

Hersteller	Lampen-type	Vergleich Füllgas-Wendel Füllgas-Wendel	Licht-aus-beute-steige-rung %	Mittlere Lebens-dauer h	Füllgas-zusammensetzung	Literaturangaben
Osram G. m. b. H. Berlin	220 40	Krypton-Doppelwendel Argon-Doppelwendel	9,5	1000	80—90% (?) „Krypton“ (94% Krypton, 6% Xenon) u. 20—10% (?) Stickstoff	W. Köhler, Licht u. Lampe 26, 627 [1927]. K. Moers, Licht 1938, 44.
	220 40	Krypton-Doppelwendel Argon-Einfachwendel	31,0			
A. Claude Compa-gnie des Lampes, Paris	— —		22,4	1000	100% Krypton 90% Krypton 10% Xenon	A. Claude, Gaz rares et lumière, Paris, Gauthier - Villars 1935. S. 24.
	115 22	Krypton-Einfachwendel	30,8			
Vereinigte Glüh-lampen- und Electri- citäts- A.-G. Ujpest	115 31	Argon-Einfachwendel	30,0	1000		B. Lacaze, La revue industrielle 1937, 185. Le génie civil 61, 363 [1936].
	115 46		28,0			
	115 64		20,3	nicht angegeben		
	115 91		18,2			
	110 25		15,4			
	110 40					
	110 60	Krypton-Einfachwendel	17,0	1000		J. Brody u. E. Theiß, Zusammenfassung vergleichender Versuche mit „Gammagas“ und Argongas gefüllter Lampen, Ujpest 1934.
	220 25	Argon-Einfachwendel	18,5			
	220 40		13,0	1000		
	220 60		24,0			
	220 100		24,0	1000		
	110 40		19,0			
	110 60	Krypton-Doppelwendel	16,0	1000	90% Krypton (93% Krypton, 7% Xenon) u. 10% Stickstoff	J. Brody u. E. Theiß, Zusammenfassung vergleichender Versuche mit „Gammagas“ und Argongas gefüllter Lampen, Ujpest 1934.
	220 25	Argon-Doppelwendel	12,0			
	220 40		9,5	1000		
	220 60		18,5			
	110 25		14,5	1000		
	220 40		14,0			

Diese Werte hängen wesentlich von den Eigenschaften des Glühfadens und auch von der Zusammensetzung des Füllgases ab. Sie werden besonders durch den von den genannten Firmen verschiedenen hoch gewählten Stickstoffzusatz und letzten Endes auch von den Anforderungen, die an die Lebensdauer der Lampe gestellt werden, beeinflußt. Bei einer Gegenüberstellung von Argon- und Kryptonlampen läßt sich ohne weiteres die größere Lichtintensität und das reinere Weiß der Kryptonlampen erkennen.

#### Schlußwort.

Ich hoffe, mit diesem kurorischen Überblick über die Gewinnung und über die Verwendung der Edel-

gase, bei dem ich nur das Wichtigste eben flüchtig streifen konnte, doch den Eindruck vermittelt zu haben, daß diese Gruppe des Periodischen Systems, die für den Chemiker infolge ihrer Inertie zunächst nur theoretisches Interesse zu bieten schien, gerade dank dieser Eigenschaft zu großer praktischer Bedeutung gelangt ist. Die Edelgase haben im Laufe der letzten drei Dezennien wesentlich dazu beigetragen, das Streben des Ikarus nach dem Fluge durch Himmelsweiten und den Drang des Prometheus nach dem Lichte der Sonne — seit Urzeiten dem Menschengeschlecht tief eingewurzelte Sehnsüchte — ihrer Befriedigung näher zu bringen. [A. 88].

#### Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXXVIII\*).

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

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

(Fortsetzung von S. 795)

Von Prof. Dr. A. SIMON, Dresden

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

Eingeg. 25. 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 Glaszustand; 6. Komplexbildung; 7. Analytische Chemie. — Schlußbemerkungen.

Nachdem so an einigen Beispielen die qualitative und quantitative Auswertung der Schwingungsspektren angedeutet wurde, sei noch ein ganz kurzer Fortschrittsbericht gegeben.

#### 2. Elemente.

Aus der Theorie der spezifischen Wärme ist bekannt, daß die Moleküle außer schwingen auch rotieren können. Diese Rotation wird sich deshalb auch in einer Frequenzveränderung des Raman-Streulichtes bemerkbar machen. In den meisten Fällen ist jedoch eine Auflösung des Rotationsspektrums in einzelne Linien nicht möglich, und die rotseitigen (R—R-Zweige) und blauseitigen (P—P-Zweige) des Rotationsspektrums hängen sich als Verbreiterung („Flügel“) an die Primärline an. Da die Rotation für die Raman-Spektroskopie der meist in flüssiger, kondensierter Form unter-

suchten vielatomigen Moleküle geringe Bedeutung hat, soll hierauf nicht näher eingegangen werden. Da aber gelegentlich von der Untersuchung der „Flügel“ sowie dem Rotationsspektrum die Rede ist, sei zum Verständnis des Folgenden diese kurze Erklärung vorausgeschickt.

Von C. S. Venkateswaran<sup>124)</sup> liegen neue Polarisationsmessungen über P und S vor. Danach hat das P<sub>4</sub>-Molekül (fest, in Lösung und im Dampfzustand) tetraedrische Struktur und ist wegen des gleichartigen Verhaltens in allen Zuständen als wenig polar anzusehen. Das S<sub>8</sub>-Molekül bildet nach dem Spektrum einen symmetrisch geknickten Ring, bei dem je 4 Atome in 2 Ebenen gelagert sind, wobei die

<sup>124)</sup> C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 2, 260 [1935]; 4, 345, 414 [1936].

in gleicher Ebene befindlichen Atome noch koordinativ miteinander verknüpft sind, wofür sowohl die starke Ultrarotabsorption als auch das elektrische Moment sprechen. Auf Grund der Polarisationsmessungen können, wie für die obige Struktur zu erwarten, zwei Linien ( $470$  und  $216\text{ cm}^{-1}$  (symmetrischen und zwei ( $150$  und  $434\text{ cm}^{-1}$ , völlig depolarisiert) antisymmetrischen Schwingungen zugeordnet werden. Es gelingt auf Grund dieser neuen Molstruktur, die Änderungen des S beim Erhitzen zu erklären. Zwischen  $85$  und  $105^\circ$ , sowie beim Abkühlen auf  $-190^\circ$ , treten beim rhombischen S<sub>8</sub> nicht sofort die Linien der Umwandlungsformen, sondern Schwingungen polymerisierter Gruppen auf<sup>128)</sup>, so daß hier der Raman-Effekt einen Einblick in die Zwischenstufen der Umwandlungsreaktionen gestattet. Der bei geschmolzenem P<sub>4</sub> beobachtete, völlig depolarisierte Flügel geht im festen Zustand in eine scharfe Linie über ( $36\text{ cm}^{-1}$ ), deren Frequenz mit der aus dem Schmelzpunkt berechneten gut übereinstimmt, wenn man sie als Kristallgitterschwingung auffaßt. Es ist eine häufige Beobachtung, daß der Raman-Effekt insofern abhängig vom Aggregatzustand ist, als im flüssigen Zustand meist verwaschene, breite Banden auftreten, die sich im festen Zustand in diskrete Raman-Linien auflösen, und dann Gitterschwingungen zugeordnet werden können. So berichten E. Groß und M. Vuka<sup>129)</sup> über solche Fälle beim p-Dibrombenzol und CS<sub>2</sub>. C. S. Venkateswaran<sup>130)</sup> kann für die Halogenide des Zn, Cd, Mg und Al ähnliche Beobachtungen beim Übergang von Lösungen zum Kristall machen, wobei häufig auch starke Frequenzverschiebungen auftreten. A. Simon und H. Höppner beobachteten bei der Salpetersäure beim Übergang flüssig/fest ebenfalls starke Frequenzveränderungen, die ihre Begründung aber in einer Umlagerung des Moleküls fanden (siehe S. 793).

Die Ursache des Auftretens neuer oder verschobener Linien beim Übergang flüssig/fest oder gasförmig/flüssig ist noch nicht restlos geklärt. Während die meisten Autoren<sup>131)</sup>, die in unmittelbarer Nähe der Rayleigh-Linie auftretenden Raman-Frequenzen Gitterschwingungen zuordnen, steht Sirkar<sup>132)</sup> auf dem Standpunkt, daß die Linien intermolekularen Schwingungen in polymerisierten Molekülen ihre Entstehung verdanken. Da die intermolekularen Kräfte unter Umständen im flüssigen und festen Zustande die Frequenzen beeinflussen<sup>133)</sup>, kommt man den idealen Verhältnissen (bezüglich des isolierten Moleküls) im Gaszustand am nächsten. Leider ist aber die Intensität des Effekts proportional der Anzahl vorhandener Moleküle, die im Gaszustand natürlich verhältnismäßig klein ist. Man untersucht dann meist unter hohem Druck. So wurde Deuterium D<sub>2</sub> und DH von Bhagavatam<sup>134)</sup> unter  $17\text{ at}$  und D<sub>2</sub>, DH und H<sub>2</sub> von Teal und Mac Wood<sup>135)</sup> unter  $3\text{ at}$  aufgenommen. Die Autoren können zeigen, daß die gefundenen Rotations- und Schwingungslinien mit den aus Raman- und Emissionspektren von H<sub>2</sub> und HD ermittelten Konstanten für die drei isotopen Moleküle berechneten übereinstimmen und die Mannebacksche Theorie für das Rotationsspektrum zweiatomiger Moleküle bestätigt wird. Der für alle Rotations-

linien zu erwartende Depolarisationsfaktor 0,86 ist experimentell gut erfüllt, wie auch bei Messungen von Cabannes und Roussel<sup>136)</sup> an Sauerstoff und Stickstoff.

### 3. Einfache anorganische Verbindungen.

Soweit die im Berichtsabschnitt erschienenen diesbezüglichen Arbeiten nicht schon bei den ausführlicher behandelten Fragestellungen der eigenen Arbeiten berücksichtigt wurden, soll hier an Beispielen die Vielseitigkeit der Aussagen, die der Raman-Effekt bei chemischen Problemen vermittelt, schlagwortartig aufgezeigt werden.

#### III. Gruppe des Periodischen Systems.

H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub><sup>137)</sup> zeigt 3 Linien, von denen  $875\text{ cm}^{-1}$  totalsymmetrisch ist. Ebenso ist die OH-Bande<sup>138)</sup> nachweisbar (Pseudosäure). Die von Nielsen und Ward<sup>139)</sup> an NaBO<sub>3</sub> durchgeführten Untersuchungen ergeben, daß das BO<sub>3</sub>-Ion nur 3atomig, gestreckt und symmetrisch gebaut sein kann (3 Frequenzen, eine totalsymmetrische). Aus der kleinen Kraftkonstante ( $5,29 \cdot 10^8\text{ Dyn/cm}$ ) folgt, daß die

+ Elektronenstruktur O—B—O gegenüber der ebenfalls möglichen O = B = O begünstigt ist. Der Ester<sup>137)</sup> B(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> hat 4 Linien und große Ähnlichkeit mit den Spektren von PCl<sub>3</sub> und AsCl<sub>3</sub>, auch bezüglich der Polarisations-eigenschaften der Linien. Beobachtete und unter Annahme einer Pyramidenstruktur berechnete Frequenzen stimmen gut überein. Auch die Borhalogenide<sup>138)</sup> haben ebene Struktur. Die 4 Frequenzen können auf Grund von Polarisationsmessungen am BCl<sub>3</sub> zugeordnet werden. Für die Frequenzauflösung von v<sub>s</sub> kann die Anwesenheit der beiden Borisotope B<sup>10</sup> und B<sup>11</sup> verantwortlich gemacht werden. (Nachweis von Isotopen in Verbindungen.)

#### IV. Gruppe des Periodischen Systems.

Hier sind hauptsächlich die Halogen- und die gemischten Halogenwasserstoffverbindungen untersucht. Die Struktur der Tetrahalogenide und von SiH<sub>4</sub> ist tetraedrisch<sup>140)</sup> (4 Frequenzen). Dagegen schließen Hemptinne u. Wouters<sup>141)</sup> aus Polarisationsmessungen an den Raman-Linien von SiCl<sub>4</sub>, daß dieses, ebenso wie SiHCl<sub>3</sub>, keine völlig symmetrische Pyramidenstruktur besitzt, jedoch ist die SiCl<sub>3</sub>-Pyramide regulärer als die von Cl<sub>4</sub>. SiHBr<sub>3</sub> hat Chloroformtyp<sup>141)</sup> (7 Linien) und eine Si-H-Schwingung, während die der Sn—H und Ge—H entsprechenden Frequenzen im Spektrum von SnHBr<sub>3</sub> und GeHBr<sub>3</sub><sup>142)</sup> fehlen und nur 5 Linien auftreten, weshalb Verfasser auf ionogen gebundenen H schließen [SnBr<sub>3</sub>]<sup>-</sup>H<sup>+</sup>. GeBr<sub>4</sub> hat Tetraedertypus wie die übrigen Tetrahalogenide. Untersucht sind ferner Si<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> und Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub><sup>143)</sup>, GeO<sub>3</sub><sup>144)</sup> (fl.), dessen Spektrum nur eine Bande zeigt, und SiDCl<sub>3</sub> und SiDBr<sub>3</sub><sup>145)</sup>. Für die H<sub>2</sub>[SiF<sub>6</sub>] findet Syrkis<sup>146)</sup> oktaedrische Konfiguration. Die Frequenz  $469\text{ cm}^{-1}$  entspricht der totalsymmetrischen Schwingung der 6 in den Ecken eines regulären Oktaeders befindlichen F-Atome gegen das zentrale Si-Atom. Für ein reguläres Oktaedermodell (SiF<sub>6</sub>) berechnet sich für die totalsymmetrische Schwingung  $689\text{ cm}^{-1}$  in guter Übereinstimmung mit der am Molekül beobachteten Frequenz ( $649\text{ cm}^{-1}$ ).

<sup>128)</sup> J. Cabannes u. A. Roussel, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202, 1825 [1936]; R. T. Dufford, Bull. Amer. phys. Soc. 9, 7 [1934].

<sup>129)</sup> M. K. Sen, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 11, 9 [1937]; J. C. Ghosh u. S. K. Das, J. physic. Chem. 56, 586 [1932]; R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 4, 74 [1936].

<sup>130)</sup> R. Ananthakrishnan, ebenda 5, 200 [1937].

<sup>131)</sup> J. R. Nielsen u. N. E. Ward, J. chem. Physics 5, 201 [1937].

<sup>132)</sup> R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 4, 74 [1936].

<sup>133)</sup> Th. F. Anderson, E. N. Lassetre, Don M. Yost, J. chem. Physics 4, 703 [1936]; C. R. Bailey, J. B. Hale u. J. W. Thompson, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 161, 107 [1937]; R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 4, 74 [1936].

<sup>134)</sup> Don M. Yost, E. N. Lassetre u. S. T. Groß, J. chem. Physics 4, 325 [1936]; F. B. Stitt u. Don M. Yost, ebenda 4, 82 [1936]; s. dazu die Untersuchungen an Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Pb(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> von Th. F. Anderson, ebenda 4, 161 [1936].

<sup>135)</sup> M. D. Hemptinne u. J. Wouters, Nature, London, 188, 884 [1936].

<sup>136)</sup> J. M. Delfoës u. R. Goovaerts, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. 21, 410 [1935]; s. dazu A. V. Rao, Z. Physik 97, 154 [1935].

<sup>137)</sup> A. Tahakirian u. H. Volkinger, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 200, 1758 [1935].

<sup>138)</sup> F. Stitt u. Don M. Yost, J. chem. Physics 5, 90 [1937].

<sup>139)</sup> R. W. Shaw, Physic. Rev. 51, 146 [1937].

<sup>140)</sup> M. D. Delfoës, Nature, London, 187, 868 [1936].

<sup>141)</sup> J. K. Syrkis u. M. W. Wolkenstein, Acta Physicochim. U. R. S. S. 2, 308 [1935].

<sup>132)</sup> S. C. Sirkar u. J. Gupta, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10, 473 [1936].

<sup>133)</sup> E. Groß u. M. Vuka, Nature, London, 185, 431, 998 [1935]; s. dazu Chem. Ztbl. 1935, II, 3204.

<sup>134)</sup> C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 1, 850 [1935].

<sup>135)</sup> E. Groß u. E. Komarov, Acta physicochim. U. R. S. S. 6, 637 [1937].

<sup>136)</sup> C. S. Venkateswaran, Current Sci. 4, 309 [1935]; 6, 93 [1937]; Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10, 189 [1936]; s. dazu Chem. Ztbl. 1937, I, 1925; 1937, II, 3859; 1938, I, 1763; M. de Hemptinne u. J. M. Delfoës, Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. 52, 793 [1935].

<sup>137)</sup> S. C. Sirkar, Current Sci. 6, 92, 214 [1937]; S. C. Sirkar, Sci. and Cult. 1, 587 [1936]; Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 10, 227 [1936], 11, 55 [1937].

<sup>138)</sup> G. Glockler u. Ch. E. Morell, J. chem. Physics 4, 15 [1936].

S. dazu S. Bhagavatam u. A. V. Rao, ebenda 4, 293 [1936].

<sup>139)</sup> S. Bhagavatam, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 2, 303, 310, 477 [1935].

<sup>140)</sup> G. K. Teal u. G. E. MacWood, J. chem. Physics 3, 760 [1935].

## V. Gruppe des Periodischen Systems.

Hemptinne u. Delfosse<sup>147)</sup> stellen fest, daß die an PH<sub>3</sub>, PD<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> und AsD<sub>3</sub>, beobachteten Frequenzen mit denen, die sie auf Grund eines Pyramidenmodells unter Voraussetzung harmonischer Kräfte berechnen, nicht übereinstimmen. Sie führen das auf die Anharmonizität der Oscillatoren zurück. Die Autoren zeigen nun (zunächst nur für den 2atomigen Oscillator), wie sich die Anharmonizitätskonstanten auf Grund von Raman-Spektren der leichten und schweren Verbindungen abschätzen lassen, und wie man sie für NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub> berechnen kann. Mit diesen werden für den idealisierten Fall völlig harmonischer Schwingungen aus den gemessenen Frequenzen die in der Tabelle 8 zusammengestellten korrigierten Werte ermittelt:

Tabelle 8.

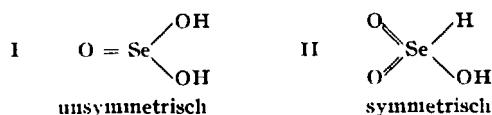
Spaltungsenergie in cal	in cm <sup>-1</sup>							
	v <sub>1</sub>		v <sub>2</sub>		v <sub>3</sub>		v <sub>4</sub>	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
NH <sub>3</sub>	98	3335	3508	950	1066	1636	1828	
ND <sub>3</sub>		2421	2508	747	817	1191	1302	2555
PH <sub>3</sub>	75	2306	2407	979	1041	1115	1185	
PD <sub>3</sub>		1668	1719	728	760	807	843	
AsH <sub>3</sub>	72	2095	2191	897	908	987	999	
AsD <sub>3</sub>		1508	1556	645	651	707	714	

Mit der Kenntnis der Anharmonizitätskonstanten können nun auch die Spaltungsenergien abgeschätzt werden, die in Spalte 1, Tabelle 4, aufgeführt sind. Untersucht wurden ferner PDH<sub>3</sub>, PD<sub>3</sub>H.

Wenn so der Raman-Effekt die Bestimmung von Dissoziationsenergien ermöglicht, so gestattet er andererseits auch Modifikationsänderungen, cis-trans-Isomeren usw. rasch festzustellen, wie F. T. Holmes<sup>148)</sup> für NH<sub>4</sub>Cl und seine Umwandlungen mit der Temperatur aufweist. Ähnliches wird für PCl<sub>5</sub> nachgewiesen<sup>149)</sup>. Dieses liefert flüssig 7 Linien und hat dann trigonale Form (Doppelpyramide mit P im Schwerpunkt), während PCl<sub>5</sub> (fest) ein Tetraeder (4 Linien) mit P im Schwerpunkt bildet und das fünfte Cl-Atom außerhalb des Tetraeders nur schwach mit dem P verbunden ist.

## VI. Gruppe des Periodischen Systems.

Für die H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> kann Venkateswaran<sup>150)</sup> aus Verdünnungsaufnahmen und Intensitätsmessungen 2 Formen nachweisen, die beide nur schwach dissoziieren.



In der kristallisierten H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> und in alkoholischen Lösungen herrscht die unsymmetrische Form I vor, während SeO<sub>3</sub> (fest) ein ganz anderes Spektrum zeigt als in der Lösung.

Für das SeCN-Ion<sup>151)</sup> lassen sich 2 Strukturen diskutieren. Auf Grund einer Raman-Linie mit der Frequenzhöhe 2075 cm<sup>-1</sup>



schließt Spacu auf eine C 3 fach-Bindung, d. h. auf I. Untersucht wurde auch Cr<sub>5</sub>O<sub>9</sub><sup>152)</sup>.

Interessant ist die Auffindung einer Beziehung zwischen Raman-Spektren und Schmelzwärme durch C. J. Philipp<sup>153)</sup>. Danach gilt für nichtassoziierte Substanzen:

$$\lambda = (m \cdot L \cdot h \cdot c / J \cdot M \cdot I_f) = m \cdot 2,845 / M \cdot I_f$$

$$\begin{array}{ll} m = 1, 2, \dots & J = \text{Joules Äquivalent} \\ l = \text{Loschmidt'sche Zahl} & M = \text{Molgewicht} \\ h = \text{Konstante von Planck} & I_f = \text{Schmelzwärme} \\ c = \text{Lichtgeschwindigkeit} & \end{array}$$

<sup>147)</sup> M. de Hemptinne u. J. M. Delfosse, Ann. Soc. sci. Bruxelles Ser. B, **56**, 373 [1936]; Bull. Acad. roy. Belgique, Cl. Sci. **21**, 793 [1935]. J. M. Delfosse, Nature, London, **187**, 868 [1936].

<sup>148)</sup> F. T. Holmes, J. chem. Physics **4**, 88 [1936].

<sup>149)</sup> H. Mourea, M. Magat u. G. Wetroff, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **208**, 257 [1936]; **205**, 545 [1937].

<sup>150)</sup> C. S. Venkateswaran, Current Sci. **4**, 309 [1935]; Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A, **3**, 533 [1936].

<sup>151)</sup> P. Spacu, Bull. Soc. chim. France [5] **8**, 2074 [1936]; s. dazu W. Kondratjev u. O. Ssetkina, Physik. Z. Sowjetunion **9**, 279 [1936].

<sup>152)</sup> L. F. Bates u. H. E. Hogwood, Proc. physic. Soc. **47**, 877 [1935].

<sup>153)</sup> C. J. Philipp, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **10**, 447 [1936]; Physic. Rev. **47**, 792 [1935].

Er prüft diese Beziehung an 38 anorganischen und organischen Substanzen im flüssigen und kristallisierten Zustand und findet für jede Substanz eine Raman-Frequenz, die gleich der berechneten Frequenz in cm<sup>-1</sup> ist. Die berechneten Frequenzen liegen (5 Ausnahmen) zwischen 350—1600 cm<sup>-1</sup>, obwohl die Molekulargewichte im Verhältnis 6:1 und die latenten Schmelzwärmen 21:1 variieren. Weiterhin bestehen große Ähnlichkeiten zwischen den für homologe Verbindungen berechneten Werten, für die Kastler<sup>154)</sup> den Verschiebungssatz aufstellt: Die Raman-Frequenzen homologer Verbindungen ändern sich stetig mit der Atomnummer.

## 4. Zwischenmolekulare Kräfte (Assoziation, Polymerisation).

## a) Wechselwirkung zwischen gleichartigen Molekülen.

Bei der großen Bedeutung, die dem Wasser als Lösungs-, Dissoziations- und Hydrolysemittel wie auch im biologischen Geschehen zukommt, ist es verständlich, daß man bemüht war, seine Konstitution, Assoziation, Schwarmbildung, Komplexbildung und seine Veränderung durch gelöste Stoffe (Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem) aufzuklären<sup>155)</sup>. Welcher Art nun auch die Bindung in solchen oben genannten „Komplexen“ ist, so läßt sie sich immer auf Wechselwirkungen zwischen den die Atome aufbauenden elektrischen Ladungen zurückführen.

Das Anziehungspotential zwischen zwei hauptvalenzmäßig abgesättigten Molekülen (etwa das Anziehungspotential zwischen 2 Wassermolekülen H<sub>2</sub>O.....H<sub>2</sub>O) läßt sich allgemein als Summe aus 3 Potentialfunktionen darstellen:

$$U = U_R + U_{Ja} + U_{Dip}$$

was bedeutet, daß man die zwischenmolekularen Kräfte nach 3 Arten unterscheidet.

1. Der Richteffekt (Orientierungseffekt) U<sub>R</sub> (Keesom)<sup>156)</sup> kommt dadurch zustande, daß die starr gedachten Dipol- oder Multipolmoleküle sich als Ganze orientieren. Mit steigender Temperatur wird die Orientierung wachsend aufgehoben werden.

2. Beim Induktionseffekt U<sub>Ja</sub> (Debye<sup>157)</sup> und Falkenhagen<sup>158)</sup>) deformieren die nun nicht mehr starr gedachten Dipolmoleküle bei der Orientierung nach (1) gegenseitig ihre Elektronenhüllen. Dadurch entstehen Induktionsmomente U<sub>Ja</sub> = — αε<sup>2</sup>, welche von der Temperatur weitgehend unabhängig sind.

3. Der Dispersionseffekt<sup>159)</sup> U<sub>Dip</sub> beruht auf Störungen der inneren Elektronenbewegungen in den Atomen und Molekülen und ist sowohl vom Moment als auch von der Temperatur weitgehend unabhängig.

Man kann nun zeigen, daß bei der Wechselwirkung zwischen den Molekülen des reinen Wassers im Gegensatz zu anderen Molekülen<sup>160)</sup> die Orientierungseffekte (Dipolkräfte) eine überwiegende Rolle spielen<sup>161)</sup>, und wir wollen uns deshalb hier darauf beschränken, nur den Zusammenhang zwischen dem Richteffekt benachbarter Dipole und den Raman-Frequenzen aufzuzeigen. Beim Richteffekt werden die van der Waalschen Anziehungskräfte auf eine Störung der Rotation der Moleküle im Felde eines benachbarten Moleküls zurückgeführt, d. h. die Rotationsenergie ist kleiner als die durch das Feld des Nachbarmoleküls bedingte Anziehung. Es kommt

<sup>154)</sup> A. Kastler, Rev. gén. Sci. pures appl. **47**, 522, 559 [1936]; dort auch weitere empirische Regeln.

<sup>155)</sup> Wer sich hier näher orientieren will, sei auf die „Sammlung chemischer u. chemisch-technischer Vorträge“, neue Folge, Heft 37, „Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur“ von G. Briegleb, Verlag Enke, Stuttgart 1937, verwiesen.

<sup>156)</sup> W. H. Keesom, Physik. Z. **22**, 129, 643 [1921]; **23**, 225 [1922].

<sup>157)</sup> P. Debye, ebenda **21**, 178 [1920], **22**, 302 [1921].

<sup>158)</sup> H. Falkenhagen, ebenda **23**, 87 [1922].

<sup>159)</sup> F. London, Z. Physik **60**, 520 [1930], **68**, 245 [1930]; Z. physik. Chem. Abt. B, **11**, 22 [1930]; J. G. Slater u. J. G. Kirkwood, Physic. Rev. **31**, 682 [1931].

<sup>160)</sup> Die Verhältnisse ändern sich bereits grundlegend, wenn es sich um Wechselwirkung zwischen H<sub>2</sub>O und Cl<sub>2</sub> handelt. Hier überwiegen bereits die Dispersionseffekte erheblich. Dies ist die Regel bei Assoziationen nichtpolärer Moleküle; s. Briegleb, I. c. S. 47.

<sup>161)</sup> Selbst der Dispersionseffekt tritt gegenüber dem Richteffekt stark zurück.

zur Orientierung (gegenseitiger Festlegung) von Molekülen, wobei häufig Veränderungen der sterischen Symmetrie und des Bindungszustandes parallel gehen. (Bei der Assoziation des Wassers wird eine Veränderung des Bindungszustandes der OH-Bindung<sup>162)</sup> angenommen.) Buchheim<sup>163)</sup> hat die Größe solcher zwischenmolekularer Kräfte abzuschätzen versucht (allerdings bei unverändertem Bindungszustand des Moleküls). Nach diesen theoretischen Ansätzen<sup>164)</sup> ist für den Raman-Effekt folgendes zu erwarten:

1. Eine Veränderung von  $\frac{d\alpha}{dx}$  d. h. nach S. 786 die Streuintensität

der Raman-Linien wird sich ändern.

2. Eine Verstimmung<sup>165)</sup> der Schwingungsfrequenz, deren Größe von der Feldstärke  $E$  und der Orientierung des Moleküls im Felde abhängt und die bei regellosem Orientierung vieler Moleküle nur zur Linienverbreiterung und einer Schwerpunktsverschiebung der verbreiterten Raman-Linie führt.

3. Weiterhin ergibt sich, daß die durch Molsymmetrien bedingten Linienverbote und Entartungen durch das Feld zwischen den Dipolmolekülen aufgehoben werden können, was zum Auftreten und Verschwinden von Linien führen kann<sup>166)</sup>.

4. Die beim Wasser wahrscheinlich gemachte Beeinflussung des Bindungszustandes<sup>167)</sup> führt zu gleichen Konsequenzen, wobei auch Intensitätsänderungen<sup>168)</sup> und Linienverbreiterungen zu erwarten sind.

Aus diesen Ausführungen geht also hervor, daß der Raman-Effekt geeignet ist, solche Wechselwirkungen der Zwischenmolekularkräfte aufzuzeigen, und deshalb ist er auch mit Erfolg zur Bestimmung der Molgröße des Wassers (Assoziation) und seines Verhaltens gegen gelöste Stoffe und deren Einwirkung auf das Wasser ebenso eingesetzt worden, wie um die Veränderungen des H<sub>2</sub>O beim Übergang vom einen zum anderen Aggregatzustand näher aufzuzeigen. Die Anzahl der Einzelarbeiten ist hier im Berichtabschnitt so groß, daß der chemisch interessierende Teil nur kurz mitgeteilt werden kann.

Das Raman-Spektrum des Wassers (fl.) liefert eine diffuse, dreiteilige Bande, deren Maximum sich mit steigender Temperatur und bei Elektrolytzusatz nach höheren Frequenzwerten verlagert<sup>169)</sup>.

Dieses Verhalten und dasjenige gegen Elektrolyte und beim Übergang von einem Aggregatzustand zum anderen führt zur Annahme von drei Assoziaten A<sub>1</sub> = (H<sub>2</sub>O), A<sub>2</sub> = (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> = (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, wobei dem ungestörten H<sub>2</sub>O-Spektrum im Dampfzustande die 3 Frequenzen:  $\delta\nu = 1595$ ,  $\nu_1 = 3650$  und  $\nu_2 = 3750 \text{ cm}^{-1}$  zukommen<sup>170)</sup>.

Im flüssigen Zustand ist eine ganze Reihe von neuen Banden mitgeteilt<sup>171)</sup>, die auf zwischenmolekulare Wechselwirkung zurückgeführt werden und mit der Temperatur<sup>172)</sup> rasch verschwinden, die aber Rao u. Koteswaram<sup>173)</sup> bestreiten. Zwischen 90° und 25° wird im allgemeinen neben (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> ein Vorherrschen der Form<sup>174)</sup> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> nachgewiesen, während bei höherer Temperatur und bei Elektrolytzusatz das Gleichgewicht zu kleineren Assoziaten und bei tiefer Temperatur (flüssig u. fest) zu (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> verschoben wird. Mit dem letzteren Befund stimmen auf röntgenographischem Wege erhaltenes Ergebnisse von Bernal u. Fowler<sup>175)</sup> überein, die finden, daß fl.

<sup>162)</sup> L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936], hat die Änderung des Dipolmoments des H<sub>2</sub>O bei der Assoziation infolge Beeinflussung des Bindungszustandes der OH-Bindung auf beinahe 100% geschätzt (von 1,8 auf 3,0 · 10<sup>-18</sup> e. st. E.).

<sup>163)</sup> W. Buchheim, Physik. Z. **86**, 694 [1935]; s. dazu R. Mecke u. O. Vierling, Z. Physik **96**, 559 [1935].

<sup>164)</sup> Ausführlicheres bei Briegleb, I. c. S. 178ff.

<sup>165)</sup> Die im allgemeinen beobachtete Parallelität zwischen Größe des Dipolmoments und Linienverschiebung besteht nach A. Simon u. F. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 688 [1936], nicht immer.

<sup>166)</sup> Imanichi Sunao, Nature, London, **135**, 396 [1936]; G. Briegleb u. W. Lauppe, Z. physik. Chem. Abt. B **28**, 154 [1935], **35**, 42 [1937].

<sup>167)</sup> A. Kastler, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **194**, 858 [1932]. Ausführlich bei Briegleb, I. c. S. 73 u. 176ff. Die der Dipolassoziation überlagerte Änderung des Bindungszustandes der polaren Gruppen des H<sub>2</sub>O ist der Hauptzweck nach ein Dispersionseffekt.

<sup>168)</sup> S. Mizushima, J. Morino u. K. Higasai, Physik. Z. **35**, 905 [1934].

<sup>169)</sup> C. S. S. Rao, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. **151**, 16 [1935].

<sup>170)</sup> P. C. Cross, J. Burnham u. Ph. A. Leighton, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1134 [1937].

<sup>171)</sup> J. H. Hibben, J. chem. Physics **5**, 166 [1937].

<sup>172)</sup> M. Magat, Ann. Physique (11) **6**, 108 [1936], konstruiert ein Modell des H<sub>2</sub>O, auf Grund dessen Struktur Verdampfungswärme und Rotationsenergie im Felde der Nachbarn richtig berechnet werden können.

<sup>173)</sup> I. R. Rao u. P. Koteswaram, J. chem. Physics **5**, 667 [1937]. Sie glauben nur an die Realität der beiden Banden 1659 und 3200 bis 3600 cm<sup>-1</sup>.

<sup>174)</sup> P. C. Cross, J. B. Burnham u. Ph. A. Leighton, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1134 [1937], über Chem. Ztbl. **1938**, I, 18.

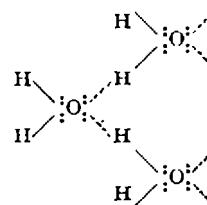
<sup>175)</sup> J. D. Bernal u. R. H. Fowler, J. chem. Physics **1**, 515 [1933]; Trans. Faraday Soc. **29**, 1049 [1933].

Wasser knapp unterhalb des Schmelzpunktes tetraedrische Koordination zeigt, und die Moleküle sich zu tridymitähnlich geordneten Schwärmen zusammenlagern, während für Eis eine dem Tridymit sehr ähnliche Struktur sichergestellt ist. Sehr zahlreich sind die Arbeiten<sup>176)</sup> über den Einfluß von Elektrolyten auf die Struktur des Wassers. Das Schärfwerden (Schmälerwerden) der Wasserbande wird auf Zerfall der höheren komplexen Hydrate und von A<sub>1</sub> in A<sub>1</sub> und A<sub>2</sub>, und die Änderung der Intensitätsverteilung längs der Wasserbande auf hydratisierte Ionen zurückgeführt, wobei die einzelnen Elektrolyte (Nichtelektrolyte wirken ähnlich)<sup>177)</sup> in dem Sinne verschieden wirken, als die selektive<sup>178)</sup> Veränderung des Gleichgewichts



hauptsächlich vom Anion<sup>179)</sup> und die durch die Hydratation verursachte Strukturänderung vom Kation abhängt. Im allgemeinen sind H<sub>2</sub>O und (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> bei Elektrolytzusatz<sup>180)</sup> beständiger als (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. Im H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sind die Banden wesentlich schärfer und schmäler als im Wasser und D<sub>2</sub>O, darüber werden Simon u. Fehér in Kürze berichten. Kristallwasserhaltige Alkali- und Erdalkalinitrate<sup>181)</sup> geben ebenfalls die H<sub>2</sub>O-Bande. Ähnlich liegen die Verhältnisse für das D<sub>2</sub>O, bei dem nach den Intensitäten bei 30° die Form<sup>182)</sup> (D<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> noch mehr vorherrscht als bei Wasser. Auch hier lassen sich den 3 Assoziaten<sup>183)</sup> D<sub>2</sub>O, (D<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> und (D<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> drei Maxima der ineinander übergehenden Teilbanden zuordnen<sup>184)</sup> (2394, 2534 und 2674 cm<sup>-1</sup>), jedoch sind alle Banden schmäler<sup>185)</sup> als beim H<sub>2</sub>O<sup>186)</sup>.

Schließlich haben Cross, Burnham u. Leighton<sup>182)</sup> für die Veränderungen im Spektrum des Wassers beim Übergang Dampf/flüssig/fest unter der Annahme bestimmter räumlicher Konfigurationen der Assoziate die Zusammenhänge quantitativ klären können. Nach diesen Autoren bilden die H-Atome der H<sub>2</sub>O-Moleküle Brücken mit den O-Atomen der Nachbarmoleküle, wie die folgende Formel zeigt:



Eine durch solche zwischenmolekulare Wechselwirkung bedingte Änderung des Bindungszustandes kann je nach der Größe der Deformation der Ladungssymmetrie nur zu geringen Störungen im Raman-Spektrum (Linienverbreiterung oder Frequenzverschiebung usw.) oder im Extremfall durch Bildung von stöchiometrischen Molekülverbindungen zur weitgehenden Umgestaltung des Spektrums führen, d. h. daß in solchen Molekülen alle möglichen Übergänge zwischen verschiedenen Bindungstypen auftreten können. Diese Zwischenzustände zeichnen sich aber meist durch hohe Reaktionsfähigkeit aus, und ihre Kenntnis ist für katalytische Fragen von ebensolcher Bedeutung wie für die Erforschung von Reaktionsmechanismen. In diesen noch weitgehend unberührten Gebieten ist der Raman-Effekt ebenfalls berufen, Aufklärung zu schaffen.

Diese Kopplung durch H-Brücken spielt natürlich auch bei den OH-Gruppen der wasserfreien Sauerstoffsäuren eine Rolle. Für die Klärung des Spektrums der 100%igen H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ist es natürlich

<sup>162)</sup> H. Ulich, diese Ztschr. **49**, 279 [1936]; Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6, II, Leipzig 1933; R. Suhrmann, Z. physik. Chem. Abt. B **23**, 193 [1933]; C. S. S. Rao, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. **151**, 167 [1935]; F. Cennamo, Nuovo Cimento N. F. **14**, 64 [1937], stellt fest, daß Alkalichloride und Calciumchlorid in äquimolekularer Konzentration gleichen Einfluß ausüben; Ph. A. Leighton u. J. Burnham, J. Amer. chem. Soc. **59**, 424 [1937].

<sup>163)</sup> C. S. S. Rao, Philos. Mag. J. Sci. (7) **20**, 310, 587 [1935]; H. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **228**, 61 [1936].

<sup>164)</sup> NaNO<sub>3</sub> verwandelt (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> z. B. in H<sub>2</sub>O, ohne auf (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> einzuwirken, während HCl und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> in (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> bzw. (H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>O und (H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> umwandeln. C. B. Rao, Current Sci. **4**, 649 [1936].

<sup>165)</sup> C. S. Rao, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. **11**, 143 [1937].

<sup>166)</sup> I. R. Rao u. C. S. Rao, Current Sci. **3**, 350 [1935].

<sup>167)</sup> R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. **5**, 175, 447 [1937]; Current Sci. **5**, 421 [1937].

<sup>168)</sup> P. C. Cross, J. Burnham u. Ph. A. Leighton, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1134 [1937].

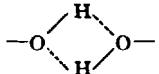
<sup>169)</sup> I. R. Rao u. P. Koteswaram, Nature, London, **141**, 331 [1938].

<sup>170)</sup> R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. **3**, 201 [1936]; **2**, 291 [1935]; hat sowohl an den 3 Hauptbanden des D<sub>2</sub>O wie H<sub>2</sub>O Polarisationsmessungen ausgeführt.

<sup>171)</sup> E. Bauer u. M. Magat, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **201**, 667 [1935].

<sup>172)</sup> Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, Heft 1 [1938].

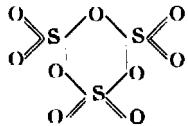
wichtig zu wissen, ob bei solcher Wasserstoffbindung (siehe Formel) die OH-Bande im Spektrum überhaupt noch auftritt.



Nun stellen Badger und Bauer<sup>187)</sup> aber aus Ultrarotmessungen fest, daß im Falle einer „hydrogen bond“ die OH-Bande zwar sehr verbreitert ist, aber doch ein für sie charakteristisches Spektrum liefert und man zwischen einer „Wasserstoffbindung“ und „Hydroxylbindung“<sup>188)</sup> unterscheiden kann. Die für die Hydroxylbindung charakteristischen schmalen Banden treten nur bei freien, nicht an H-Bindungen beteiligten Gruppen auf.  $\text{CH}_3\text{COOH}$  bildet im flüss. Zustand Doppelmoleküle durch Chelatbindung zwischen den CO- und OH-Gruppen. Im Dampfzustand liegen sowohl Mono- wie Di-Moleküle vor. Die obigen Autoren bestimmen nun aus dem Intensitätsverhältnis von schmalen und breiter Bande bei verschiedenen Temperaturen und Drucken die Gleichgewichtskonstante für die einfachen und Doppelmoleküle  $K_p = \frac{P_{\text{mono}}}{P_{\text{di}}}$  und finden gute

Übereinstimmung mit den von MacDougall aus Dichtemessungen abgeleiteten Werten. Venkateswaran<sup>189)</sup> stellt fest, daß die Frequenz der OH-Bande in Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{JO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ ) um so tiefer liegt und um so schwächer ist, je stärker die Säure. Eine wesentlichere Rolle spielt die „Wasserstoffbindung“ in der organischen Chemie bei den Alkoholen und Fettsäuren, worauf nur verwiesen sei<sup>190)</sup>.

Von Gerding und Mitarbeitern<sup>191)</sup> wurde die Polymerisation des  $\text{SO}_3$  gut durchuntersucht. Temperatur und Verdünnungsabhängigkeit der Intensitäten sprachen für  $(\text{SO}_3)_1$  und  $(\text{SO}_3)_3$ , die im fl. Zustand miteinander im Gleichgewicht stehen.  $(\text{SO}_3)_1$  ist eben und  $(\text{SO}_3)_3$  hat ringsförmige Struktur.



Bei der eisartigen  $\gamma$ -Form bilden  $(\text{SO}_3)_1$  und  $(\text{SO}_3)_3$  Mischkristalle, während die asbestartige  $\beta$ -Form kettenförmig aufgebaut ist.

### b) Wechselwirkung zwischen nicht gleichartigen Molekülen.

Ein breiten Raum nehmen in der Literatur<sup>192)</sup> die Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Molekülarten ein. Die Kenntnis dieser Wechselwirkung z. B. zwischen Lösungsmittel und Gelöstem ist natürlich für die Aufklärung der verschiedenen Reaktionskinetik und -richtung ein und desselben reaktionsfähigen Systems A + B in verschiedenen Lösungsmitteln für Synthese (Lösungsvorgänge) wie auch Katalyse von größter Bedeutung. Auch hier sind alle Übergänge in der gegenseitigen Beeinflussung beobachtet. Methyl- und Äthyläther liefern mit  $\text{HCl}$  ( $\text{HBr}$ )  $\text{AlCl}_3$  und  $\text{SnCl}_4$  nicht additive Spektren, sondern Molekülverbindungen mit 4wertigem O, wobei ein

<sup>187)</sup> R. M. Badger u. S. H. Bauer, J. chem. Physics 5, 369, 605 [1937].

<sup>188)</sup> J. Errera u. P. Mollet, Nature, London, 188, 882 [1936].

<sup>189)</sup> C. S. Venkateswaran, ebenda 140, 151 [1937].

<sup>190)</sup> Siehe K. W. F. Kohlrausch, Ergänzungsbd., I. c., S. 117ff., und G. Briegleb, I. c., S. 71, 79, 146. Dort auch die näheren Vorstellungen über die H-Bindung als eines ständigen Wechsels des H-Kerns nach Art eines Austauschresonanzeffektes, wodurch die Schwierigkeit des 2wertigen H umgangen wird.

<sup>191)</sup> H. Gerding, W. J. Nijveld u. G. J. Muller, Z. physik. Chem. Abt. B 35, 193 [1937]; Nature, London, 187, 1033 [1936]; H. Gerding u. N. F. Moerman, Z. physik. Chem. Abt. B 35, 216 [1937]; Nature, London, 187, 1033 [1936]; H. Gerding u. W. J. Nijveld, ebenda 187, 1070 [1936]; Recueil Trav. chim. Pays-Bas 56, 968 [1937]; A. Smits, N. F. Moerman u. J. C. Pathuis, Z. physik. Chem. Abt. B 35, 60 [1937]; H. E. Armstrong, Nature, London, 188, 26 [1936].

<sup>192)</sup> J. Goubeau, Z. physik. Chem. Abt. B 36, 45 [1937]; K. W. F. Kohlrausch u. L. Kahovec, ebenda 37, 421 [1937]; M. W. Wolkenstein, Fortschr. phys. Wiss. 18, 153 [1937]; E. M. Coon u. E. R. Laird, Physic. Rev. (2) 47, 889 [1935]; Th. Kopcowicz, J. Physique Radium (7) 8, 6 [1937].

Gleichgewicht zwischen den als Oxonium- und Oxan-verbindungen bezeichneten Formen I und II bestehen



kann<sup>193)</sup>. Diese Feststellung ist für die katalytische Wirkung z. B. des  $\text{AlCl}_3$  von Bedeutung. Die Veränderungen in den Spektren werden auf Symmetriedeformation oder Behinderung der freien Drehbarkeit zurückgeführt.

Von Simon und Fehér<sup>194)</sup> liegen Messungen an Dioxan in 10 Lösungsmitteln vor. Sie führen die beobachtete Linienverschiebung auf elektrostatische Beeinflussung zurück, weil dipolfreie Stoffe ohne Einfluß sind. Weniger als Größe sind Art und Lage des Dipols maßgeblich. So rufen z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  eine stärkere Verzerrung ( $\epsilon = \text{Dipolmoment} = 2 \cdot 10^{10}$ ) hervor als Acetonitril mit  $\epsilon = 4,2 \cdot 10^8$ . Es scheint der ähnliche Valenzwinkel des Sauerstoffs der  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -Gruppe und im  $\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O}_2)$  eine große Näherung der beiden H-Atome an den Sauerstoff des Dioxans zu ermöglichen, so daß letzterer gewissermaßen eingehüllt und dann verzerrt wird. Diese Ergebnisse sind an Thioxan und Dithian- $\text{H}_2\text{S}$ -Gemischen bestätigt worden<sup>195)</sup>. Besonders eingehend untersucht ist die Wechselwirkung der Halogenide der V. Gruppe<sup>196)</sup> des Periodischen Systems mit Alkoholen, Benzol,  $\text{CCl}_4$ , Äther, wobei festgestellt wird, daß sowohl die geometrische als auch Ladungssymmetrie der Halogenide verändert werden. Nach Wolkenstein<sup>197)</sup> besteht zwischen dem in Lösung (Diverses Flüssigkeit  $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_3$  und  $3\text{NH}_4\text{SCN} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ ) und im Komplex ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ ) befindlichen  $\text{NH}_3$  gegenüber dem gasförmigen ein großer Unterschied im Spektrum, der von einer starken Wechselwirkung zwischen  $\text{NO}_3^-$ -Ion und Lösungsmittel herrühren soll. W. West und P. Arthur<sup>198)</sup> untersuchen  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  in verschiedenen nicht ionisierenden Lösungsmitteln verschiedenen Dipolmoments und stellen eine Beziehung zwischen den relativen Frequenzverschiebungen und dem Dipolmoment  $\epsilon$  des Lösungsmittels fest.  $\Delta\nu/\nu$  wächst mit steigendem  $\epsilon$  bis 0,03. Sie folgern, daß außer  $\epsilon$  noch andere Faktoren für die zwischenmolekulare Wechselwirkung maßgeblich sein müssen. In Übereinstimmung mit einem von O. Burkard<sup>199)</sup> mitgeteilten Erfahrungssatz, daß die Frequenzen polarer Bindungen zunehmen, wenn die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle durch Vergrößerung der molekularen Abstände verringert wird, liegen alle Frequenzen von  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NH}_3$  im Gaszustande höher als in Lösung. Häufig führt diese Wechselwirkung auch zur Bildung von Mischmolekülen<sup>200)</sup>. So fand Trumpy bei Mischungen von  $\text{SnCl}_4$  und  $\text{SnBr}_4$ , wie auch  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PBr}_3$ , neue Frequenzen, die er im letzten Fall einem Molekül  $\text{PBrCl}_3$  zuschrieb, welches Burkard dadurch bestätigte, daß er das Intensitätsmaximum der  $\text{PBrCl}_3$ -Frequenz in 10 Mischungen von  $\text{PCl}_3$  und  $\text{PBr}_3$  bei einem Verhältnis 6 $\text{PCl}_3$ ,

<sup>188)</sup> G. Briegleb u. W. Lauppe, Z. physik. Chem. Abt. B 35, 42, 260 [1937]; Nature, London, 140, 236 [1937].

<sup>189)</sup> A. Simon u. F. Fehér, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 42, 688 [1936].

<sup>190)</sup> R. Meier, Dipl.-Arb. Dresden 1937, unveröffentlicht.

<sup>191)</sup> D. M. Yost u. Th. F. Anderson, J. chem. Physica 3, 754 [1935]; 4, 325 [1936]; W. Finkelstein u. P. Kurnossova, Acta physicochim. U.R.S.S. 4, 123 [1936]; J. physic. Chem. 6, 1232 [1935]; Chem. Ztrbl. 1937, I, 4593; A. Brodki u. M. A. Sack, J. physik. Chem. 6, 1059 [1935]; 8, 449 [1935]; M. Aschkinasi, P. Kurnossova u. W. Finkelstein, Acta physicochim. U. R. S. S. 4, 317 [1936]; J. physic. Chem. 7, 438 [1936]; A. E. Sack u. A. E. Brodki, Acta physicochim. 2, 215 [1935]; O. Redlich, T. Kurz u. W. Stricks, Mh. Chem. 71, 1 [1937].

<sup>192)</sup> M. W. Wolkenstein, Acta physicochim. U. R. S. S. 4, 357 [1936]; 5, 627 [1937]; siehe dazu auch G. Costeau, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202, 1432 [1936].

Im folgenden ist die Literatur über N—N-Verbindungen zusammengestellt. B. Ormont, Acta physicochim. U. R. S. S. 6, 115 [1937], untersucht die Bedeutung der Z-Elektronen bei der Bildung innermolekularer Bindungen im fl.  $\text{NH}_3$  für den Komplexzustand. W. Hanle u. F. Heidenreich, Physik. Z. 88, 851 [1937]; Z. techn. Physik 16, 457 [1937]; P. Daure, A. Kastler u. H. Berry, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202, 569 [1936]; A. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A 5, 76, 87, 200 [1937].

Für 5wertigen N liegen die NH-Frequenzen niedriger. A. C. Menzies u. H. R. Mills, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. 148, 407 [1935]; G. Glockner u. T. T. Wall, J. physic. Chem. 41, 143 [1937]; W. Engler u. K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. Abt. B. 34, 214 [1936]; F. T. Holmes, J. chem. Physics 4, 88 [1936]; L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. Abt. B. 38, 96 [1937]; R. Ananthakrishnan, Nature, London, 188, 803, 1036 [1936]; Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 5, 175 [1937].

<sup>193)</sup> W. West u. P. Arthur, J. chem. Physics 5, 10 [1937].

<sup>194)</sup> O. Burkard, Z. physik. Chem. Abt. B. 30, 298 [1935].

<sup>195)</sup> B. Trumpy, Z. Physik 66, 790 [1930]; 68, 675 [1931]; Kong. Norske Vidensk. Selsk. Forhandl. 4, 102 [1931]; O. Burkard, I. c.

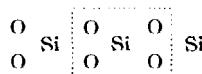
zu  $3\text{PBr}_3$  fand. Beweisend für die Existenz dieser Mischmoleküle ist weiterhin die Tatsache, daß mit abnehmender Eigenkonzentration die Valenzfrequenzen von  $\text{PCl}_3$  nach kleineren und die von  $\text{PBr}_3$  (kleineres Dipolmoment als  $\text{PCl}_3$ ) nach größeren Werten verschoben sind, während nach dem Erfahrungssatz das Umgekehrte zu erwarten wäre.

Zum Abschluß dieses Kapitels über Wechselwirkungen sei noch kurz das Problem der Mischsäure gestreift. *Pai* und ebenso *Chédin*<sup>201)</sup> hatten festgestellt, daß  $\text{r-H}_2\text{SO}_4$  (mit 21, 49, 71 und 80 %  $\text{SO}_3$ ) bei niederen  $\text{SO}_3$ -Konzentrationen alle  $\text{SO}_3$ -Moleküle zu  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  bindet, wobei die  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Linien korrespondierend schwächer werden. Bei höheren Konzentrationen weist das Spektrum das Vorhandensein von  $\text{SO}_3$  und dem dimeren  $\text{S}_2\text{O}_6$  aus, und selbst bei 80 %  $\text{SO}_3$  sind noch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Moleküle nachweisbar<sup>202)</sup>. *J. Chédin*<sup>203)</sup> hat nun Mischsäuren vielfach auch bezüglich der Polarisation untersucht. Er findet in der wasserfreien  $\text{HNO}_3$  drei Linien (1050, 1100 und 1400  $\text{cm}^{-1}$ ), die dem  $\text{N}_2\text{O}_5$  zugehören, und zeigt, daß wasserfreie  $\text{HNO}_3$  schon z. T. anhydriert ist. Diese Linien weist auch das kristallisierte  $\text{N}_2\text{O}_5$  auf, während  $\text{N}_2\text{O}_5$  in Lösung von  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$  drei Linien 860, 1240 und 1335  $\text{cm}^{-1}$  auftreten. Nach kryoskopischen Messungen ist  $\text{N}_2\text{O}_5$  (in  $\text{POCl}_3$ ) gelöst und im Gaszustande monomolekular. Hieraus wird im Verein mit der Veränderung des Raman-Spektrums beim Übergang fest-Lösung gefolgert, daß  $\text{N}_2\text{O}_5$  in einer mono- und dimeren Form existiert. In Gemischen von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liegt  $\text{HNO}_3$  (bis zu 15 Teilen im Gemisch) ganz als Anhydrid (dimer) vor, und erst bei größerem  $\text{HNO}_3$ -Zusatz treten  $\text{NO}_2\text{OH}$ -Moleküle auf<sup>204)</sup>. An Hand von Polarisations- und Intensitätsmessungen wird dann der Gehalt an  $\text{N}_2\text{O}_5$  in Systemen  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  quantitativ für die einzelnen Konzentrationen festgestellt und graphisch dargestellt. Weiterhin kann der Verfasser aus den Spektren von  $\text{HNO}_3$  besonders mit Oleum auf die Existenz einer Verbindung  $\text{N}_2\text{O}_5 \cdot (\text{SO}_3)_x$  schließen. Die Polarisationsmessungen an den zur Diskussion wichtigen Linien bestätigen die dargestellte Auffassung.

## 5. Der Glaszustand.

Da der Raman-Effekt auch bei amorphen Stoffen im festen Zustande Aufschluß über die Konstitution gibt, ist er vielfach zur Aufklärung der Struktur des Quarzes und Glases herangezogen worden.

Schon früher hatten *Weiler*<sup>205)</sup> und andere durch vergleichende Untersuchungen an Orthokieselsäureestern und hochmolekularem Quarz festgestellt, daß in beiden die Eigenschwingungen der  $\text{SiO}_4$ -Gruppe lokalisiert werden können, d. h. also eine hauptvalenzmäßige Verknüpfung über gemeinsame O-Atome erfolgt:



Die diffuse Struktur der entsprechenden Linien im Glas spricht nach *Weiler* für einen uneinheitlichen Bindungs- und Polymerisationszustand in diesen Stoffen. *Th. G. Kujumzelis*<sup>206)</sup> findet bei Schottischen Fabrikaten für jede Glassorte ein individuelles Spektrum und einen an die Primärline anschließenden „Flügel“ mit je nach der Glassorte wechselnder Struktur, wobei ein einfacher Zusammenhang mit dem Spektrum des kristallisierten Quarzes nicht besteht. Er deutet die Spektren dahin, daß die Gläser vorwiegend aus Sauerstoffionen be-

<sup>201)</sup> N. G. Pai, Philos. Mag. J. Sci. [7] **20**, 616 [1935]; J. Chédin, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **201**, 724 [1935], hat bis 68%  $\text{SO}_3$  untersucht und neben  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  die Linien des flüssigen  $\text{SO}_3$  festgestellt.

<sup>202)</sup> C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. **4**, 174 [1936], hat Polarisationsmessungen an  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HJO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  angestellt und daraus die geometrischen Konfigurationen sowohl der  $\text{HNO}_3$  wie der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  abgeleitet.  $\text{HNO}_3$  hat Pyramidenform und geht beim Verdünnen in ebene Ionen über, während  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stets Tetraederform behält, analog  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ . Bei der selenigen Säure zeigt die Polarisation der Linie 862  $\text{cm}^{-1}$ , daß das  $\text{HSeO}_3$  geringere Symmetrie besitzt als  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ .

<sup>203)</sup> J. Chédin, Ann. Chim. [11] **8**, 243 [1937]; C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **200**, 1937 [1935]; **201**, 552, 724 [1935]; **202**, 220, 1067 [1936]; **203**, 722, 1509 [1936].

<sup>204)</sup> In Lösungen von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{POCl}_3$  beobachtet Verfasser Nitritfrequenzen, woraus er schließt, daß  $\text{N}_2\text{O}_5$  in organischen Lösungsmitteln z. T.  $\text{NO}_2$ -Gruppen enthalten soll.

<sup>205)</sup> J. Weiler, Z. Physik **80**, 617 [1933]; Helv. chim. Acta **16**, 115 [1933]; Cl. Schaefer, F. Matossi u. K. Wirtz, Z. Physik **89**, 210 [1934]; H. Nisi, Proc. phys.-math. Soc. Japan **14**, 214 [1932].

<sup>206)</sup> Th. G. Kujumzelis, Z. Physik **97**, 561 [1935]; **100**, 221 [1936].

stehen, die miteinander und mit den glasbildenden Elementen (B, Si) mehr koordinativ als chemisch verbunden sind. Die inneren Schwingungen der  $\text{SiO}_4$ -Gruppe können zwar ebenso wie ihre Beeinflussung durch Zahl und Art der teilnehmenden Atome nachgewiesen werden, jedoch ist die Zahl der zu einander kristallartig geordneten  $\text{SiO}_4$ -Gruppen im Glase so klein, daß sie keine scharfen Röntgenreflexe liefern, weil es nicht zur periodischen Wiederholung von  $\text{SiO}_4$ -Netzebenenpakettchen kommt. *Langenberg*<sup>207)</sup> zeigt, daß nur die leichtesten als Glasbildner auftretenden Oxyde ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) Schwingungsspektren liefern, wobei Bor sich nicht in tetraedrische Valenzgerüste ( $\text{SiO}_4$ ) einbauen läßt. Die nach dem Raman-Spektrum im Glase vorhandene  $\text{SiO}_4$ -Gruppe wird durch Ultrarotmessungen von *Matossi*<sup>208)</sup> bestätigt. Jedoch deutet *Matossi* die Verschiebung der kurzweligen Bande ( $9 \mu$ ) mit steigendem Pb- und Ba-Gehalt der Gläser durch den Grad der gegenseitigen Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder. Er<sup>209)</sup> findet bei  $12,5 \mu$  eine Ringbande, die er als charakteristisch für eine Verknüpfung von 4–6  $\text{SiO}_4$ -Gruppen zum Ring ansieht und die sowohl im Glas, Quarzglas als auch im kristallisierten Quarz auftritt und die Kristallithypothese des Glaszustandes stützt, wie auch eine Reihe von Polarisations- und Intensitätsmessungen an Raman-Spektren mit dieser Hypothese am besten in Einklang steht<sup>210)</sup>. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen *Vuks* und *Groß*<sup>211)</sup> für  $\text{B}_2\text{O}_3$  bei Untersuchungen über den Zusammenhang der Verbreiterung der Raman-Linien mit dem amorphen Zustand. Zum Unterschied von Meta- und Pyro-Phosphorsäureschmelzen, die verwascene Spektren zeigen, sind die von  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Schmelzen scharf, was mit einer strukturellen Ordnung erklärt wird. Da die  $\text{SiO}_4$ -Gruppen für die Struktur der Gläser maßgeblich sind, geben Silicate und Gläser analoge Spektren.

Man sieht, daß der Raman-Effekt mit Erfolg zur Untersuchung amorpher, fester Substanzen herangezogen wird und zur Aufklärung des Glaszustandes wichtige Beiträge zu liefern vermag.

## 6. Komplexchemie.

Wie früher ausgeführt, ist für die Stärke einer Raman-Linie die Polarisierbarkeit des Atoms mit geänderter Kerndistanz maßgeblich, d. h. je polarer eine Bindung, um so schwächer ist die entsprechende Raman-Linie. Im Grenzfall, der nicht deformierten, rein elektrostatischen Bindung (Ionenbindung) (S. 786) tritt keine Linie mehr auf, ihre Intensität ist Null. Die Richtigkeit dieser Anschaugung ist durch die Untersuchung an verschiedensten Elektrolyten sichergestellt<sup>212)</sup>. So zeigen  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  usw. (fest und in Lösung) keine Raman-Linien, während Zink- und Cadmium-Halogenide<sup>213)</sup> z. B. auch in Lösung Raman-Linien liefern, die auf Zusatz von Halogenatrium erheblich verstärkt werden (Dissoziationsrückgang)<sup>214)</sup>, so daß der Raman-Effekt hier zur Untersuchung des Dissoziationsgleichgewichts dient. Wir sehen aus diesen Ausführungen aber auch, daß man mit Hilfe des Raman-Effekts den mehr oder minder polaren Charakter einer Bindung, ob sie dem Ionen-, dem kovalenten oder irgendeinem Übergangstypus entspricht, feststellen kann, was besonders in der Komplexchemie zu wertvollen Ergebnissen führte<sup>215)</sup>. Bei den Komplexen<sup>216)</sup> haben die großen Stabilitätsunterschiede zwischen z. B.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  oder  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_4$  und  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  zur Unterscheidung von normalen und Durchdringungskomplexen geführt (W. Biltz). Während im

<sup>207)</sup> R. Langenberg, Ann. Physik (5) **28**, 104 [1937].

<sup>208)</sup> F. Matossi u. H. Bluschke, Z. Physik **108**, 295 [1938]; s. dagegen C. J. Philipp, Physic. Rev. (2) **47**, 792 [1935], der annimmt, daß die  $\text{SiO}_4$ -Gruppe im Glas bis zu einem gewissen Grade unabhängig von den anderen Gruppen schwingen kann.

<sup>209)</sup> F. Matossi, diese Ztschr. **51**, 216 [1938].

<sup>210)</sup> F. Matossi, Z. Physik **96**, 698 [1935]; Ch. Bouhet, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. **204**, 1661 [1937]; J. Cabannes u. Ch. Bouhet, ebenda **205**, 768 [1937]; L. S. Ornstein u. J. J. Went, Physica **2**, 503 [1935]; S. K. Chakrabarti u. P. B. Ganguli, J. Indian chem. Soc. **14**, 275 [1937].

<sup>211)</sup> M. F. Vuks u. J. F. Groß, C. R. Acad. Sci., U. R. S. S. Ser. A. [russ.: Doklady Akademii Nauk S. S. R. Sser. A.] **1**, 214 [1935]; H. J. Avramenko, J. physic. Chem. **7**, 339 [1936].

<sup>212)</sup> H. J. Bornstein, R. G. Romans, O. H. Howden u. W. H. Martin, Trans. Roy. Soc. Canada Sect. III (3) **30**, 49 [1936]; P. Krishnamurti, Indian J. Physics **5**, 113 [1930].

<sup>213)</sup> C. S. Venkateswaran, Proc. Indian Acad. Sci. Ser. A. **1**, 850 [1935].

<sup>214)</sup> J. H. Hibben, Physic. Rev. (2) **51**, 593 [1937].

<sup>215)</sup> J. Damaschun, Z. physik. Chem. Abt. B. **16**, 81 [1932].

<sup>216)</sup> B. Ormont, Acta physicochim. U. R. S. S. **6**, 115 [1937].

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  die komplexen Liganden durch Coulombische Ionen-Dipol-Anziehungskräfte an das Kation gebunden sind, beruht die Bindung bei den Luteosalzen und Ferrocyaniden auf der Beteiligung von den  $\text{Co}^{+++}$ - bzw.  $\text{Fe}^{++}$ - und den  $\text{NH}_3$ - bzw.  $\text{CN}^-$ -Gruppen gemeinsamen Elektronen (kovalente Bindung<sup>217)</sup>. So findet man bei normalen Komplexen, z. B.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ , keine Raman-Linien<sup>218)</sup>, die den Schwingungen von Bindungen zwischen dem Zentralatom und dem Liganden zuzuordnen sind, während solche beim Luteosalz und Ferrocyanid beobachtet werden. Hier wird der Raman-Effekt als Indicator der Bindungsart zwischen normalen und Durchdringungskomplexen häufig auch in solchen Fällen zu unterscheiden gestatten, wo die magnetische Methode versagt<sup>219)</sup>. Selbstverständlich wird sich im Raman-Spektrum auch die räumliche Anordnung (S. 784) kovalent gebundener Liganden widerspiegeln und so mit seiner Hilfe zwischen cis- und trans-Form<sup>220)</sup> ebenso wie zwischen ebener oder räumlicher Konfiguration der Moleküle zu unterscheiden sein.

Mathieu<sup>221)</sup> hat z. B. die Komplexe  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  und  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  untersucht. Er findet für den ersten ebene, für den zweiten oktaedrische Struktur mit den Symmetrien  $D_{4h}$  bzw.  $O_h$ . Interessant sind Beobachtungen von Freymann<sup>222)</sup> an einer großen Anzahl einfacher Amine und komplexer Ammoniakate und Ammonsalze. Eine der  $\text{NH}_3$ -Gruppe zuzuordnende Bande bei  $1,04 \mu$  tritt in  $\text{NH}_3$  und allen Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen auf, fehlt jedoch in den Verbindungen, in denen der Stickstoff Viererkoordination besitzt, so auch in den Ammoniakaten, z. B.  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  oder  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{py}]\text{Cl}_2$  und cis- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{py}_2]\text{Cl}_2$ <sup>223)</sup>. Beim Auflösen von  $\text{TiCl}_4$  in HCl verschwinden die Linien des  $\text{TiCl}_4$ , und die relative Lage der neu auftretenden Linien sind analog denjenigen von  $\text{SnCl}_4$  zu  $\text{H}_2[\text{SnCl}_4]$ , wodurch die Verbindung  $\text{H}_2[\text{TiCl}_4]$ <sup>224)</sup> sichergestellt ist. Bei Untersuchungen an  $\text{K}_2[\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  und  $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  kann Gupta<sup>225)</sup> aus den beiden Spektren sowohl eine größere Stabilität des Al-Komplexes herleiten als auch die Schwingungsart des  $\text{C}_2\text{O}_4$ -Ions charakterisieren, wobei er für die Berechnungen die Schwingungen des Äthylenmoleküls zugrunde legt. Die diesbezüglichen Änderungen in den Spektren der beiden komplexen Salze werden auf die verschiedene Koordination und einen Strukturwechsel der  $\text{C}_2\text{O}_4$ -Gruppe zurückgeführt. Aus der Anwesenheit von zwei Linien in den Komplexen gegenüber nur einer entsprechenden in den Estern wird geschlossen, daß die beiden Carbonylbindungen verschiedenen Energieinhalt aufweisen und deshalb zwei Isomere existieren müssen, so daß hier der Raman-Effekt vielseitige Probleme der Komplexchemie klärt. M. Theodoreesco<sup>226)</sup> und J. Gupta zeigten, wie man den Raman-Effekt zur Untersuchung der Veränderungen von komplexen Salzen beim Lösen verwenden kann. Während im festen Zustand beständige komplexe Borotartrate beim Auflösen zerfallen, sind komplexe Natriumwolframat tartrate<sup>227)</sup> und entsprechende Molybdäntartrate<sup>228)</sup> beständig. Von den Molybdaten und Wolframaten, für die man tetraedrische Struktur ihrer Anionen erwarten sollte, findet Gupta<sup>229)</sup> in Lösung nur 3 Linien, deren Frequenzen die für oktaedrische Konfiguration geltende Beziehung

<sup>217)</sup> Über die nähere Aufteilung der Kräfte in Richt-Induktions- und Dispersionseffekt siehe G. Briegleb, S. 36.

<sup>218)</sup> Von den N—H-Frequenzen ist abgesehen. J. Damaschun, I. c.

<sup>219)</sup> A. Simon, H. Morgenstern u. W. H. Albrecht, Z. anorg. allg. Chem. 225, 230 [1937]; D. C. Charkrabarti, Sci. and Cult. 1, 158 [1935]; D. M. Bose, Indian J. Physics Proc. Indian Ass. Cultivat. Sci. 9, 277 [1935].

<sup>220)</sup> P. Spacu, Bull. Soc. chim. France (5) 4, 364 [1937].

<sup>221)</sup> J. P. Mathieu, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 204, 682 [1937]; J. Physique Radium (7) 8, 169 [1937].

<sup>222)</sup> M. Freymann, R. Freymann u. P. Rumpf, ebenda (7) 7, 36 [1936].

<sup>223)</sup> M. Freymann u. J. P. Mathieu, Bull. Soc. chim. France [5] 4, 1297 [1937]; J. Physique Radium 7, 476 [1936]; 7, 506 [1936]. Bei den eine CO-Gruppe enthaltenden Verbindungen wird das Auslöschen der N—H-Linie einer Chelatwirkung zwischen dem O dieser Gruppe und dem H des Imidradikals zugeschrieben. Siehe dazu aber: R. Ananthakrishnan, Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A. 5, 76, 87, 200 [1937]; M. W. Wolkenstein, Acta physicochim. U. R. S. S. 7, 315 [1937].

<sup>224)</sup> M. E. P. Rumpf, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202, 950 [1936].

<sup>225)</sup> J. Gupta, Indian J. Physics 10, 465 [1936].

<sup>226)</sup> M. Théodoresco, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 202, 1676 [1936].

<sup>227)</sup> M. Théodoresco, ebenda 203, 668 [1936].

<sup>228)</sup> M. Théodoresco, ebenda 204, 1649 [1937].

<sup>229)</sup> J. Gupta, Nature, London, 140, 685 [1937].

mit erstaunlicher Genauigkeit erfüllen. Gupta schließt daraus auf Bildung von Dihydraten, wodurch dann die Sechsver koordination (oktaedrische Anordnung) verständlich wird. Die bei diesen Salzen mit fallendem pH auftretenden stufenweisen Aggregationen zu Polywolframat und -molybdaten zeigt das Raman-Spektrum (Frequenzerhöhung der Schwingungen der Untergruppen)<sup>230)</sup> auf, sodaß man mit Hilfe des Raman-Effekts auch einzelne Aggregationsstufen voneinander unterscheiden kann.

## 7. Analytische Chemie.

Da sich die analytischen Anwendungen<sup>231)</sup> des Raman-Effekts fast ausschließlich auf organische Substanzen (Nachweis qualitativ und quantitativ von Isomeren, Mischmolekülen, Gemischen von Kohlenwasserstoffen [ketten- und ringförmigen] usw.) beziehen, seien sie hier nur kurz gestreift. Ganz allgemein wichtig ist, daß die Analyse ohne Substanzerstörung oder Veränderung durchführbar ist, und ebenso, daß der Raman-Effekt auch die Möglichkeit der Überprüfung des Auftretens von Zwischenprodukten bei Synthesen oder von miteinander im Gleichgewicht stehenden Komponenten gibt. Er gestattet häufig zumindest noch qualitative Aussagen, wo bei fällungsanalytischen Eingriffen durch Umwandlung der einen in die andere Komponente kein Aufschluß mehr zu erhalten ist. Das Beispiel der Phosphorsäure möge das beleuchten.

30%  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ <sup>232)</sup> sind neben 70%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  weder mit  $\text{AgNO}_3$  noch mit Zn- oder Cd-Salz und anschließender Behandlung mit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  nachzuweisen, weil sich die pyro-Säure bei der Fällung scheinbar in ortho-Säure umlagert. Mit Hilfe des Raman-Effekts gelingt es aber unschwer, 15%  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  neben 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nachzuweisen. Im allgemeinen liegt die untere Grenze der Nachweisbarkeit durch den Raman-Effekt aber wesentlich günstiger<sup>233)</sup>. Die quantitativen analytischen Auswertungen beruhen meist auf Intensitätsmessungen, gelegentlich aber auch auf Vergleich homologer Linienpaare (R. Sips).

## Schlussbemerkungen.

Wenn im vorstehenden die meisten Probleme auch nur schlaglichtartig beleuchtet werden konnten, so zeigen sie doch die große Mannigfaltigkeit der Anwendung des Raman-Effekts für Probleme der theoretischen wie angewandten Chemie.

Die Beantwortung von Fragen nach der Struktur und Konstitution der Moleküle (z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$  S. 792 ff., Sauerstoffsäuren S. 789 ff., SeCN S. 810) ist mit Hilfe des Raman-Effekts ebenso möglich, wie das Studium von Reaktionsabläufen mit der Erfassung von Zwischenzuständen (z. B. Umwandlungen des  $\text{S}_8$  S. 809). Da die Raman-Linien substanzcharakteristisch sind, so führt die Aufnahme der Schwingungsspektren ebenso rasch zur Erkennung gewisser Gruppen und Bindungen wie NH, OH, SH, O—O, O=O, C≡N usw. (S. 788) wie zur Aufdeckung und Entdeckung neuer Substanzen, wie etwa der  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  im Oleum (S. 813). Weiterhin gestattet der Raman-Effekt durch das Auftreten neuer Linien in Gemischen, z. B. von  $\text{PBr}_3$  und  $\text{PCl}_3$ , die Bildung von intermediären Verbindungen wie  $\text{PBrCl}_2$  und anderen zu erkennen (S. 812). Durch das Schwingungsspektrum werden aber auch indirekt die Ionen sichtbar. Man erkennt die stufenweise elektrolytische Dissoziation (z.B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KHSO}_4$ , S. 790), die verschiedene Struktur und Symmetrie der Disso-

<sup>230)</sup> J. Damaschun, I. c., S. 100.

<sup>231)</sup> J. Goubeau, Z. analyt. Chem. 105, 107, 161, 199 [1936]; R. Lepsieau, M. Bourquel u. R. L. Wakeman, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 118, 238, 1087 [1931]; J. Goubeau, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1140 [1932]; Z. physik. Chem. Abt. A. 86, 45 [1937]; W. Hanke u. F. Heidenreich, Physik. Z. 37, 594 [1936]; L. M. Labaume, Rev. Marques Parfum. Savonn. 14, 145 [1936]; R. Sips, Congr. Chim. ind. Bruxelles [I] 15, 525 [1935]; A. Andant, Quatorze Congr. Chim. ind. Paris 1934, 525; L. Piau, Chim. et Ind. 34, 507 [1935]; G. Dupont u. Dulon, Bull. Soc. chim. France 2, 2156 [1935]; Wright u. Lee, Nature, London, 189, 551 [1937]; A. Simon, Chemiker-Ztg. 62, 73 [1938].

<sup>232)</sup> A. Simon u. G. Schulze, unveröffentlicht. Wir haben inzwischen die rein analytische Methode so verfeinert, daß wir 0,1% pyro-Phosphorsäure in wasserfreier ortho-Säure nachweisen können. <sup>233)</sup> J. Weiler, Verh. dtsch. physik. Ges. 18, 5 [1932], wies noch 0,4% Styrol in Äthylenbenzol nach und L. Birkenbach u. J. Goubeau noch 1% m-Xylool im Gemisch von o- und p-Xylool. Wir weisen Spuren von Thiophen im Benzol in wenigen Minuten nach.

ziationsprodukte (z. B.  $H_2SeO_3$ , S. 810) ebenso, wie aus den Intensitäten quantitative Angaben über die Lage des Dissociationsgleichgewichtes abgeleitet werden können (S. 790). Auch die thermische Dissoziation war z. B. bei der Essigsäure qualitativ und quantitativ zu studieren. Umgekehrt offenbarte uns das *Raman*-Spektrum aber auch die Assoziation (z. B. beim  $H_2O$ ,  $S_2O_6$ , S. 811, 812) oder die Aggregation und ihre stufenweise Erkennung bei den Polysäuren (S. 814). Sehr wichtig ist die Tatsache, daß der *Raman*-Effekt Aussagen über die Polarität der Bindung erlaubt (S. 786 u. 811). Wenn das Auftreten der OH-Schwingung in der wasserfreien  $HClO_4$  (S. 792) z. B. die homöopolare Bindung des H beweist, so verspricht das Schwingungsspektrum mit der Entwicklung der Aufnahmetechnik für den festen Zustand auch für die intermetallische Bindung manche Aufklärung. Bei den Komplexen ist die Unterscheidung von Durchdringungs- und normalen Komplexen möglich (S. 813) und bei den halogenierten H-Verbindungen der Elemente der 4. Gruppe (S. 809) zeigt der *Raman*-Effekt, daß im  $CHCl_3$  und  $SiHCl_3$  der H homöopolar und im  $SnHCl_3$  und  $GeHCl_3$  imogen gebunden ist. Wesentlich ist, daß der *Raman*-Effekt auch auf amorphe, feste Systeme anspricht, und das Kapitel II 5 zeigt uns, wie erfolgreich er zur Aufklärung des glasigen Zustandes eingesetzt werden kann. Aber auch die bisher weitgehend unbekannte Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem wird mit dem *Raman*-Effekt, und zwar quantitativ, zugänglich (S. 812), so daß er durch Vermittlung der näheren Kenntnis dieser deformierten Moleküle, die bekanntlich sehr reaktionsfähig sind, auch nähere Aussagen für die homogene Katalyse verspricht (S. 812). Wesentlich ist auch, daß der *Raman*-Effekt die Veränderungen mit dem Aggregatzustand (S. 809, 811) ebenso aufzeigt, wie die Umwandlungen in ein und demselben Aggregatzustand als Funktion der Temperatur (S. 810). Er vermittelt auch die Kenntnis von cis- und trans-Isomerie (S. 814) und die Be-

stimmung der Isomerisationskonstante, die Stabilität solcher Isomere und indiziert auch den Strukturwechsel ein und desselben Körpers bei Einbau in verschiedenen Komplexen (S. 814). Beim B zeigt der *Raman*-Effekt auf, daß es ein Mischelement ist, in dessen Verbindungen man die Isotopen  $B^{10}$  und  $B^{11}$  im *Raman*-Spektrum erkennt (S. 809). Die Struktur der anregenden Linie gestattet bei Zatomigen Gasen u. U. die Berechnung des Trägheitsmomentes, so wie häufig die Kenntnis des Schwingungsspektrums die sonst kaum zugänglichen Bindungsenergien (auch mehratomiger Moleküle) vermittelt (S. 792). Wenn wir nun noch seiner qualitativen und quantitativen analytischen Verwertung gedenken (S. 814), dann wird man einsehen, daß seine Anwendung auf anorganische Probleme eine vielseitige und vielversprechende ist. Sein Hauptgebiet wird aber vorläufig die organische Chemie bleiben, die er bezüglich der Molekülstruktur und Konstitutionsaufklärung ungemein bereichert hat, so daß man wohl sagen kann, daß der gesamten Chemie im *Raman*-Effekt ein sehr wichtiges, vielseitiges und vielversprechendes methodisches Hilfsmittel erstand.

Auf eins sei aber noch hingewiesen. Die Erlangung einwandfreier Spektren setzt, besonders in der anorganischen Chemie, ein pedantisch sauberes, meist sehr mühseliges präparatives Arbeiten voraus. Hier liegen die größten Schwierigkeiten, da die geringsten Spuren Verunreinigung (Fett, Staub, Korksubstanz), oder das Aufsteigen von Gasbläschen (z. B. beim alkalischen  $H_2O_2$ ) einen starken, kontinuierlichen Untergrund liefern, in dem die Streulinien verlorengehen. Beim  $KHO_3$  war nur mit Kunstgriffen zum Ziel zu kommen. Nach dieser Richtung darf man Leistung und Anwendbarkeit der Methode nicht überschätzen, so erfreulich vielseitig sie sonst bezüglich der Aussagen auch ist<sup>234)</sup>.

<sup>234)</sup> J. Malcolm Dyson, Perfum. essent. Oil Rec. 28, 13 [1937], hat sogar eine Theorie entwickelt, nach der den einzelnen Gerüchen bestimmte Frequenzen, auch bei sonst verschiedenen konstituierten Verbindungen, zugeordnet werden.

[A. 76.]

Kernkräfte erklären kann. Als alleinige Kraft reicht sie aber nicht aus, da sie viel zu schwach ist.

Versucht man, das Neutrino, das heute noch keine experimentelle Grundlage besitzt, wegzulassen, so kann das Elektron kein normales sein. Das verbieten die Spinerhaltungsgesetze. Es muß ein Teilchen mit gradzahligem Spin sein, während das normale Elektron einen halbzahligen Spin besitzt. Ein derartiges Elektron, das der Bosestatistik gehorcht, hat Yukawa schon vor einiger Zeit eingeführt. Dieses Teilchen soll instabil sein, und man kann die Emissionswahrscheinlichkeit so wählen, daß die Kernkräfte richtig herauskommen. Die Masse für dieses „schwere Elektron“ errechnet sich dann zu rund 100 Elektronenmassen.

Teilchen ähnlicher Masse sind in letzter Zeit von verschiedener Seite in der Ultrastrahlung beobachtet worden. Daß sie bis jetzt nur dort beobachtet sind, erklärt sich aus dem großen Energieinhalt, da  $mc^2 \approx 100$  eMV ist. Der Zwischenzustand Neutron-Proton, bei dem dieses Teilchen auftritt, ist nur virtuell zu denken. Die hohe Masse spielt also dafür keine Rolle. Wenn das Neutron dieses Boseelektron emittiert, geht das Teilchen anschließend in ein Elektron und Neutrino über. Es existiert also noch ein virtueller Zwischenzustand.

Aus den experimentellen Daten des  $\beta$ -Zerfalls kann man ersehen, daß dieses Boseelektron eine Lebensdauer von rund  $10^{-6}$  s haben müßte. Es könnte also, wenn es langsam ist, vielleicht 100 m durch Luft laufen.

Aus quantenmechanischen Forderungen muß auch ein entsprechendes positives Partikel dieser Masse existieren. Ebenso ist ein neutrales Teilchen dieser Masse nicht unwahrscheinlich.

Außer der elektrischen Kraft muß im Kern zwischen gleichen Partikeln noch eine Kraft existieren. Diese Proton-Proton- bzw. Neutron-Neutron-Kraft ist durch Streuversuche mit schnellen Protonen von Tuve und seinen Mitarbeitern gemessen worden. Sie stellte sich als gleich groß für alle Teilchen heraus. Daraus folgt, daß es auf die Ladung der Teilchen im Kern nicht so sehr ankommt.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg. Colloquium am 13. Juni 1938.

Vorsitz: W. Bothe.

G. Wentzel, Zürich: „Probleme der Kraftwirkungen in Atomkernen.“

Die Forschungen auf dem Gebiet der Kernphysik haben ergeben, daß die Gesetze der Quantenmechanik im Atomkern gültig sind. Den Atomkern stellen wir uns heute nach Heisenberg aus Protonen und Neutronen aufgebaut vor. Die Erkenntnis bleibt damit aber zunächst nur qualitativer Natur. Nur die ganz leichten Kerne kann man mit einiger rechnerischer Genauigkeit behandeln. Es stellt sich die Frage, ob man nicht alles auf einige Kräfte beschränken kann, so daß rechnerische Lösungen möglich sind. Welches sind aber die maßgebenden Kräfte, die den Atomkern zusammenhalten? Es muß sich um ein Kraftfeld handeln, das in ähnlicher Weise wie die Coulombschen Kräfte zwischen geladenen Körpern eine genügende Kraft zwischen den Kernteilchen, also dem Neutron und Proton liefert. Nun kann man in der Quantentheorie an Stelle von Feldern ebensogut von den ihnen zugeordneten Korpuskeln sprechen. Bei den elektromagnetischen Wirkungen sind diese Korpuskeln die Photonen. Welche Korpuskeln sind aber für die Wechselwirkung zwischen Proton und Neutron im Kern verantwortlich? Tamin und Ivanenko haben auf Grund der Fermischen Theorie des  $\beta$ -Zerfalls das Kärfeld mit dem  $\beta$ -Feld identisch angenommen. Es soll also anschaulich beim Zusammenstoß eines Protons mit einem Neutron eine Impuls- und Ladungsübertragung stattfinden. Dies wird von einem Elektron mit einem Neutrino besorgt. Eine Kraft, die den Charakter einer Impuls- und Ladungsübertragung hat, nennt man eine Austauschkraft. Heisenberg hat schon gezeigt, daß man mit diesen Austauschkräften die