

Internationale Tagung für Molekularspektroskopie in Oxford

Auf Einladung von *H. W. Thompson* trafen sich vom 7. 7. bis 11. 7. 1955 rund 300 Spektroskopiker aus 19 Ländern Europas und aus Übersee zu einer Vortragstagung im physikalisch-chemischen Institut der Universität Oxford (84 Vorträge).

Apparatives und Methodisches

Die bisher vorhandene Lücke zwischen dem fernen Infrarot und dem Mikrowellenbereich wurde von *L. Genzel* (Frankfurt/M.) durch den Bau eines selbstregistrierenden Gitterspektrographen (50 bis 1200 μ) geschlossen. Das Gerät ist mit auswechselbaren Echelettegittern und einem hochempfindlichen Bolometer versehen; um die Absorption des Wasserdampfes der Luft zu vermeiden, wird der gesamte Spektrograph auf 0,1 mm Hg evakuiert. Als Lichtquelle dient das Kontinuum eines Hg-Hochdruckbogens. Von einigen Arbeitsgruppen konnte durch lichtstarke Gitter und neue Strahlungsempfänger höchster Empfindlichkeit (PbS-, CdSe- und Golay-Zellen) die spektrale Auflösung der Rotations-Feinstruktur von IR- und von Raman-Banden bis zur physikalisch sinnvollen Grenze (ca. 0,1 cm^{-1}) vorangetrieben werden. *A. Langseth* und *S. Brodersen* (Kopenhagen) steigerten bei Verwendung einer logarithmischen Intensitätsskala die Empfindlichkeit eines Beckmann-IR-3-Spektrometers so weit, daß es gelang, den natürlichen Gehalt des Benzols an Mono-deutero-benzol nachzuweisen.

Beachtenswerte Raman-Untersuchungen an Gasmolekeln wurden durch Multireflexions-Küvetten mit einer Länge bis zu 200 cm und lichtstarken Hg-Brennern mit äußerst geringem Untergrund möglich. Z. B. konnten *H. L. Welsh* und Mitarbeiter (Toronto) zeigen, daß dem Äthan die Symmetrie D_{3d} (Wasserstoffatome auf Lücke) zukommt und die bisher vergeblich gesuchte Torsionsfrequenz des Äthans bei 278,4 cm^{-1} liegt.

Die Konstruktion neuer Raman-Lichtquellen wurde von *A. Simon* im Hinblick auf die Technik der Kristallpulveraufnahmen diskutiert. Ramanspektren von im Sichtbaren absorbierenden Substanzen (z. B. Br_2 , BrCl , SCL_2 , CHJ_3) oder von photochemisch empfindlichen Stoffen werden nach *H. Stammreich* (Sao Paulo) durch langwellige Erregerlinien (z. B. von He, Ar) erhalten, die außerhalb der Absorptionsbanden der untersuchten Substanzen liegen. So kann man besonders einfache anorganische Substanzen untersuchen, die wegen der schweren Massen ihrer Atome oder wegen ihrer niedrigen Kraftkonstanten für IR-Messungen nicht in Betracht kommen. Über Versuche, die UV-Spektroskopie mit Hilfe von registrierenden Spektrometern auch in das Vakuum-Gebiet (900 bis 2000 Å) vorzutreiben, berichtete *B. Vodar* (Paris). Er behandelte u. a. die Herstellung des in diesem Spektralgebiet durchlässigen Fenstermaterials für Gasküvetten und Photozellen aus dünnen SiO_2 -Schichten sowie die Konstruktion der photoelektrischen Empfänger mit Na-Salicylat-Fluoreszenz-Schicht.

Rotations- und Schwingungsspektren

Mehrere Forschungskreise untersuchten die Rotations-Feinstruktur von Schwingungsbanden in IR- und Raman-Spektren. Dabei ergaben sich für die Kernabstände und Valenzwinkel kleinerer Molekeln (z. B. H_2O , CO_2 , Allen, Cyclopropan, CH_3F , Acetylen, Methylacetylen, NH_3 , Äthylen, Äthan) infolge der verwendeten hohen spektralen Auflösung äußerst genaue Zahlenwerte. *H. W. Thompson* und Mitarbeiter maßen Kernabstands- und Rotationswerte von $\text{HC}\equiv\text{CH}$, $\text{DC}\equiv\text{CH}$, $\text{DC}\equiv\text{CD}$, HCN und DCN :

Acetylen	r_{CH} 1,059	r_{CC} 1,205 \pm 0,003 Å
Blausäure	r_{CH} 1,065	r_{CN} 1,153 \pm 0,003 Å

R. C. Lord und *H. H. Günthardt* untersuchten das leichte und das schwere Cyclopropan (C_3H_6 und C_3D_6) und erhielten ohne spezielle Annahmen für den C-C-Abstand den Wert 1,524 \pm 0,014 Å.

Schwingungsspektren lieferten Strukturanalysen chemischer Verbindungen, z. B. Mono-, Di- und Trimethylamin, Struktur und Elektronenverteilung von Komplexen des Platins mit prim. und sek. Aminen, Formamid, N-Methyl-formamid und -acetamid, Harnstoff, einfache Urethane, Molekeln vom Typ AX_2 und YAX wie $\text{Cl}-\text{Hg}-\text{Br}$ und tetraedrische Ionen des Typs AX_4^- wie z. B. $[\text{ZnJ}_4]^{2-}$, Chelatbildung bei Acetylmethylcarbinol, charakteristische Frequenzen von N-Methyl-säuramidinen, Struktur der Emetinsäure und spektroskopische Unterscheidung der Salze der Weinsäure, Nachweis der nichtebenen Struktur (Symmetrie D_{2d}) bei Cyclobutan und Perdeutero-cyclobutan. Die Struktur der Nitrosodimeren untersuchte *W. Lüttke*, Freiburg/Br., eine vollständige Analyse der Schwingungsspektren von α - und von α,ω -substitu-

ierten, linearen Paraffin-Derivaten gab *R. Mecke*, Freiburg/Br. *E. R. Blout*, Rochester/USA, unterschied fünf verschieden kristallisierte Modifikationen der Cellulose an Hand ihrer OH-Absorption im Infraroten.

Zwischenmolekulare Kräfte

D. Hadzi (Ljubljana) berichtete über die Zuordnung der OH-Valenz- und Deformationsschwingungen von Acetylaceton und verwandten, stark chelatisierten Substanzen. Mit wachsender Festigkeit der Chelation sinkt die Frequenz der OH-Valenzschwingung ab, während die der nichtebenen OH-Deformation kräftig ansteigt. *D. Barnard* (Welwyn Garden City) untersuchte IR-spektroskopisch das Gleichgewicht der Mischassoziation zwischen organischen Sulfoxiden und Hydroperoxyden. Frühere Messungen an reinen Ketonen hatten bei der C=O-Schwingung zwischen Raman- und IR-Werten Frequenzunterschiede von ca. 20 bis 50 cm^{-1} ergeben und zu dem Schluß auf stabilere Aggregate geführt. Ein neuer sorgfältiger Vergleich durch *M. L. Josien*, *J. Lascombe* und *J. Lecomte* (Paris) ergab bei den reinen Flüssigkeiten eine Übereinstimmung auf $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, ein besonderer Assoziationsmechanismus bei flüssigen Ketonen ist also nicht anzunehmen.

Einen neuartigen Typ von Molekelspektren („Raman-effekt in Absorption“) beobachteten *J. A. A. Ketelaar*, *F. N. Hooge* und *J. Fahrenfort* (Amsterdam). In binären Mischungen von Flüssigkeiten bzw. komprimierten Gasen stellten sie neue IR-Absorptionsbanden mit Frequenzen fest, die in den Spektren der beiden Komponenten für sich fehlen. Sie ergeben sich vielmehr als Summe oder Differenz aus je einer Eigenschwingungs-Frequenz von jedem der beiden Mischungspartner. So zeigt eine äquimolare Mischung von Br_2 mit CS_2 zwei IR-Absorptionsbanden bei 1807 und 1204 cm^{-1} , welche die intensive Bande des CS_2 bei 1510 cm^{-1} flankieren. Ihre Differenz von dieser Linie beträgt 293 bzw. 306 cm^{-1} und stimmt überein mit der Raman-Schwingungsfrequenz der Br_2 -Molekel, die bei 306 cm^{-1} liegt. Auch im IR-Spektrum eines gasförmigen Gemisches von HCl und H_2 wurde von *R. Coulon*, *B. Vodar* und Mitarbeitern eine Frequenz beobachtet, welche sich als Summe der Eigenfrequenzen dieser beiden Molekeln ergibt. Die durch Druck induzierte Quadrupol-IR-Absorption dipolloser Gase (CO_2 bis zu 400, H_2 bis zu 5000 atm und bis zu 4,2 °K) wurde von *H. L. Welsh* und Mitarbeitern (Toronto) untersucht und die durch verschiedene Effekte (zwischenmolekulare Quadrupol- und Austausch-Wechselwirkung sowie freie Rotation der H_2 -Molekeln im Kristall) komplizierten Spektren analysiert. Frequenz und Intensität der beobachteten Teilbanden der H_2 -Valenzschwingung hängen vom Mengenverhältnis $\text{o-H}_2/\text{p-H}_2$ ab.

Kristallspektren

J. P. Mathieu (Paris) konnte an einem KCN-Einkristall durch Messung der Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsfaktors der Linie 2076 cm^{-1} nachweisen, daß oberhalb der Umwandlungstemperatur von -100°C eine regellose Orientierung der CN^- -Ionen vorliegt. *W. Maier* (Freiburg) diskutierte an Hand der niederfrequenten Raman-Linien (20 bis 100 cm^{-1}) die Dreherschwingungen der Benzoesäure-Doppelmolekeln im Kristall. Bei der Untersuchung kristallisierter Substanzen erwiesen sich Messungen mit linear polarisierter IR-Strahlung als wertvolles Hilfsmittel zur Zuordnung der Eigenschwingungen von Molekeln; es läßt sich an Hand des IR-Dichroismus die Schwingungsrichtung der Eigenfrequenzen in Bezug auf die Molekel-Symmetrieelemente festlegen. Die Grundlagen der Methode wurden von *R. M. Hexter* (Ithaka/USA) diskutiert; bei seinen Messungen waren die Kristalle (Naphthalin, Jodoform, Thioharnstoff, p-Dichlor- und p-Dibrom-benzol) in einem Goniometer drehbar befestigt, so daß die Absorption bei verschiedenen Orientierungen der Kristallachsen gegenüber dem elektrischen Lichtvektor gemessen werden konnte. Das gleiche Verfahren benutzte *R. Mecke* (Freiburg/Br.) bei der Analyse der Kristallspektren der zwischen C_1 und C_{20} lückenlosen Reihe von endständig substituierten Derivaten der n-Paraffine. *G. B. B. M. Sutherland* (Chicago) erweiterte die Auswahlregeln für die Schwingungsspektren von kristallisierten Hochpolymeren und gab vollständige Analysen der Spektren von Polyäthylen, Proteinen, Glimmer, Gips und Eis-Kristallen. Optische Konstanten von Kristallen (Durchlässigkeit, Reflexion, Brechung und Doppelbrechung, Dichroismus) lassen sich mit einem von *A. M. Vergnoux* (Montpellier) konstruierten Universal-spektrometer messen; mit diesem Gerät wurden die Daten von Gips, Glimmer, Hambergit und einigen Phosphaten bestimmt.

Intensitäten

Seit einigen Jahren beginnen neben Messungen der Frequenzlage auch solche der Absolutintensität von IR- und Raman-Banden in den Vordergrund zu treten, da heute Intensitäten experimentell einwandfrei gemessen werden können und die für die Auswertung notwendigen theoretischen Grundlagen vorliegen. Sie versprechen wertvolle Aufschlüsse über die elektrische Ladungsverteilung und die Reaktionsfähigkeit von chemischen Bindungen und ganzen Molekeln. Die Teildipolmomente μ_{X-C} und μ_{C-N} von Molekeln des Typs $X-C\equiv N$ ($X = Cl, Br, CH_3, CD_3$) bestimmte D. F. Hornig (Providence/USA) aus der Intensität der Knickschwingung und fand z. B. für $Cl-C\equiv N$: $\mu_{C-Cl} = 1,44$ D, $\mu_{C-N} = 1,36$ D. B. L. Crawford (Minneapolis/USA) zeigte am Äthylen, wie sich durch Deuterierung eine sichere Entscheidung über die Richtung der Teildipolmomente (z. B. μ_{CH} in der Molekel geben läßt. S. S. Penner (Pasadena/USA) hat die Intensitäten der IR-Banden von HF, HCl und HBr mit Hilfe der „Molecular Orbital“-Methode berechnet und mit den experimentellen Ergebnissen verglichen. Zur Charakterisierung der Polarität verschiedener NH- und C \equiv N-Bindungen in sek. Aminen und substituierten Benzönnitrilen untersuchten H. W. Thompson, R. A. Russell und G. Steel (Oxford) die Intensität ihrer Valenzschwingungen. Im Gegensatz zur Frequenz zeigt die Intensität der Banden häufig eine klare Beziehung zur chemischen Reaktionsfähigkeit dieser Gruppen, die sich durch einen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Gesamtabsorption der IR-Bande und dem Hammett-Koeffizienten des Substituenten darstellen läßt.

Nach D. A. Long (Oxford) setzt sich die Gesamtintensität einer Raman-Linie aus den Beiträgen der Polarisierbarkeitsänderungen aller an den betr. Schwingungen beteiligten Bindungen zusammen. G. Michel (Liege) teilte empirische Zusammenhänge zwischen der (photoelektrisch bestimmten) Raman-Intensität von Carbonyl- und Nitro-Verbindungen und der Struktur dieser Substanzen mit; es zeigt sich eine Konjugation der $-CHO$ - oder der $-NO_2$ -Gruppe mit einem ungesättigten oder aromatischen Molekelrest an einer sehr starken Intensitätssteigerung der charakteristischen Linien dieser Gruppen, die bei einer sterischen Behinderung der Mesomerie nicht in gleichem Maße eintritt, wie bei einer koplanaren Struktur.

Elektronenspektren

Elektronenterme, Kernabstände und Dissoziationsenergien kleinerer Molekeln werden mit Hilfe höchster spektraler Auflösung exakt ermittelt. E. Miescher (Basel) untersuchte die Absorption des NO im Bereich von 2000 bis 1300 Å mit einem Gitterspektrometer von einer Dispersion von 0,62 Å/mm; dabei wurde die Absorptionszelle (Länge 2,65 m) mit flüssiger Luft gekühlt. So konnten störende Bandenüberlappungen vermieden und die Daten einer Reihe von Elektronenzuständen genau bestimmt werden. K. Dresler (Basel) gelang es, die bisher unbekannten Spektren der Ionen NO^+ , NS^+ , PO^+ und PS^+ in einem Entladungsrohr zu bestimmen, das abwechselnd mit den Trägergasen He bzw. Kr ge-

füllt wurde. R. F. Barrow bestimmte die Bindungsenergien der zweiatomigen Halogenide von B, Al, Ga, In und Tl; für BF wurde der hohe Wert von 185 Kcal/Mol erhalten.

Für Molekelstrukturfragen besonders wesentlich ist die Bestimmung der Ionisationspotentiale mehratomiger Molekeln durch W. C. Price (London), die sich mit großer Genauigkeit aus den im kurzwelligigen Vakuum-UV gelegenen Rydberg-Serien entnehmen lassen. J. A. Darby und A. D. Walsh bestimmten das erste Ionisationspotential von Propin aus der Grenze der Rydberg-Serie zu 10,6 eV.

L. und P. Pestil (Paris) beobachteten die Phosphoreszenz-Spektren des kristallisierten Benzols und einiger seiner Derivate bei 20 °K und konnten erstmalig scharfe Banden erhalten, die den Triplett-Singulett-Übergängen der Molekeln zugeordnet wurden. S. Nikitine (Straßburg) beobachtete an Cu_2O , PbJ_2 und HgJ_2 im sichtbaren Gebiet bei $-190^\circ C$ einen neuen Typ von Linienpektren, deren einzelne Glieder einer Rydberg-Formel gehorchen.

Freie Radikale lassen sich durch ihre Elektronenspektren identifizieren und in ihrer Struktur aufklären. Sie können entweder durch Elektronenstoß im Entladungsrohr (H. Schüler, Hechingen) oder durch kurzdauernde Einstrahlung hoher Lichtintensitäten „Blitz-Photolyse“ erzeugt werden (G. Porter, Sheffield; G. Pimentel, Ithaka/USA). Durch sehr tiefe Temperaturen (bis zu $4,2^\circ K$) und geeignete Lösungsmittel (z. B. N_2 , Ar oder glasartig erstarrte Medien) läßt sich die Lebensdauer der Radikale, die bei Raumtemperatur etwa 10^{-4} sec beträgt, auf mehrere Stunden ausdehnen, so daß sie auch mit Meßverfahren (z. B. durch IR-Spektroskopie) untersucht werden können, die im Vergleich zur normalen Rekombinationsgeschwindigkeit langsam arbeiten. So wurden von H. Schüler die Emissionsspektren des Benzyl- und des Benzal-Radikals, von G. Porter außer diesen auch die des Anilino- und des Phenoxy-Radikals untersucht; sie gehören sämtlich dem Benzyl-Typ an und werden wie dieser durch die Mesomerie des Einzelelektrons mit dem Phenylring stabilisiert.

Theorie

H. Hartmann (Frankfurt/M.) berechnete die Termwerte von Metallkomplexen auf der Grundlage einer elektrostatischen Störung der Ladungsverteilung des Zentralatoms durch die Liganden; die Ergebnisse entsprechen den beobachteten Spektren sehr gut. Nach C. A. Coulson (Oxford) sind für den Radius des C-Atoms der Hybridisierungszustand, die Konjugation der π -Elektronen und die Hyperkonjugation maßgebend. Bei der Verknüpfung von zwei C-Atomen mit verschiedener Hybridisierung (z. B. im Propylen) tritt eine geringe Kontraktion der Einfach-Bindung ein. Wenn man diese Effekte berücksichtigt, stimmen die berechneten Werte sehr gut mit den spektroskopisch oder durch Elektronenbeugung gewonnenen Daten überein. H. C. Longuet-Higgins (Cambridge/England) berechnete Frequenzen und Intensitäten von Elektronenübergängen „zusammengesetzter“ Molekeln (z. B. konjugierte Systeme, aber auch „charge transfer“-Komplexe nach Mulliken), das sich auch zur Interpretation von Kristall- und Lösungsspektrum eignet. [VB 755]

Kolloid-Gesellschaft

Hauptversammlung 1955 in Bad Oeynhausen

Auf der 17. wissenschaftlichen Arbeitstagung der Gesellschaft vom 21. bis 22. Oktober 1955 wurden insgesamt 19 Vorträge gehalten.

Aus den Vorträgen:

F. PATAT, München: Probleme der Polymerisationskinetik.

Der Sauerstoff-Einfluß auf die Polymerisation wurde an einigen Beispielen diskutiert. Für ein allgemeines Reaktionsschema sei maßgebend, daß der Sauerstoff mit allen vorhandenen Radikalen rasch abreagiert und daß das so gebildete Peroxy-Radikal schnell weiter reagiert, speziell in Rekombination nach $2 ROO \cdot \rightarrow ROOR + O_2$.

Dieses Rahmenschema trifft selbstverständlich nicht für jeden Einzelfall zu. So wird z. B. bei der Polymerisation von Phosphornitriehlorid in Lösung die Hemmung des Lösungsmittels durch Sauerstoff-Zusatz beseitigt. Die Polymerisationskinetik kann wie die Kinetik überhaupt nur einen Reaktionsablauf nahelegen, der durch präparative oder analytische Methoden gesichert werden muß.

G. LANGHAMMER, Leipzig: Thermodiffusion in Lösung hochmolekularer Stoffe.

Die Thermodiffusion wasserlöslicher Hochmolekularer, insbesondere von Polyvinyl-pyrrolidon (Kollidon) wurde mit der Trennrohr-Methode untersucht. Es wurden Glas- und Metall-

apparaturen verwendet, ähnlich denen, die Korsching und Wirtz angeben.

Beim Kollidon steigt die Größe $\gamma = \left(\frac{c_u}{c_0} - 1 \right)$ im Anfang des Versuchs linear mit der Zeit an. c_u bedeutet die Konzentration in der unteren „kalten“ Kammer, c_0 die Konzentration in der oberen „warmen“ Kammer. Aus γ kann nach einer von Hiby und Wirtz sowie von de Groot abgeleiteten Beziehung der Soret-Koeffizient $s = D'/D$ errechnet werden. Der Soret-Koeffizient hängt ab von der Gleichgewichtskonzentration, von der Temperatur und vom Molgewicht M. Für etwa 1proz. Lösungen liegt s in der gleichen Größenordnung wie für niedermolekulare Gemische. D' nimmt wie D, aber in geringerem Maße, mit wachsendem Molgewicht ab, so daß s mit dem Molgewicht zunimmt. Damit wird es möglich M innerhalb einer polymer-homologen Reihe durch Thermodiffusion zu ermitteln. Außerdem bietet sich die Aussicht, ein neues Verfahren zur Fraktionierung von Hochpolymeren zu entwickeln.

R. GRIESSBACH, Wolfen: Ionenaustauscher als hochdisperse Systeme und ihre Wirkung auf kolloide Stoffe.

Zahlreiche Eigenschaften der Ionenaustauscher sind im wesentlichen strukturbedingt. Es liegen Sieb-Systeme vor, die von den Subkolloiden bis zu atomaren Größen reichen. Nach oben wurde das Gebiet der Kunstharz-Austauscher durch die sog. Entfär-