

(1) vermittelt eine Abbildung der (p, λ) -Ebene auf die (F, V) -Ebene. Einem bekannten Abbildungssatz gemäß¹ darf behauptet werden, daß die Abb. 1 keinen Bildpunkt liefert, der unterhalb des Kurvenzuges C liegt (Abb. 3).

Der Bildrand C , aus einem Parabelbogen, einer Strecke und einem Hyperbelbogen bestehend, ist als Ganzes nach unten nicht konkav. Dank dieses günstigen Umstandes ist es möglich, den Beweis zu Ende zu führen.

Einen beliebigen Doppelkegelstumpf aus I betten wir in eine einparametrische Schar von ebensolchen Körpern mit x als Parameter ein. Man berechnet (Abb. 4):

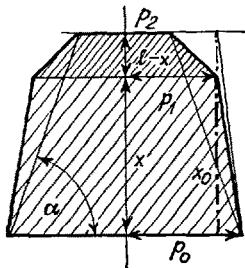


Abb. 4.

$$V = \frac{\pi x}{3} \left(p_0^2 + p_0 p_1 - p_1 p_2 - p_2^2 \right) + \frac{\pi l}{3} (p_1^2 + p_1 p_2 + p_2^2) \quad (11)$$

$$F = \pi \left[p_0^2 + p_2^2 + (p_0 + p_1) \sqrt{(p_0 - p_1)^2 + x^2} + (p_1 + p_2) \sqrt{(p_1 - p_2)^2 + (l-x)^2} \right] \quad (12)$$

$$x_0 = \frac{l(p_0 - p_1)}{p_0}; \quad x_1 = l \quad (13)$$

$$\frac{dV}{dF} = \frac{1}{3} \left(\frac{p_0^2 + p_0 p_1 - p_1 p_2 - p_2^2}{N(x)} \right) \quad (14)$$

$$N(x) = \frac{(p_0 + p_1)x}{\sqrt{(p_0 - p_1)^2 + x^2}} - \frac{(p_1 + p_2)(l-x)}{\sqrt{(p_1 - p_2)^2 + (l-x)^2}} \quad (15)$$

$$\frac{dN}{dx} = \left\{ \frac{(p_0 + p_1)(p_0 - p_1)^2}{(\sqrt{(p_0 - p_1)^2 + x^2})^3} + \frac{(p_1 + p_2)(p_1 - p_2)^2}{(\sqrt{(p_1 - p_2)^2 + (l-x)^2})^3} \right\} > 0 \quad (16)$$

Die betrachtete Kurve, mit einer positiven Steigung beginnend, ist also im ganzen Intervall $x_0 \leq x \leq x_1$ konkav nach unten. Da nun ihre Endpunkte als Bildpunkte von Kegelstümpfen nicht unterhalb von C liegen, so liegt der Bildpunkt des Doppelkegels als innerer Kurvenpunkt sogar oberhalb von C .

Die angewendete Deformation ist immer möglich und somit kann kein Doppelkegelstumpf extremal sein².

Der nächste Schritt besteht in der sinngemäßen Anwendung des Verfahrens auf den dreifachen Kegelstumpf, wobei der unterste Stumpf unangetastet bleibt. Genau wie oben kann festgestellt werden, daß auch in der Klasse I₃ kein Extremum möglich ist.

Das Verfahren ist aber von allgemeiner Tragweite. Wir approximieren irgendeinen Kegelstumpfkörper

¹ H. BIERI, Diss. (Bern 1941).

² Der Zylinder natürlich bleibt von dieser Deformation unberührt.

durch eine innere Folge von lauter Körpern aus I mit $F_1^{(i)} < F_2^{(i)} < F_3^{(i)} < \dots < F$; $V_1^{(i)} < V_2^{(i)} < \dots < V$ sowie durch eine äußere Folge von gleichartigen Körpern mit

$F_1^{(a)} > F_2^{(a)} > \dots > F$; $V_1^{(a)} > V_2^{(a)} > \dots > V^*$.

Beide Körperfolgen liefern Bildpunkte, die ganz oberhalb C liegen. Wegen der Konkavität jeder Verbindungscurve muß dann der Bildpunkt des Ausgangskörpers oberhalb von C liegen. Damit ist der Beweis fertig. Unsere Behauptungen lassen sich auch in Ungleichungen ausdrücken. Für konvexe Rotationskörper von der festen Länge l gilt folgendes System von Ungleichungen:

$$(1) \quad V \geq \frac{l}{2} [(F + \pi l^2) - l \sqrt{2\pi F + \pi^2 l^2}];$$

$$0 \leq F \leq \frac{7\pi}{18} \cdot l^2 \quad \text{Gleichheitszeichen nur für Zylinder}$$

$$0 \leq p \leq \frac{l}{6}$$

$$(2) \quad V \geq \frac{l}{48} (6F - l^2 \pi);$$

$$\frac{7\pi}{18} \cdot l^2 < F < \frac{\pi}{2} \cdot l^2 \quad \text{Gleichheitszeichen nur für Kegelstümpfe}$$

$$\frac{l}{6} < p < \frac{l}{4\sqrt{2}}; \quad \lambda = \frac{1}{2} \sqrt{36p^2 - l^2}$$

$$(3) \quad V \geq \frac{l \cdot F^2}{3(\pi l^2 + 2F)};$$

$$\frac{\pi}{2} \cdot l^2 \leq F < \infty \quad \text{Gleichheitszeichen nur für Kegel}$$

$$\frac{l}{4\sqrt{2}} \leq p < \infty.$$

Bern, den 15. Februar 1950.

H. BIERI

Summary

The class of convex rotatory bodies with fixed length l is considered and it is shown that for

$$0 \leq V \leq \frac{\pi l^3}{36} \quad \text{cylinders,}$$

$$\frac{\pi l^3}{36} < V < \frac{\pi l^3}{24} \quad \text{truncated cones,}$$

$$\frac{\pi l^3}{24} \leq V < \infty \quad \text{cones}$$

with pre-determined volume possess the greatest surface. The demonstration is given with the aid of discussions of curves.

* Sind ∞ -viele Schritte nötig, so liegt eine Schachtfolge vor.

Das Raman-Spektrum des Azobenzols

Wir arbeiten seit einiger Zeit über die Erregung von Raman-Spektren durch die gelbe He-Linie 5875,6 Å. Die zu überwindenden Schwierigkeiten waren: 1. die Konstruktion hochbelastbarer He-Lampen in einer licht-starken Raman-Anordnung (Streuungsfaktor $(\frac{\nu_{(He4358)}}{\nu_{(He5876)}})^4 = 3,3$); 2. die Erzielung eines sehr reinen Heliums, da sich infolge des hohen Ionisationspotentials des He schon schwache Verunreinigungen sehr störend bemerkbar machen; 3. die weitmöglichste Unterdrückung des Molekülspektrums des He_2 , das in dem hier interessierenden Bereich einige störende Banden aufweist.

Eine eingehende Beschreibung unserer Anordnung, die über den Rahmen einer kurzen Mitteilung herausgehen würde, wird bald an anderer Stelle erfolgen. Sie ermöglicht die Aufnahme von Raman-Spektren von photochemisch empfindlichen, fluoreszierenden und gelb- oder rotgefärbten Substanzen. Das unten mitgeteilte Spektrum des $C_6H_5N=NH_2C_6$ wurde aus einer 2,5%igen Lösung in CCl_4 in 20 Minuten erhalten, als Aufnahmematerial verwandten wir Kodak Tri-X Panchromatic Sheet Film.

Die vorliegende Mitteilung wurde veranlaßt durch unsere Kenntnisnahme eines Referats einer Arbeit von YOSHIA KANDA und SUNAO IMANISHI¹, deren Original uns leider bisher nicht zugänglich war. Die Autoren arbeiteten mit Erregung durch die gelben Quecksilberlinien 5770/5791 Å und fanden drei Raman-Frequenzen des Azobenzols. Wir haben längere Zeit mit dieser Erregungsform gearbeitet, ohne befriedigende Ergebnisse zu erhalten; die Intensität der beiden gelben Hg-Linien ist nicht sehr hoch und ihre Absorption im Azobenzol ist beträchtlich, ebenso bewirkt die Reabsorption der Streustrahlung im Medium eine starke Schwächung zumindest der tieferen Frequenzen, die zahlreichen roten Hg-Linien stören und endlich leidet bei geringer Dispersion (die zitierten Autoren arbeiteten mit einer reziproken Dispersion von 160 Å/mm) die Meßgenauigkeit durch das Vorhandensein zweier eng benachbarter erregender Frequenzen.

Es erscheint uns aus diesen Gründen interessant, ein vollständigeres und möglicherweise genaueres Raman-Spektrum des Azobenzols mitzuteilen, das wir durch He-Erregung erhielten. Wir fanden folgende Frequenzen:

$\Delta\nu$ cm ⁻¹	I
265	2b
362	1
398	1
614	1b
870	0,5
1002	4
1152	10
1184	4
1400	3
1442	8
1487	4
1601	5b

Die Frequenz 1400 ist nicht ganz sicher, da sie nahezu mit dem Kopf der He_2 -Bande 6398,7 Å zusammenfällt, übrigens der einzigen störenden Linie in dem gesamten hier interessierenden Spektralbereich. Vergleichende Intensitätsmessungen machen jedoch diese Frequenz wahrscheinlich.

Die Aufnahmen wurden mit einem Lane-Wells-Spektrographen gemacht, der drei Prismen mit einer Gesamtbasis von 428 mm besitzt. Kollimator $f = 920$ mm, Öffnungsverhältnis 1:9,2; Kamera $f = 345$ mm, Öffnung 1:3. Die reziproke Dispersion beträgt im Bereich von 6000 Å 63 Å/mm. Wir arbeiteten mit einer Spaltbreite von 0,06 mm.

Leider beherrscht unser Spektrograph nur ein Gebiet bis herauf zu 7000 Å, so daß wir die C-H-Valenzschwingungen nicht registrieren konnten. KANDA und IMANISHI finden hier eine Frequenz von 2635 cm⁻¹, die schwer verständlich erscheint. In dem von uns untersuchten Bereich fanden sie zwei Frequenzen bei 1138

und 1433 cm⁻¹, die unsren beiden stärksten Frequenzen von 1152 und 1442 cm⁻¹ ungefähr entsprechen. Sie ordnen die letztere der N=N-Schwingung zu. Die restlichen Schwingungen wurden offenbar aus den oben mitgeteilten Gründen wegen ihrer geringeren Intensität nicht gefunden.

Zusammenfassend möchten wir vorläufig folgendes bemerken: Der größte Teil der aufgefundenen Frequenzen deuten sich unmittelbar als innere Schwingungen der am Molekül beteiligten beiden Benzolkerne. Das gilt insbesondere auch für die beiden Frequenzen 1152 cm⁻¹ und 1184 cm⁻¹, die offenbar der aufgespaltenen zweifach degenerierten Grundfrequenz 1178 cm⁻¹ des Benzols v_{17}^{II} (e2g) nach der Zuordnung von ANGUS, INGOLD und LECKIE¹ entsprechen. Auffallend ist lediglich die hohe Intensität der Frequenz 1152 cm⁻¹, die die stärkste des gesamten Spektrums ist. Vielleicht hat dies die japanischen Autoren veranlaßt, sie – unserer Auffassung nach irrigerweise – der C-N-Schwingung zuzuordnen. Wir sehen eine gute Stütze unserer Auffassung in der Tatsache, daß zweikernige Moleküle ähnlicher Struktur und Symmetrie, wie Tolan und trans-Stilben, ebenfalls eine C-H-Deformationsschwingung von sehr hoher Intensität aufweisen. Die entsprechende Frequenz im cis-Stilben ist dagegen von «normaler» Intensität. Das führt uns zur Frage der cis-trans-Isomerie des Azobenzols. Die intensive Strahlung der zur Erregung verwendeten He-Lampe schafft zweifellos ähnliche Bedingungen wie in dem bekannten Versuch HARTLEYS², d. h. es findet wohl eine teilweise Umlagerung des normalen trans-Azobenzols in die cis-Form statt. Das Gleichgewicht dürfte auch hier bei etwa 20–25% der cis-Form liegen. Wir sind nun versucht, die starke Frequenz 1442 cm⁻¹ der N=N-Schwingung der koplanaren trans-Form zuzuordnen, während die Frequenz 1487 cm⁻¹ der entsprechenden Schwingung der cis-Form zukäme. In der letzteren sind die Ringe um 50° verdreht, der C-N-Abstand beträgt nach ROBERTSON³ hier 1,45 Å gegen 1,41 Å der trans-Form, bei der Resonanz zwischen verschiedenen Strukturen möglich ist. Der reine Doppelbindungscharakter der N=N-Bindung in der cis-Form macht die höhere Frequenz bzw. Kraftwert verständlich.

Die einzige bisher untersuchte Azoverbindung scheint das Azomethan zu sein; hier wird die Frequenz 1576 der N=N-Bindung zugeordnet⁴. Weder KANDA und IMANISHI noch wir finden eine entsprechende Raman-Frequenz im Azobenzol, dagegen weist auch das Azomethan eine starke Linie bei 1442 auf. Wir hoffen, bald die Depolarisationsfaktoren der von uns gefundenen Schwingungen angeben zu können, um dann die Zuordnung mit größerer Sicherheit vorzunehmen.

H. STAMMREICH

Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciencias e Letras da Universidade de São Paulo, Brasilien, den 27. Dezember 1949.

Summary

(1) General features for obtention of Raman Spectra by excitation with the yellow He line were described.

(2) Twelve frequencies of the Raman spectrum of Azobenzene were measured, two of the found frequencies were described before by KANDA and IMANISHI.

¹ W. R. ANGUS, C. K. INGOLD und A. H. LECKIE, J. Chem. Soc. 1, 925 (1936).

² G. S. HARTLEY, Nature 140, 281 (1937).

³ J. M. ROBERTSON, J. Chem. Soc. 232 (1939). – J. J. LANGE, J. M. ROBERTSON und I. WOODWARD, Proc. Roy. Soc. A 171, 398 (1939).

⁴ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Raman-Spektren (Leipzig 1943), 293.

¹ Y. KANDA und S. IMANISHI, J. Sci. Res. Inst. Tokyo 43, 17 und 215 (1949). Ref. in Chem. Abstr. 43, 8885 (1949).