Herrn Houben bestreite ich nicht. Meine Angabe bezog sich lediglich auf die patentrechtliche Lage.

²⁾ J. Houben u. W. Fischer, J. Prakt. Chem. (2) **128**, 316 [1929].

Berichtigungen.

Verbrennungsvorgänge in Gasen. In dem Aufsatz von Prof. Dr. W. Jost muß es bei Abbildung 13 auf Seite 693 dieser Ztschr. statt „Aufnahme mit klopfender Verbrennung“ „Aufnahme nichtklopfender Verbrennung“ heißen.

Glückwunschadresse zum 70. Geburtstag von Prof. Duden. Auf S. 727 muß es statt Hexamethyltetramin Hexamethylenetetramin heißen.