

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

1930, Nr. 2.

— Abteilung B (Abhandlungen) —

5. Februar.

31. A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Chemie.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]
(Eingegangen am 2. Dezember 1929.)

Schon die ersten Berichte¹⁾ über den neu entdeckten optischen Effekt zeigten nicht nur, daß es sich um eine vom rein physikalischen Standpunkt hoch interessante Erscheinung handle, sondern ließen auch vermuten, daß für die Chemie, und zwar insbesondere für das gerade wieder viel behandelte Gebiet der Valenz-Chemie, eine weitgehende Förderung zu erwarten sein dürfte. Handelt es sich doch bei diesem Effekt, wie bald ausgesprochen wurde und heute wohl als feststehend angesehen werden kann, um eine mit einfachen Mitteln und doch großer Exaktheit meßbare Äußerung der Schwingungen der Atome im Molekülverband; Schwingungen, deren angebbare Frequenzen im Zusammenhang mit den beteiligten Massen und mit den zwischen den Atomen wirkenden Kräften, den Bindekräften, stehen müssen. Die Frequenzen liegen im ultraroten Teil des Spektrums, und zwar im langwelligen, der Ultrarot-Forschung zum Teil nur schwer zugänglichen Gebiet, und sind überdies manchmal so beschaffen (optisch inaktiv), daß sie sich in Absorption gar nicht bemerkbar machen.

Die inzwischen von andern Autoren, sowie von uns selbst gewonnenen Erfahrungen haben die in die neue Forschungsmethode gesetzte Erwartung bestätigt, und wir glauben, daß der Zeitpunkt gekommen ist, die bisherigen Ergebnisse und die Möglichkeiten ihrer Auswertung für chemische Probleme vor einem speziell chemischen Forum zu erörtern. Wir glauben um so eher, daß eine zusammenfassende Darstellung aller für den Chemiker wesentlichen Punkte von Wert sein dürfte, als der Großteil der einschlägigen Arbeiten in physikalischen und vielfach auch ausländischen Zeitschriften veröffentlicht wurde.

Die Darstellung ist in drei Hauptabschnitte A, B und C gegliedert, von denen der erste eine Beschreibung der Erscheinung, der Beobachtungsmethode und einiger Grundtatsachen bringt; der zweite Abschnitt bespricht jene Ergebnisse an einer Reihe verschiedener, überwiegend organischer Körperfamilien, die ohne spezielle physikalische Theorien durch einfache Gegenüberstellung mit der bekannten Konstitution der betreffenden Körper vertiefte Aussagen über die Bindungsverhältnisse gestatten. Der dritte Abschnitt endlich versucht, unter Zuhilfenahme bestimmter Vorstellungen über den Schwingungsprozeß, die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnittes quantitativ zu verwerten und zu zahlenmäßigen Zusammenhängen und Aussagen zu gelangen.

¹⁾ C. V. Raman u. Mitarbeiter, Ind. Journ. Phys. 2, 387, 399 [1928]. G. Landsberg, G. Mandelstam, Ztschr. Physik 58, 769 [1928].

A. Allgemeines über den Raman-Effekt.

I. Das Wesen des Effektes.

Entwirft man, wie es Fig. 1 schematisch im Grundriß darstellt, vom leuchtenden Teil einer Quecksilber-Bogenlampe mit Hilfe einer Linse ein

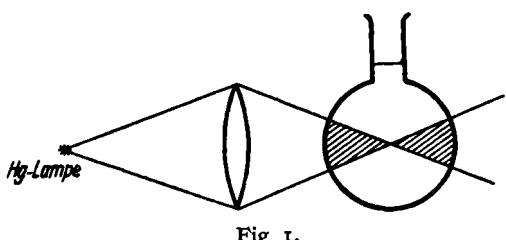


Fig. 1.

reelles Bild im Innern eines mit klarer Flüssigkeit gefüllten Rundkolbens, so zeigt sich dem Auge auch bei Verwendung „optisch leerer“ Substanzen ein schwach leuchtender, bläulicher Tyndall-Kegel. Wird dessen seitlich, z. B. unter 90° , ausgestrahltes Licht im Spektrographen spektral zerlegt und photographiert, so erhält man

bei hinreichend (8–100 Std.) langer Exposition das folgende Ergebnis: Außer den schon bei relativ kurzer Belichtung erhältlichen, bei langer Belichtung stark überexponierten, bekannten Linien, aus denen sich das Hg-Dampflicht zusammensetzt, finden sich neue Linien, die meist viel weniger intensiv sind. Deren Lage im Streuspektrum wird am einfachsten an einem konkreten Beispiel erläutert.

Wären aus dem primären Hg-Licht alle Linien mit Ausnahme der starken violetten Linie a (Wellenlänge $\lambda_0 = 0.4047 \mu = 0.4047 \times 10^{-4} \text{ cm}$; Wellenzahl $v'_0 = 1/\lambda = 24705 \text{ cm}^{-1}$; Frequenz $v_0 = c/\lambda_0 = v'_0 \times 3 \cdot 10^{10} \text{ sec}^{-1}$) weggefiltert, so könnte im Streuspektrum z. B. des Benzols nur diese Linie als „unverschoben“ oder klassisch gestreute Hg-Linie erscheinen; neben dieser Linie a würden im Falle des Benzols auf der photographischen Platte noch die in Fig. 2, Nr. 1 eingezeichneten Trabanten auftreten. Wären alle

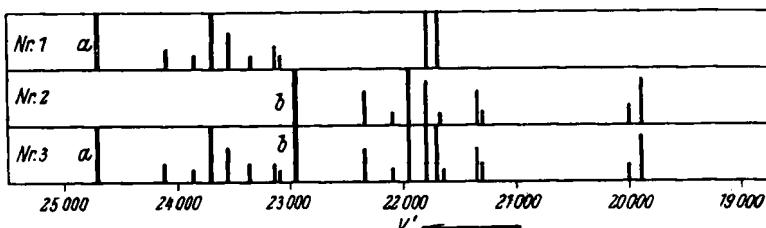


Fig. 2.

Linien des Primärlichtes bis auf die blaue Linie b ($\lambda = 4358.3 \text{ Å.-E.}$, $v'_0 = 22938 \text{ cm}^{-1}$) ausgeblendet worden, dann entstünde das mit Nr. 1 ganz gleich gebaute Spektrum Nr. 2, wäre aber entsprechend der Distanz von a bis b nach niedrigeren Wellenzahlen gerückt. Sind beide Linien a und b, und nur sie, im Primärlicht, dann entstünde durch Überlagerung das Spektrum Nr. 3. In Wirklichkeit sind viel mehr Primärlinien da, und man erhält Spektren mit bis 60 verschobenen Linien, aus denen durch Rechnung die wiederholt auftretenden, jeweils um den gleichen Betrag verschobenen Linien herausgesucht werden müssen. Diesen Vorgang nennt man „Zuordnung“; er ist nicht immer ganz zweifelsfrei durchführbar, was die häufigste Ursache für die im allgemeinen aber nur geringen Unterschiede in den Angaben der einzelnen Autoren bildet.

Charakteristisch ist für die Raman-Linie die Größe der „Verschiebung“ die gefunden wird aus $v'_0 - v'_1 = v'$, wenn v'_0 und v'_1 die Wellenzahlen der erregenden Hg-Linie bzw. des Trabanten sind. Die Gesamtheit der Raman-Linien, das Raman-Spektrum mit bestimmter Zahl, Anordnung und dem meist nur schätzungsweise bestimmten Intensitätsverhältnis der Linien, ist typisch für die streuende Molekelart.

2. Gemeinsame Eigenschaften der Raman-Spektren.

An gemeinsamen grundsätzlichen Eigenschaften der Raman-Spektren seien erwähnt:

α) Das Auftreten des Effektes ist nicht nur auf den flüssigen Zustand der streuenden Substanz beschränkt; auch feste und gasförmige Körper geben verschobene Linien.

β) Zahl und Lage der Raman-Linien ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom Aggregatzustand²⁾ und in Lösungen unabhängig von der Natur des Lösungsmittels. Nachbar-Moleküle beeinflussen einander also nicht in der Fähigkeit, Raman-Linien zu verursachen.

γ) Temperatur-Änderungen beeinflussen — sofern sie nicht Änderungen des Molekül-Aufbaues oder etwa der Modifikation eines Krystalles bewirken — nur die Intensitäts-Verhältnisse, nicht aber die Lage der Linien.

δ) Die Linien desselben Spektrums zeigen in den wenigen, bisher untersuchten Fällen häufig verschiedene Polarisationszustand.

Die unter α, β und γ festgestellte Unempfindlichkeit des Effektes gegen äußere Beeinflussung bietet einen nicht unwesentlichen Vorteil gegenüber der Bestimmung anderer, für die Substanz charakteristischer, physikalischer Konstanten, wie etwa Absorptionsspektrum oder Molrefraktion, die beide mehr oder minder durch die Natur und die Bewegung der Nachbar-Moleküle beeinflußbar sind.

3. Der Mechanismus des Raman-Effektes.

Experimentelles Faktum ist, nach dem vorhergehenden, daß bei der seit langem bekannten Streuung des Lichtes, die beim Durchlaufen durchsichtiger Medien eintritt, zwar der überwiegende Teil des gestreuten Lichtes dieselbe Wellenlänge hat, wie das primäre Licht, („Tyndall-Effekt“, „unverschoben“ gestreutes Licht), daß aber ein kleiner Teil andere Wellenlängen aufweist („Raman-Effekt“, „verschoben“ gestreutes Licht), wobei die Größe der auftretenden „Verschiebungen“ von der Natur des streuenden Moleküls abhängt. Multipliziert man die zur Berechnung der charakteristischen Verschiebung dienende Gleichung:

$$v_0 - v_1 = v$$

(in Worten: eingestrahlte Frequenz weniger verschoben gestreute Frequenz ergibt die Frequenz-Differenz) links und rechts mit dem Planckschen Wirkungsquantum:

$$hv_0 - hv_1 = hv,$$

²⁾ Die von R. G. Dickinson, R. T. Dillon, F. Rasetti in Physic. Rev. 84, 582 [1929] gemachte Angabe, daß der Raman-Effekt für flüssiges und gasförmiges NH₃ verschieden sei, dürfte wohl auf Polymerisation zurückzuführen sein.

so erhält man eine Energie-Bilanz, die besagt: eingestrahlte Energie weniger gestreute Energie gibt einen im Molekül stecken gebliebenen Energie-Rest; handelt es sich um eine Vermehrung der Moleköl-Energie, so muß $v_1 < v_0$ (nach rot verschobene Linien, der überwiegend vorkommende Fall), handelt es sich um eine Energie-Verminderung, dann muß v_1 größer sein als v_0 (nach blau verschobene, sog. „anti-stokesche“ Linien; der viel selteneren, meist nur bei Halogenderivaten auftretende Fall). Da es sich hierbei um diskrete Energie-Mengen $h\nu$ (also um Linien) handelt, muß nach den Grundlagen der Quanten-Theorie dieses $h\nu$ auf die Veränderung der Energie einer periodischen Bewegung verwendet werden. Berücksichtigt man die absolute Größe dieser Energie-Beträge, die das bestrahlte System aufnimmt oder abgibt, so sieht man, daß es sich im allgemeinen weder um die Moleköl-Rotationen, noch um Elektronen-Schwingungen handeln kann; erstere liefern zu kleine, letztere zu große Energie-Beträge. Es bleiben also nur die Atom-Schwingungen oder die Schwingungen ganzer Atomgruppen im Inneren des Moleküls über, deren Frequenzen im ultraroten Spektralteil liegen und, soweit sie aus der Ultrarot-Forschung bekannt sind, in der Tat sehr häufig mit den beim Raman-Effekt gefundenen Frequenz-Differenzen $v_0 - v_1$ übereinstimmen.

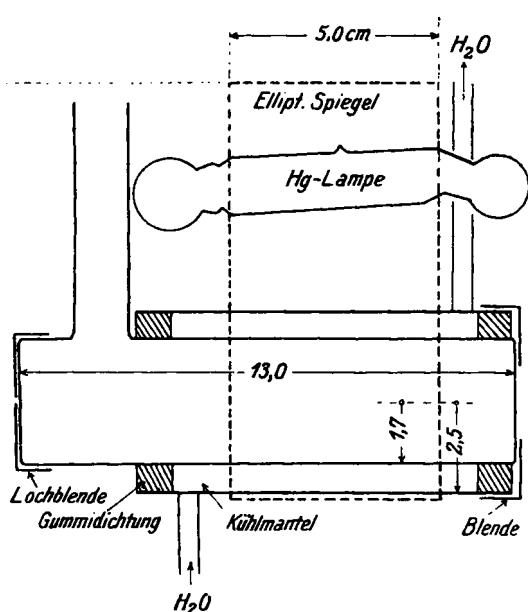


Fig. 3.

So daß man zusammenfassend sagen kann: Die bei der Licht-Streuung manchmal auftretenden Frequenz - Verschiebungen röhren daher, daß ein Teil der Licht-Energie, nämlich der Betrag $h\nu_0 - h\nu_1 = h\nu$, auf Aktivierung von Schwingungen der Atome oder Gruppen im Inneren des streuenden Moleküles verwendet wird; ν nennt man die Raman-Frequenz. Die Möglichkeit einer solchen Erscheinung wurde schon im Jahre 1923 von A. Smekal³⁾ auf Grund theoretischer Erwägungen vora gesagt; die quanten - theoretische Formulierung wurde von Kramers - Heisenberg⁴⁾ durchgeführt.

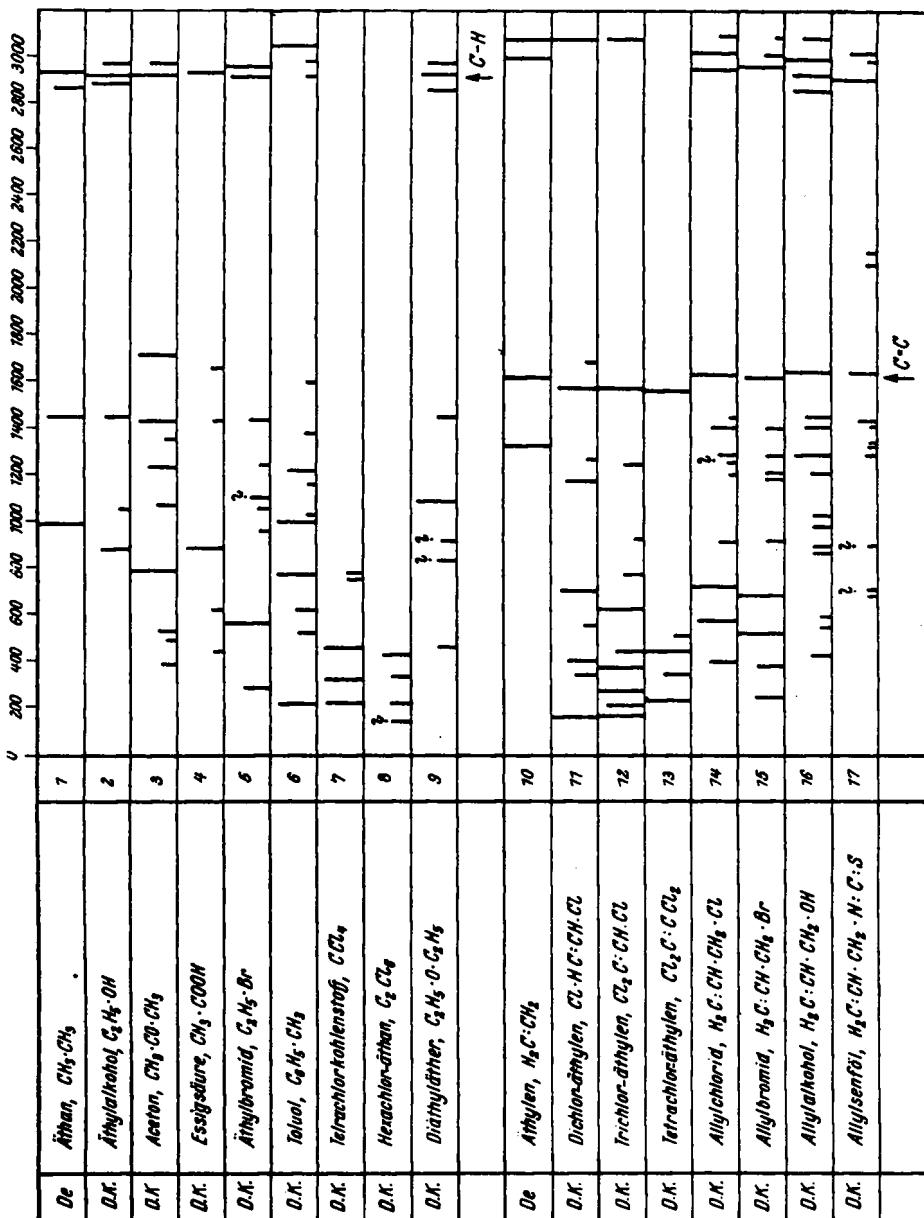
4. Versuchs-Anordnungen.

Die in Fig. 1 dargestellte Versuchs-Anordnung hat den Nachteil, außerordentlich lange Belichtungszeiten zu erfordern. R. Wood⁵⁾ hat dann eine viel licht-stärkere Anordnung angegeben, nach deren Prinzip die meisten Apparaturen gebaut wurden, sofern es sich um Untersuchung von Flüssigkeiten handelte. Wir selbst z. B. benützten die in Fig. 3 in Seitenansicht dargestellte Anordnung, mit der wir bis jetzt etliche 70 organische

³⁾ A. Smekal, Naturwiss. 11, 873 [1923]; Ztschr. Physik 22, 241 [1925].

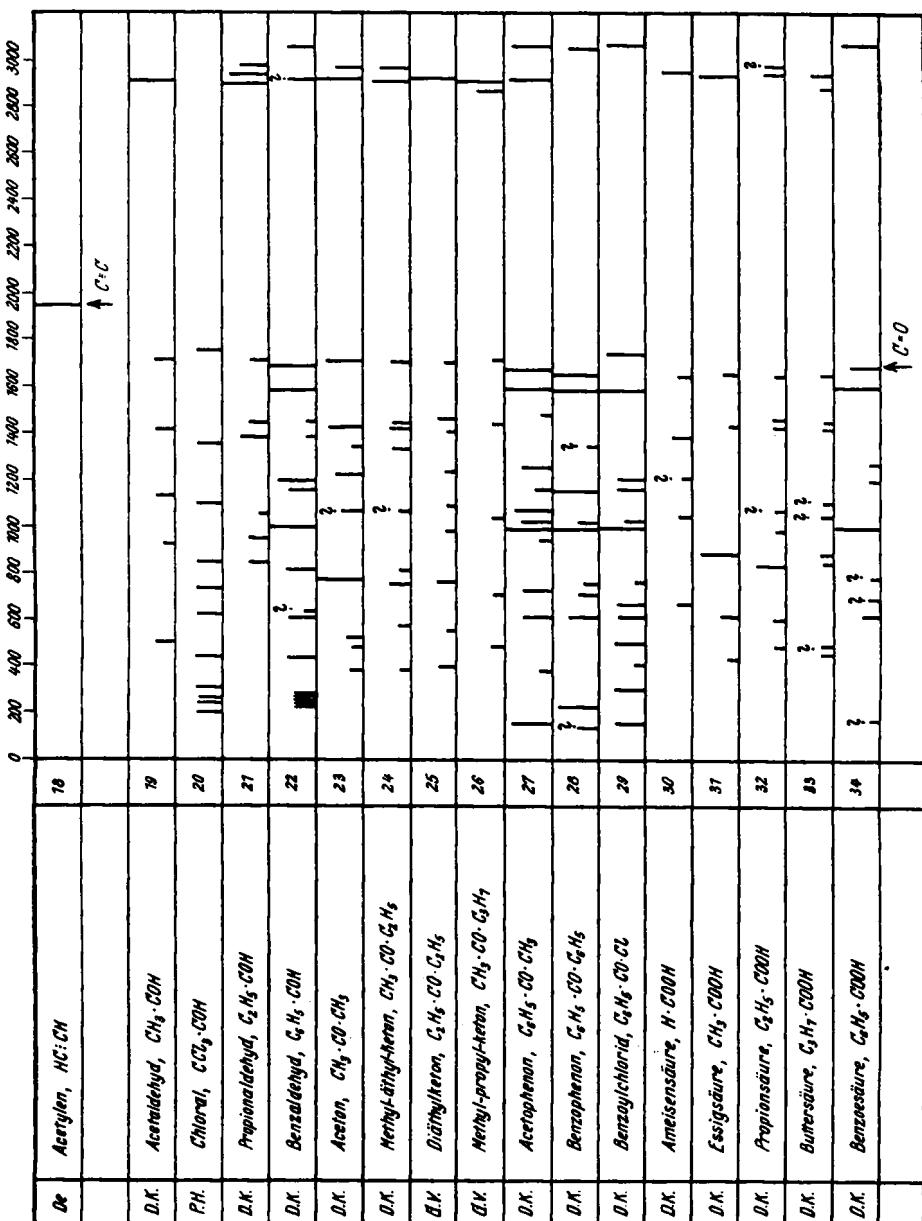
⁴⁾ H. A. Kramers, W. Heisenberg, Ztschr. Physik 31, 681 [1925].

⁵⁾ R. Wood, Philos. Magazine [7] 6, 729 [1928].



Substanzen ausgemessen haben. Das die zu untersuchende Flüssigkeit enthaltende Glasgefäß ist von einem für durchlaufendes Kühlwasser bestimmten Mantelrohr umgeben; der Leuchtkörper der Hg-Lampe liegt parallel zum Versuchsröhr und wird möglichst nahe an dieses herangeschoben. Beide werden von einem aus vernickeltem Messing hergestellten elliptischen Spiegel so umschlossen, daß die Achse des Beobachtungsrohres und die Achse des Leuchtkörpers sich ungefähr in den Brennlinien befinden. Das seitlich

FIG. 4.



gestreute Licht fällt durch ein das Rohr rechts abschließendes planes Fenster direkt auf den Spalt des Spektrographen. Die mit dieser Apparatur nötigen Expositionzeiten betragen gewöhnlich 2—4 Stdn.

Verwiesen sei des weiteren auf die von P. Daure⁶⁾ angegebene Anordnung, bei der die Dimensionen so herabgesetzt wurden, daß Substanzmengen von etwa 5 cm³ zur Messung hinreichen (gegen etwa 100 cm³ in unserer Apparatur).

⁶⁾ P. Daure, Thèses, Paris 1929.

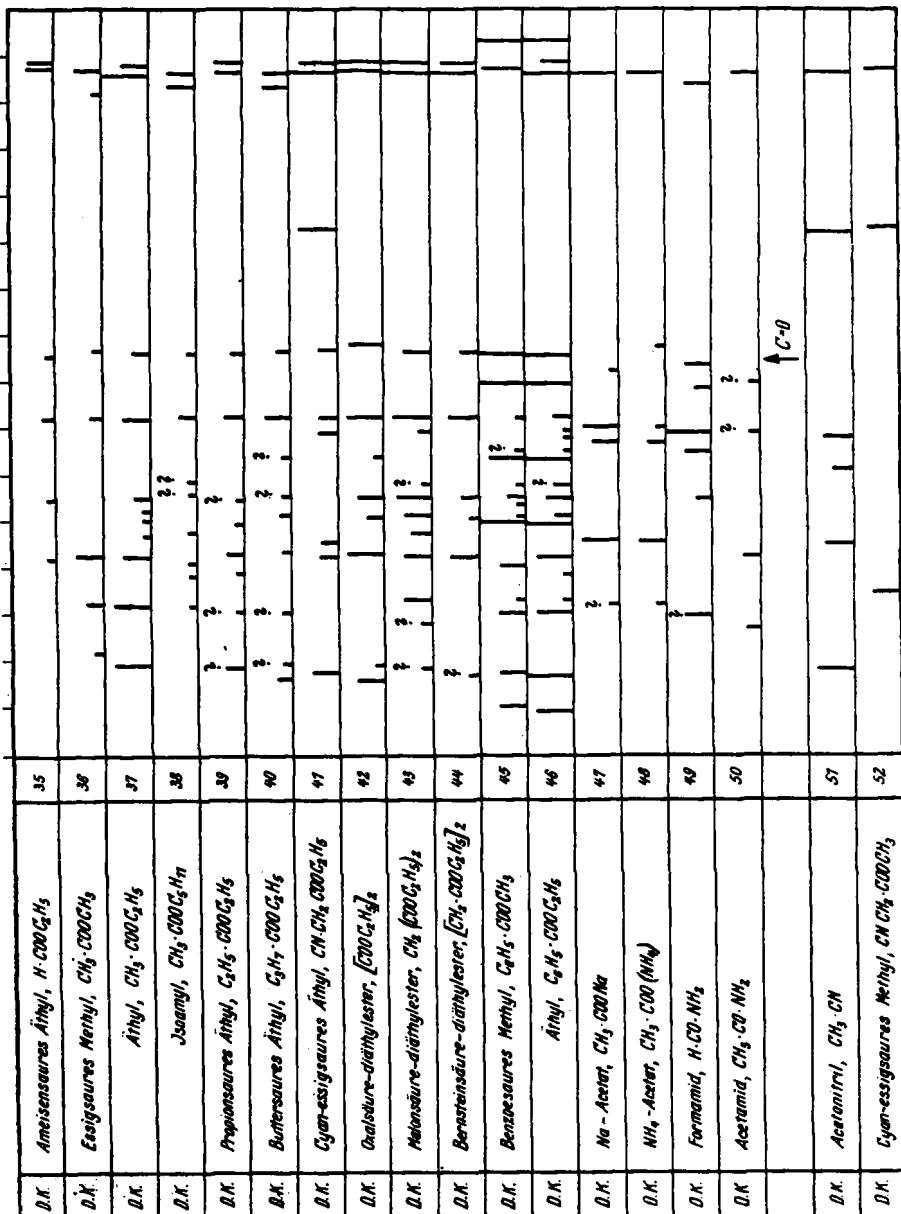


Fig. 6

B. Die Raman-Frequenzen einzelner chemischer Bindungen.

5. Die inneren Schwingungen.

In den Figuren 4–9 sind die Raman-Spektren eines passend ausgewählten Teiles der untersuchten Substanzen graphisch dargestellt. Am Beginn jeder Zeile befindet sich zunächst ein Hinweis auf den Beobachter, es bedeuten die Abkürzungen: De = Daure⁶⁾, D. K. = Dadieu-Kohl-

rausch⁷), P. H. = Petrikaln-Hochberg⁸), G. V. = Ganesan-Venkateswaran⁹), C. P. R. = Carelli, Pringsheim-Rosen¹⁰). Hierauf folgen Name und Formel der Substanz, dann eine fortlaufende Zahlennummer und endlich die Lage der Raman-Frequenzen entlang der Skala der Wellenzahlen. Die Höhe der Linien ist ein ungefähres Maß ihrer subjektiv aus der Linien-Schwärzung geschätzten, relativen Intensität, wobei aus Darstellungsgründen Intensitäten unter 1 und über 5 nicht mehr unterschieden wurden. In allen Fällen, in denen eigene Ergebnisse vorlagen, wurden zwecks besserer Vergleichbarkeit diese verwendet.

Schon eine oberflächliche Betrachtung dieser 96 Beispiele zeigt: Erstens, daß der Wellenzahl-Bereich über $\nu' = 2800 \text{ cm}^{-1}$ nur von Linien besetzt wird, wenn im Molekül die leichten H-Atome vorhanden sind. Zweitens, daß das Intervall von $1600-2800 \text{ cm}^{-1}$ nur von Linien besetzt wird, wenn das Molekül doppelte oder dreifache, also besonders feste Bindungen enthält. Aus diesen ersten zwei Feststellungen folgt bereits qualitativ, daß die Frequenz im allgemeinen mit zunehmender Festigkeit der Bindung und abnehmender Masse der schwingenden Teile wächst. Drittens, daß Linien vorkommen, die sich durch große Beständigkeit auszeichnen und trotz Verschiedenheit des Gesamt moleküls nahezu an derselben Stelle auftreten, wenn nur das Molekül eine bestimmte Bindung, etwa die C:O- oder C:C-Bindung enthält. In Analogie zur Terminologie der Ultrarot-Forschung in Krystallen sollen solche durch den Bau des Molekülrestes nur sekundär beeinflußbare Schwingungen als „innere“ Schwingungen bezeichnet werden; die Bedingung für ihr Auftreten wird w. u. (S. 270) formuliert. Eben ihre geringe Veränderlichkeit ermöglicht es, sie leicht zu erkennen und zu bestimmten Gruppierungen im Molekül zuzuordnen. Im folgenden werden sie der Reihe nach besprochen.

Die aliphatische C-H-Bindung: Ganz ausnahmslos hat sich bisher gezeigt, daß alle untersuchten Stoffe, die eine aliphatische C-H-Bindung besitzen, eine Raman-Frequenz um $\nu' = 2930 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Diese Linie ist oft diffus, schwankt deutlich merkbar in der Lage und spaltet sich manchmal auf in zwei oder mehr Linien. Bei Molekülen, die keine aliphatische C-H-Bindung enthalten, fehlt auch diese zugehörige Linie. Man vergleiche die ausgewählten Beispiele Nr. 1-9. Auf die erwähnten Lage-Schwankungen, die systematisch von der Besetzung der drei freien Bindungs-Einheiten des C-Atoms, an dem H sitzt, abhängen, wird in Ziffer 6 eingegangen werden.

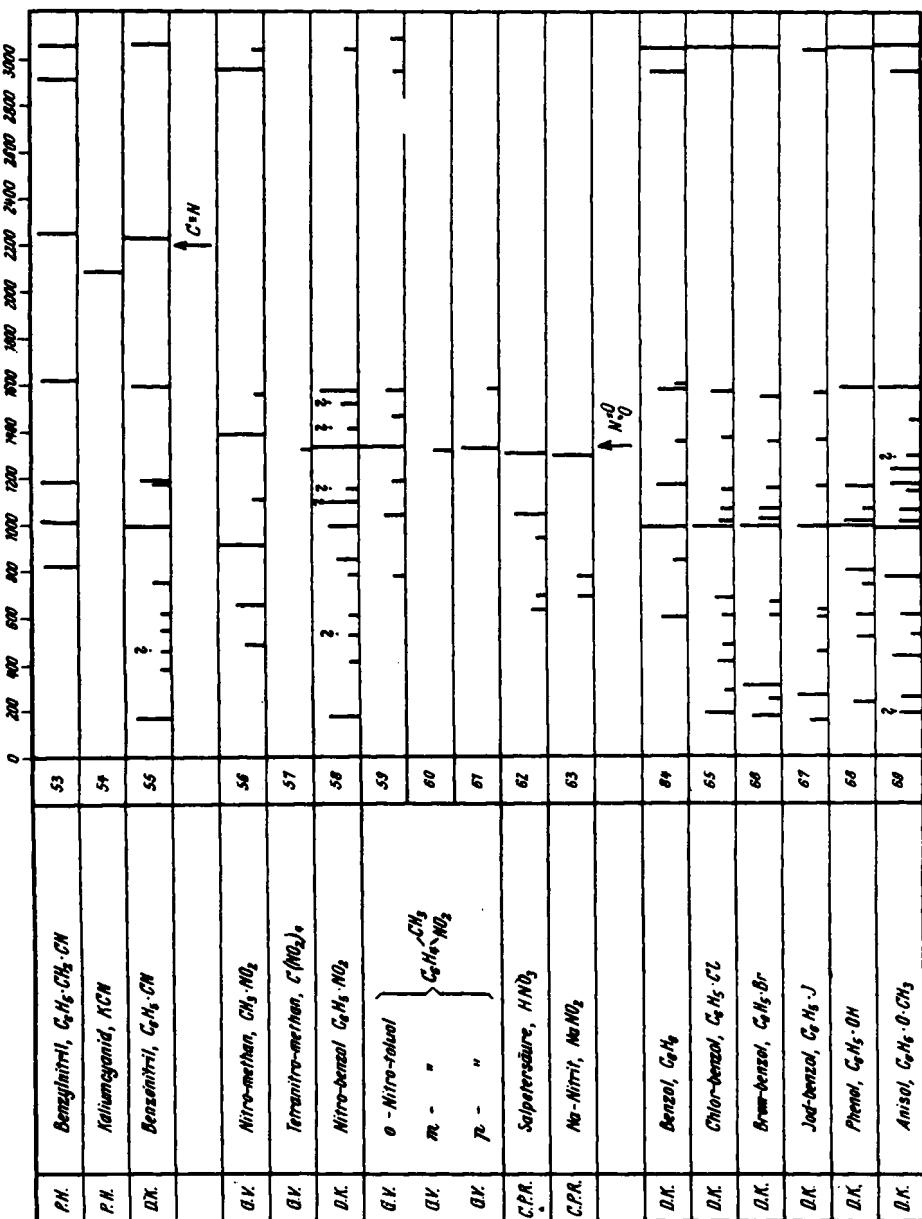
Die aromatische C-H-Bindung: Alle aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie ihre Derivate zeigen eine kräftige Linie bei $\nu' = 3050 \text{ cm}^{-1}$, die meist bemerkenswert scharf und durch benachbarte Substituenten nur sehr wenig in der Lage beeinflußbar ist. Man vergl. Nr. 64-81. In Fällen, wo der Substituent selbst (Toluol, Xylol usw.) eine aliphatische C-H-Bindung enthält, erscheint neben 3050 auch die Linie 2930. Merkwürdigerweise ist

⁷) A. Dadieu, K. W. F. Kohlrausch, Wiener Berichte IIa 138 [1929], I S. 41, II S. 335, III S. 419, IV S. 607, V S. 651. Diese Arbeiten sind auch abgedruckt in den Monatsheften für Chemie 1929. Ferner Physikal. Ztschr. 80, 384 [1929]; Naturwiss. 17, 366, 625 [1929].

⁸) A. Petrikaln, J. Hochberg, Ztschr. physikal. Chem. B 8, 217 [1929]; Be richtig. dazu S. 405, sowie 4, 299 [1929].

⁹) A. S. Ganesan, S. Venkateswaran, Indian Journ. Physics IV/3, 195 [1929].

¹⁰) P. Pringsheim, B. Rosen, Ztschr. Physik 50, 741 [1928]; P. Pringsheim, M. Yost, Ztschr. Physik 58, 1 [1929].



dies auch im reinsten Benzol selbst der Fall; dies wird weiter unten (S. 267) noch näher besprochen werden.

Die C: C-Bindung: Die Beispiele Nr. 10—17 zeigen, daß allen Körpern mit Äthylen-Bindung eine Frequenz um $\nu' = 1600 \text{ cm}^{-1}$ gemeinsam ist. Die vorkommenden Schwankungen sind im Hinblick auf die zentrale Lage dieser Bindung trotz starker Veränderung der anhängenden Massen bemerkenswert klein.

Fig. 7.

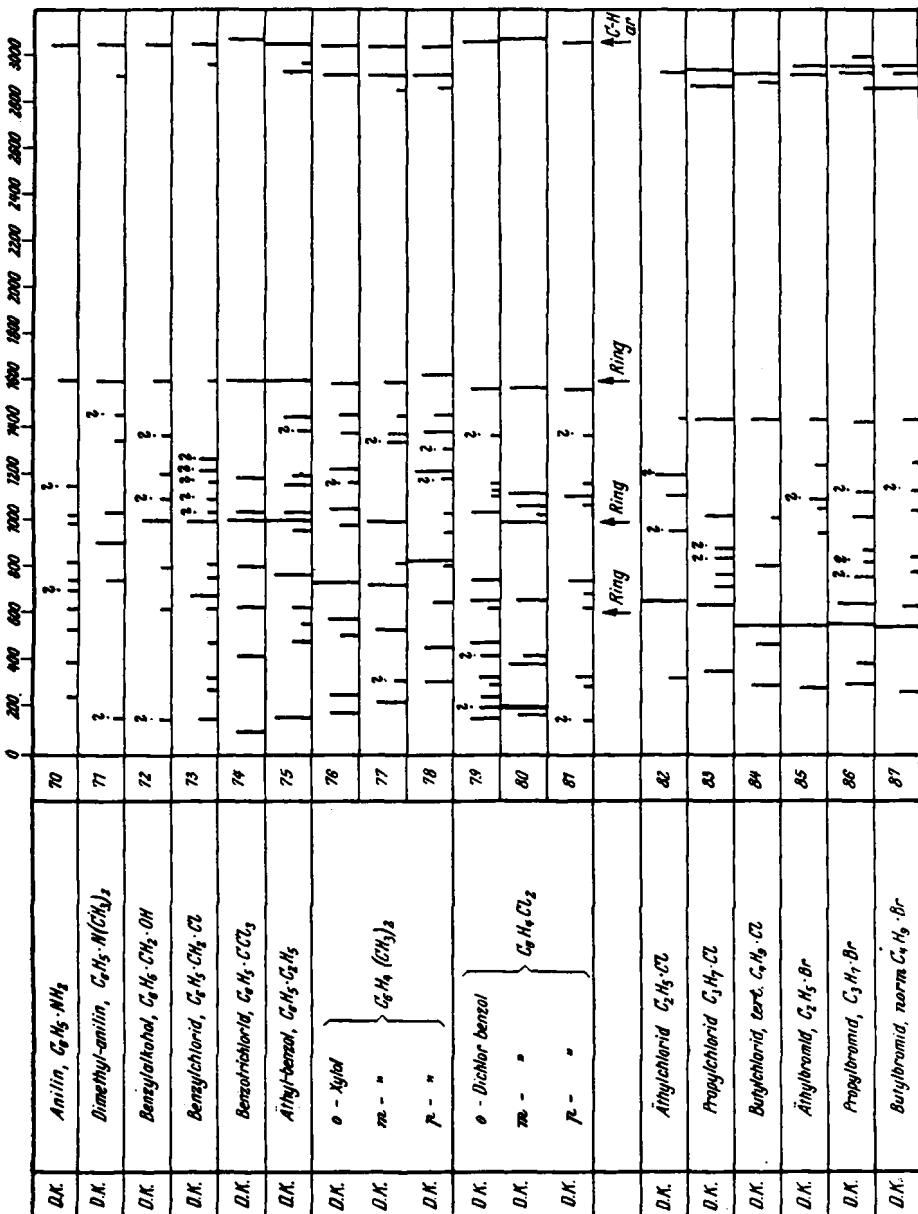


Fig. 8.

Die C:C-Bindung: Wegen der Zunahme der Bindungs-Festigkeit gegenüber der C-Doppelbindung wird man die zugehörige Frequenz bei Werten höher als 1600 erwarten. In der Tat findet Daure an Acetylen (gelöst in Aceton) das Spektrum Nr. 18, in welchem ohne Zweifel die Frequenz bei 1960 cm^{-1} zur dreifachen C-Bindung gehört. (Eine zweite Linie bei 3320 cm^{-1} gehört zur C-H-Bindung und wurde zur Platz-Ersparnis nicht eingezzeichnet.)

Die C:O-Bindung:
Die Nummern 19—50 enthalten alle bisher untersuchten Körper mit einer C:O-Bindung; sämtliche Spektren zeigen eine Linie, deren Lage zwischen 1640 und 1730 schwankt, in Fällen ähnlicher Konstitution (Nr. 24—26, Nr. 30—34, Nr. 35—40) jedoch sehr konstant ist. Die Beeinflussung, die durch die zwei andern, an C haftenden Substituenten ausgeübt wird, ist also hier besonders deutlich zu erkennen und wird in Ziffer 6 gesondert besprochen werden.

Die C:N-Bindung:
Entsprechend den Angaben der Spektren Nr. 41 und 51—55 entsteht bei Anwesenheit einer Nitrilgruppe im Molekül eine Raman-Linie mit einer Frequenz um 2200 cm^{-1} .

Die NO_2 -Gruppe:
Übereinstimmend wird von allen Autoren eine konstante Frequenz bei etwa 1400 cm^{-1} gefunden, wie die Spektren Nr. 56—63 zeigen. Auch Natriumnitrit in Lösung und wässrige Salpetersäure (vergl. Nr. 62 und 63) geben eine Linie an derselben Stelle; diesbezgl. sei auf die Diskussion auf S. 267 verwiesen.

Die CH_2 -Gruppe:
Fast ausnahmslos findet sich in allen Fällen, in

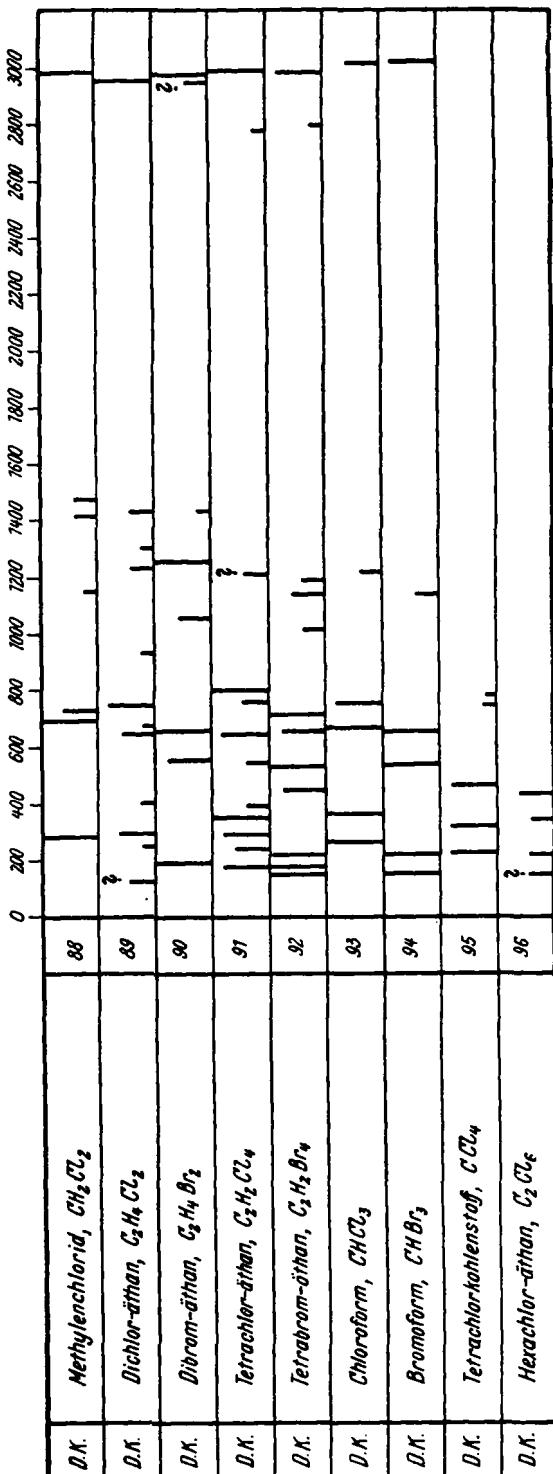


Fig. 9.

welchen das Molekül eine Gruppe mit mindestens zwei am selben C-Atom gebundenen H-Atomen aufweist, eine Linie mit der sehr konstanten Frequenz bei 1440 (vergl. auch die später zu besprechende Tabelle Nr. 1). [Eine wesentliche Verschiebung zu niedrigeren Werten (1330) zeigt jedoch Äthylen Nr. 10.] Daore ordnet diese Frequenz der C-C-Bindung zu; dagegen wenden wir ein, daß die Frequenz (vergl. Fig. 12 auf S. 273) auch in CH_3OH und in OH_2Cl_2 (Nr. 88) kräftig auftritt, obwohl keine C-C-Bindung vorhanden ist, und in den Verbindungen C_2Cl_6 , $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{H}_2$, $\text{C}_2\text{Br}_4\text{H}_2$ (vergl. Nr. 11, 12, 13) trotz Vorhandenseins dieser Bindung fehlt. Auch ist es aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich, daß der C-C-Bindung eine konstante (innere) Schwingung zukommen kann. Die Niedrigkeit des Wertes für diese C-H-Frequenz können wir uns bisher nur durch die Annahme von Transversalschwingungen erklären.

Der Benzolkern: Die systematische Untersuchung des Benzols und seiner Derivate — man vergl. die Spektren Nr. 6, 22, 27—29, 34, 45, 46, 58—61, 64—81 — zeigt, daß der Benzolkern durch eine Anzahl sehr beständiger Frequenzen bei 604, 997, 1176, 1368 (?) und durch eine Doppellinie bei 1590, sowie durch die bereits unter b erwähnte, zur aromatischen C-H-Bindung gehörige Linie bei 3050 charakterisiert ist. Einfache Substituenten haben fast keinen Einfluß auf die Lage der Linien (Ausnahme: Dimethyl-anilin Nr. 71); erst zweifache Substitutionen (vergl. die Spektren Nr. 76—81) bewirken Aufspaltungen und Verschiebungen der niederen Frequenzen, während die höheren nur wenig irritiert werden.

Die Bindung C-Halogen: Bei flüchtiger Betrachtung könnte man meinen, auch für diesen Bindungs-Typus eine „innere“ Schwingung angeben zu dürfen. So zeigen z. B. die Chlorderivate mit dem Komplex $-\text{CH}_2\text{Cl}$ (vergl. Nr. 82, 83) zwei recht konstante Frequenzen bei 340 und 660 cm^{-1} , während die analogen Bromkörper (vergl. Nr. 85—87) die Frequenzen bei 280 und 560 cm^{-1} verursachen. Das eingehendere Studium der bekannten Halogen-Spektren, ebenso wie theoretische Erwägungen, scheinen aber der Existenz von „inneren“ Schwingungen zu widersprechen. Da eine befriedigende Deutung der Frequenzen mit niedrigen Werten überhaupt noch aussteht, müssen wir es bei der Feststellung bewenden lassen, daß die Konstanz der Schwingungen in diesem Frequenz-Bereich nicht gegeben und uns daher eine befriedigende Zuordnung zu bestimmten Atomen oder Gruppen nicht gelungen ist.

6. Die Bestimmung konstitutiver Einflüsse.

Wie auf S. 258 bereits erwähnt wurde, und wie im dritten Teil näher ausgeführt werden wird, wächst im allgemeinen die Frequenz einer Raman-Linie mit zunehmender Bindungsfestigkeit und abnehmender Masse der beteiligten schwingenden Atome oder Gruppen. Bei den eben besprochenen konstanten Schwingungen müßte die Frequenz, wenn die Masse des ganzen Moleküles in Frage käme, ganz bedeutende Variationen aufweisen, wenn, um ein Beispiel zu sagen, die Carbonyl-Frequenz in Acetaldehyd Nr. 19 mit der in Benzaldehyd Nr. 22 verglichen wird. Daß diese Variation nicht eintritt, beweist, daß die Frequenz in allen Fällen durch die Schwingung C gegen O, also durch Schwingen derselben Massen, entstanden ist. Die kleinen, trotzdem eintretenden Lagen-Änderungen der Linien müssen daher

auf eine geringe Änderung der Bindekräfte zurückgeführt werden, Änderungen in ein und derselben Bindung, die von konstitutiven Einflüssen herühren. Diese konstitutiven Einflüsse sollen an einigen der in Ziffer 6 behandelten chemischen Bindungen im folgenden besprochen werden.

Die C-H-Bindung: Die fürs erste ganz unübersichtlichen Verschiebungen und Aufspaltungen der in das Intervall 2800—3100 fallenden C-H-Frequenzen lassen sich, wenn man sie nach der verschiedenartigen Besetzung der restlichen 3 Valenzen des C-Atomes ordnet, ganz gut in ein übersichtliches Schema bringen, wie Tabelle 1 (S. 264/5) an einer größeren Zahl von Verbindungen zeigt.

Die erste Spalte der Tabelle verweist auf die Nummer des betreffenden Spektrums in den Figuren 4—9, die zweite auf den Autor, die dritte enthält die Strukturformel, die nächsten 7 Spalten sind für die jeweils im Molekül vorkommenden Atom-Gruppierungen bestimmt, wobei an erster Stelle die schon in Ziffer 5 besprochene Frequenz um 1440 eingeordnet ist. Die letzte Spalte enthält Frequenzen, die sich ohne widerspruchsvolle Abweichung vom Mittelwert der Spalten in diesen nicht unterbringen lassen. Breite Linien sind mit einem „b“ neben der Angabe über die relative Intensität versehen; bei Doppellinien wurde ein Mittelwert angegeben und dieser durch beigesetztes „d“ gekennzeichnet.

Stellen, für die nach dem Bau des Moleküles in irgendeiner Spalte das Vorhandensein einer Frequenz zu erwarten wäre, ohne daß sie beobachtet wurde, sind durch einen Querstrich markiert; solcher Stellen gibt es allerdings viele, ohne daß uns dies ein wesentlicher Einwand gegen die Brauchbarkeit des Schemas zu sein scheint. Überbleibende Linien dagegen, die einen solchen Einwand darstellen würden, sind nur in sehr wenigen Fällen vorhanden und betreffen (abgesehen vom Propylbromid) nur schwache Linien.

Eine grobe Abweichung von diesem Schema würde das Vorhandensein der von P. Daure, sowie von Dillon-Dickinson¹¹⁾ gefundenen Frequenz $\nu' = 3000 \text{ cm}^{-1}$ in Aceton bedeuten. Wir fanden jedoch diese Linie weder in unserer ersten Aufnahme, noch bei 2-facher Wiederholung mit der über die Bisulfit-Verbindung gereinigten und 2-mal fraktionierten Substanz, obwohl zuletzt die Expositionszeit von 2 auf 10 Stdn. hinaufgesetzt wurde.

Verwiesen sei endlich in diesem Zusammenhang auf die besonders starke Verfestigung der C-H-Bindung im Acetylen, wo die Frequenz nach Daures Befund bis 3320 verschoben wird. (In Nr. 18 der Fig. 4 nicht eingezeichnet.)

Die C:O-Bindung: Die Anzahl der untersuchten Körper ist hier schon groß genug, daß der Vergleich der Frequenzen Regelmäßigkeiten bezgl. der konstitutiven Einflüsse auf die C:O-Bindung erkennen läßt.

Greift man zunächst diejenigen Verbindungen heraus, die als einen Substituenten an der zweiwertigen CO-Gruppe stets ein CH_3 enthalten, während der andere Substituent variiert, dann ergibt sich, nach der Größe des Frequenz-Mittelwertes geordnet, der obere Teil von Tabelle 2; den unteren Teil erhält man, wenn man H als konstanten Substituenten nimmt und die zweite Gruppe variiert.

¹¹⁾ R. T. Dillon, R. G. Dickinson, Proceed. Nat. Acad. Sciences, Washington 15, 699 [1929].

Ta-

Nr.	Autor	Strukturformel	H · —C— · H
31	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CO.OH}$	1430 (1/2)
32	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{CO.OH}$	1444 (1d)
33	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO.OH}$	1439 (od)
36	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CO.O.CH}_3$	1443 (1b)
37	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CO.O.CH}_2.\text{CH}_3$	1442 (3b)
39	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{CO.O.CH}_2.\text{CH}_3$	1450 (2b)
40	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO.O.CH}_2.\text{CH}_3$	1447 (3b)
48	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CO.O.NH}_4$	1410 (1b)
47	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CO.O.Na}$	1411 (4b)
41	D. K.	$\text{N}:\text{C.CH}_2.\text{CO.O.CH}_2.\text{CH}_3$	1449 (2b)
—	G. V.	$\text{H}_3\text{C.OH}$	1465 (1)
2	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{OH}$	1447 (2b)
—	G. V.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{CH}_2.\text{OH}$	1464 (2)
3	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CO.CH}_3$	1426 (o)
24	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CO.CH}_2.\text{CH}_3$	1445 (2d)
25	G. V.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{CO.CH}_2.\text{CH}_3$	1435 (2d)
26	G. V.	$\text{H}_3\text{C.CO.CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_3$	1446 (1)
19	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CO.H}$	1420 (2b)
21	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{CO.H}$	1420 (3d)
50	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CO.NH}_3$	—
9	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{O.CH}_2.\text{CH}_3$	1448 (2b)
56	G. V.	$\text{H}_3\text{C.NO}_2$	—
82	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{Cl}$	1442 (1b)
85	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{Br}$	1439 (2b)
83	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{CH}_2.\text{Cl}$	1442 (4b)
86	D. K.	$\text{H}_3\text{C.CH}_2.\text{CH}_2.\text{Br}$	1430 (2)
89	D. K.	$\text{Cl.H}_2\text{C.CH}_2.\text{Cl}$	1426 (2b)
90	D. K.	$\text{Br.H}_2\text{C.CH}_2.\text{Br}$	1427 (1b)
88	D. K.	$\text{Cl.CH}_2.\text{Cl}$	1442 (3d)
91	D. K.	$\text{HCl}_2\text{C.CCl}_2\text{H}$	—
92	D. K.	$\text{HBr}_2\text{C.CBr}_2\text{H}$	—
93	D. K.	H.CCl_3	—
94	D. K.	H.CBr_3	—
11	D. K.	HCIC:CClH	—
12	D. K.	$\text{Cl}_2\text{C:CClH}$	—
14	D. K.	$\text{H}_3\text{C:CH.CH}_2.\text{Cl}$	1428 (2d)
15	D. K.	$\text{H}_3\text{C:CH.CH}_2.\text{Br}$	1406 (2)
17	D. K.	$\text{H}_3\text{C:CH.CH}_2.\text{N:C:S}$	1424 (2d)
16	D. K.	$\text{H}_3\text{C:CH.CH}_2.\text{OH}$	1444 (2d)
6	D. K.	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3$	—
69	D. K.	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{O.CH}_3$	1454 (1b)
27	D. K.	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CH}_3$	1483 (1/2)
76	D. K.	o }	1453 (2)
78	D. K.	p } $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	1443 (2b)
77	D. K.	m } $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	1444 (1b)
75	D. K.	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_3$	1444 (3b)
71	D. K.	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1445 (1/4)
73	D. K.	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{Cl}$	—
72	D. K.	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{OH}$	—
Mittelwerte			1440

belle I.

	H H—C—C H	H X—C—X H	X H—C—X X	H C=C H	H. H. H.	H X—C=C H	Rest
—	2935 (4)
—	2944 (2b)	2979 (2)
2878 (1/2)	2940 (2)	—
2840 (1/2b)	2939 (3b)
—	2921 (5)	2960 (3)
—	2936 (3b)	2977 (3)
2868 (3)	2932 (3b)	—
—	2927 (4b)
—	2934 (5b)
—	2935 (5b)	2977 (4b)
2834 (3)	2939 (3)
2890 (4b)	2926 (5b)	2968 (3)
2873 (4)	2929 (3d)	2970 (1)
—	2920 (3)
—	2913 (4b)	2973 (3b)
—	2925 (6)	—
2866 (3)	2913 (5)	—
—	2914 (6b)
2898 (5b)	2942 (4)	2981 (3b)
—	2932 (3b)
2858 (3b)	2926 (4b)	2973 (3b)
—	2961 (5)	3042 (0)
—	2930 (3b)	—
—	2945 (4)	2962 (4b)
2870 (5)	2938 (6b)	—
2862 (1b)	2935 (4)	2959 (5b)	3000 (2b)
..	..	2955 (5b)
..	..	2959 (5d)
..	..	2985 (5b)
..	2986 (6b)	2777 (1/2)
..	2986 (4b)	2796 (1)
..	3016 (3b)
..	3021 (4b)
..	3076 (5b)	..
..	3080 (4b)	..
..	..	2956 (5)	..	3018 (5)	..	3088 (2b)	..
..	..	2966 (5b)	..	3011 (2b)	..	3085 (1/2)	..
..	..	2950 (5d)	..	3022 (3)	..	—	..
..	..	—	..	3014 (3)	..	(3079) (1)	{ (2868)? (2928)? 2984 (0)
—	2917 (0b)	3048 (5b)
—	2949 (3b)	3062 (5b)
—	2923 (4b)	3063 (4b)
—	2916 (4b)	3043 (4b)
2864 (1)	2917 (4)	3040 (3b)
2849 (1)	2917 (4)	3042 (4b)
—	2934 (3b)	2962 (1/2b)	3051 (5b)
—	2913 (1/2)	3055 (3b)
..	..	2962 (1b)	3046 (2b)
..	..	—	3050 (3b)
2865	2929	2967	3000	3016	3050	3080	..

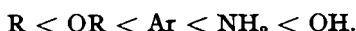
Tabelle 2.

Substanz		Typus	
Essigsäure	1656		
Propionsäure	1646		
Buttersäure	1657		
Acetophenon	1678	H ₃ C.CO.Ar	1678
Aceton	1704		1707
Methyl-äthyl-keton	1710	H ₃ C.CO.R	
Acetaldehyd	1716	H ₃ C.CO.H	1716
Essigsaurer Methyl	1724		
Essigsaurer Äthyl	1732	H ₃ C.CO.OR	1726
Essigsaurer Amyl (iso)	1722		
Ameisensäure	1646	H.CO.OH	1646
Formamid	1680	H.CO.NH ₂	1680
Benzaldehyd	1696	H.CO.Ar	1696
Ameisensaures Äthyl	1710	H.CO.OR	1710
Acetaldehyd	1716		1717
Propionaldehyd	1719	H.CO.R	

Im ersten Fall ordnen sich die Substituenten nach ihrem bindungs-lockernden Einfluß in die Reihe (R = Alkyl, Ar = Aryl):



im zweiten Fall in die Reihe:



Am stärksten lockernd wirkt die OH-Gruppe, die den Wert der C:O-Frequenz im Mittel auf 1650 herabdrückt; so daß man der chemischen Sonderstellung des Carboxyls die Sonderstellung dieses Wertes als typisch gegenüberstellen kann.

Bemerkenswert sind ferner die folgenden beiden Tatsachen: Erstens, daß (vergl. Nr. 41 mit 37) die Gruppe CH₂.CN verfestigend wirkt gegenüber der Methylgruppe; zweitens die (auch bei der aliphatischen und aromatischen C-H-Bindung bemerkbare) Verfestigung durch benachbarte Cl-Atome; man vergleiche Benzylchlorid Nr. 29 und Chloral Nr. 20 mit den übrigen Fällen.

In ähnlicher Weise können die konstitutiven Einflüsse bei den Frequenzen der C:C-Bindung, NO₂-Gruppe, der C:N-Gruppe usw. verfolgt werden; wir glauben aber, an obigen zwei Beispielen (C.H und C:O), wobei die Aussagen sich auf ein größeres Beobachtungsmaterial stützen, die Verwertbarkeit der Raman-Spektren in dieser Hinsicht genügend dargetan zu haben. Nur auf zwei weitere Einzelheiten möchten wir kurz verweisen: 1. Die tiefsten Werte für die Frequenz der C:N- und NO₂-Gruppe treten im CN-Ion (KCN in H₂O, Spektrum Nr. 54) (Spektrum Nr. 62), sowie im NO₂-Ion der verdünnten Natriumnitrit-Lösung (vergl. Nr. 63) auf. 2. Der Vergleich der Biderivate des Benzols (Nr. 76–81) zeigt weiter, daß bei den *o*- und *p*-dirigierenden Substituenten I. Klasse die an den Normallinien des Benzols hervorgerufenen Veränderungen am stärksten in *o*- und *p*-Stellung, nur wenig merklich dagegen in *m*-Stellung sind.

7. Konstitutions-Probleme.

Die Konstitution der Salpetersäure: In einer der ersten Raman-Arbeiten untersuchten A. Carelli, P. Pringsheim und B. Rosen¹²⁾ die wäßrigen Lösungen einiger anorganischer Körper und fanden dabei, daß Salpetersäure (etwa 60-proz.) außer den für den Komplex NO_3 charakteristischen Linien eine ziemlich starke Linie bei 1310 cm^{-1} aufwies, die nicht in den untersuchten Nitraten, wohl aber in dem ebenfalls untersuchten Na-Nitrit vorhanden war.

Wir zogen daraus den Schluß, daß die Frequenz 1310 durch den undissoziierten Anteil der HNO_3 , dem man die Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ zuteilen muß, d. i. also durch die NO_2 -Gruppe, verursacht sein und daher auch im Nitrit auftreten müsse. Die inzwischen untersuchten organischen Nitrokörper beweisen die Zugehörigkeit der Frequenz um 1300 zur NO_2 -Gruppe und stützen somit den von uns anfangs gezogenen Schluß.

Es dürfte daher kaum zweifelhaft sein, daß auch in wäßriger Lösung einem nicht unbeträchtlichen Teil der Salpetersäure die Formel $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ zukommt*.

Die Konstitution der CO-Molekel: Wie thermochemische Überlegungen von A. v. Weinberg¹³⁾ zeigen, kann der Sauerstoff im Kohlenoxyd nicht in gleicher Weise gebunden sein, wie etwa in der Carbonylgruppe. Langmuir und Hückel vermuteten, daß in Analogie zu N_2 , das isoster mit CO ist, dreifache Bindung zwischen C und O vorliege. In der Tat zeigt CO-Gas nach den Angaben von Rasetti¹⁴⁾ eine Frequenz bei 2155 cm^{-1} in unmittelbarer Nähe der zur N:N-Bindung gehörigen Frequenz 2329, der zur C:N-Bindung gehörigen Frequenz 2200 und der zur C:C-Bindung gehörigen Frequenz 1960 cm^{-1} , während die Frequenzen der Doppelbindungen zwischen 1500 und 1700 cm^{-1} liegen. Dadurch ist die Annahme der dreifachen Bindung in C:O wohl sichergestellt.

Die Konstitution des Benzols: Es ist auffallend, daß von den für den Benzolkern charakteristischen Raman-Frequenzen die starke Linie bei 997 zusammenfällt mit der der C-C-Bindung zuzuschreibenden (vergl. S. 273) Linie bei 990 in Äthan (Nr. 1); daß die starke Benzol-Linie bei 1590 so nahe liegt der zur C:C-Bindung gehörigen Frequenz 1620 im Äthylen Nr. 10; und daß die aromatische C-H-Frequenz mit $\nu' = 3050$ so nahe übereinstimmt mit der C-H-Schwingung, die laut Tabelle I in den Allyl-Derivaten (Nr. 14, 15, 16) dem Bindungs-Typus $-\text{C}:\text{CH}-\text{C}$ zukommt. Wenn gleich man keine rechte mechanische Vorstellung dafür aufbringen kann, warum sich im Benzolring die C:C-Bindung ungestört äußern können sollte, spricht dies alles doch sehr für eine dem Typus $-\text{C}:\text{CH}-\text{C}$ ähnliche Verknüpfung der C-Atome im Benzolkern, spricht also für die Kekulé-Formel.

Ferner möchten wir auf ein Problem hinweisen, dem wir selbst schon viel Mühe und Arbeit zugewendet haben. Wir finden im Benzol eine Raman-Frequenz bei 2920, die sonst nur bei aliphatischer C-H-Bindung auf-

¹²⁾ A. Carelli, P. Pringsheim u. B. Rosen, Ztschr. Physik **51**, 511 [1928].

* Anmerk. bei der Korrektur: Vergl. die inzwischen erschienene Arbeit von Ramakrishna Rao Nature **124**, 762 [1929].

¹³⁾ A. v. Weinberg, B. **58**, 1347, 1519 [1920].

¹⁴⁾ A. Eucken, A. **440**, 111 [1924].

¹⁵⁾ H. G. Grimm, Atombau und Chemie, Handb. d. Physik **24**, 517 [1928].

¹⁶⁾ F. Rasetti, Nature **123**, 205 [1929].

tritt und die selbst im sorgfältigst gereinigten Benzol nichts an Intensität einbüßt. Diese Linie verschwindet in allen einfach substituierten Benzol-Derivaten, sofern der Substituent selbst nicht etwa eine aliphatische C-H-Bindung mitbringt. Als Erklärung für diese Erscheinung scheinen uns zwei Möglichkeiten in Frage zu kommen. Entweder ist eines, und nur eines, der 6 H-Atome lockerer gebunden als die übrigen 5; dann wird sich jeder Substituent an dieser Stelle kleinsten Widerandes ansetzen. Rein chemische Erfahrungen scheinen uns nicht gegen diese Möglichkeit zu sprechen, denn die bekannten Nachweise von der Gleichwertigkeit der Benzol-Wasserstoffatome setzen voraus, daß während des Konstitutions-Beweises kein Platzwechsel stattfindet — eine Voraussetzung, die kaum zutreffen dürfte, wenn eines der H-Atome wirklich lockerer gebunden wäre. Oder aber, die Schwingung 2920 ist hier der Ausfluß vorhandener volliger Symmetrie und verschwindet, wenn diese gestört wird. Daß diese Symmetrie-Schwingung gerade mit der aliphatischen C-H-Schwingung zusammenfällt, müßte als zufällig angesehen werden; die quantitative Möglichkeit dieser Annahme haben wir in einer unserer zitierten Arbeiten (IV) nachzuweisen versucht. Voll befriedigend scheint uns keine der beiden Erklärungen.

Die Konstitution des Allylsenföles: Allylsenföl (vergl. Nr. 17) zeigt bei 2108 und 2159 cm^{-1} zwei Frequenzen, die nach der üblichen Formulierung der Senföle (R.N : C : S) dort nicht erwartet werden können, da die Frequenzen für eine Doppelbindung zu hoch sind und bereits im Gebiete der Frequenzen für dreifache Bindung (1900—2300) liegen.

Möglich wäre, daß das Senföl bei der Bestrahlung teilweise in das isomere Rhodanat, N : C.S.R, oder daß es unter Abspaltung von Schwefel in Allylcyanid übergeht; letzteres findet ja bei längerer Einwirkung von Wasser auf Allylsenföl tatsächlich statt.

Da aber die gefundene Frequenz einerseits doppelt ist und andererseits niedriger liegt als der Schwingung der gewöhnlichen C : N-Gruppe entspricht, so glauben wir, mit obigen beiden Möglichkeiten zur Erklärung nicht aus-

$\text{CH}_2:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{N} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{S} \end{smallmatrix}$

kommen zu können; wir stellen daher die nebenstehende Formulierung des Allylsenföles zur Diskussion. Die Annahme eines Dreiringes würde sowohl mit dem Raman-Befund als mit der sonst schwer erklärbaren Tatsache in Einklang zu bringen sein, daß die Senföle — im Gegensatz zu den verwandten Isocyanaten — nicht zur Polymerisation neigen. Wenn also nicht andere, uns vielleicht entgangene Umstände im chemischen Verhalten des Allylsenföles dagegen sprechen¹⁷⁾, würden wir die obige Formulierung vorschlagen.

C. Quantitative Folgerungen.

S. Allgemeines.

In diesem dritten Teil soll der Versuch gemacht werden, die Angaben der Raman-Spektren auch zu quantitativen Aussagen zu verwerten; dazu ist es nötig, einiges aus der Theorie der linearen Schwingungen — als Äußerung der Schwingungen der Atome im Molekül-Verband wird ja der

¹⁷⁾ vergl. z. B. W. Perschke, B. 62, 3054 [1929].

Raman-Effekt bedeutet — bereitzustellen, um aus der gegebenen Raman-Frequenz auf das schwingende System und seine Eigenschaften zurückzuschließen zu können.

Gegeben sei ein zweiatomiges Molekül, in welchem die beiden Atome mit den Massen m_1 und m_2 durch das Zusammenwirken von anziehenden und abstoßenden Kräften in der gegenseitigen Normal-Entfernung r_0 im Gleichgewicht gehalten werden. Beide Arten von Kräften werden mit der Entfernung abnehmen; damit es überhaupt zu einer Molekül-Bildung kommt, muß der Anziehungs-Bereich größer sein als der Abstoßungs-Bereich, d. h. die abstoßende Kraft muß mit der Entfernung r schneller abnehmen und früher verschwinden als die anziehende Kraft. Als Funktion von r aufgetragen, wird man also in graphischer Darstellung etwa einen Kurvenverlauf wie den der gestrichelten Kurven in Abbild. 10 erwarten. Die beiden in

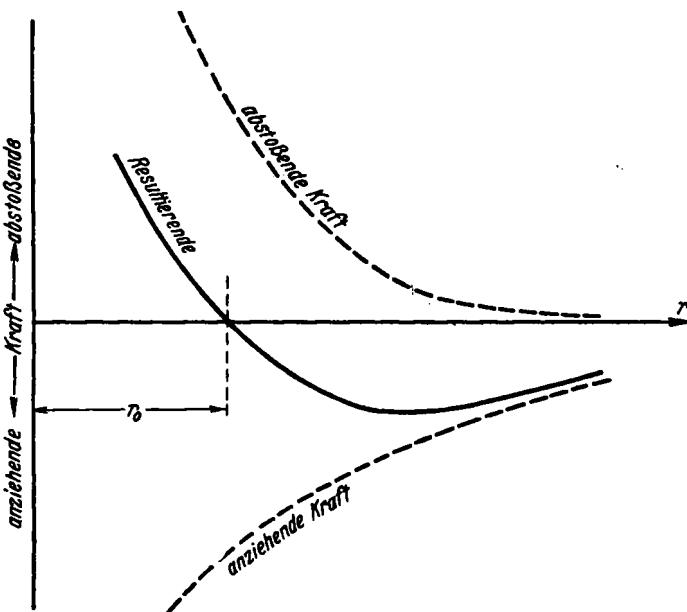


Fig. 10.

der r -Richtung wirkenden Kräfte setzen sich zusammen zur Resultierenden, die bei r_0 die r -Achse schneidet und dort den Wert Null hat; befinden sich die beiden Atome in der Entfernung r_0 voneinander, so sind sie kraftfrei und in der Gleichgewichtslage. Verkleinern sie ihre Entfernung um $r-r_0 = -x$ so kommen sie in den Abstoßungs-Bereich der Resultierenden, vergrößern sie die Normal-Entfernung um $r-r_0 = +x$, so gelangen sie in den Anziehungs-Bereich der Resultierenden; in beiden Fällen treten also „rücktreibende“ Kräfte auf, die $x = 0$ zu machen bestrebt sind. Die beiden Atome können somit um die Normal-Entfernung r schwingen.

9. Harmonische Schwingungen.

Den einfachsten Fall für den Verlauf der resultierenden Kraftkurve erhält man, wenn sie für das für die Schwingungs-Amplituden in Betracht kommende r -Intervall als Gerade aufgefaßt werden kann; dann gilt offenbar:

$$K = f \cdot x \dots \dots \dots \text{1)}$$

die Kraft ist der Elongation x proportional. (In unmittelbarer Umgebung des Punktes r_0 , also für Schwingungen mit unendlich kleiner Amplitude, wird sich übrigens jeder beliebige Kraftverlauf durch 1) darstellen lassen, so daß der durch Gleich. 1) dargestellte Spezialfall zum allgemeinen Fall wird, sofern man sich auf Schwingungen mit unendlich kleiner Amplitude beschränkt.)

Die elementare Mechanik lehrt, daß bei Giltigkeit des Kraft-Gesetzes 1) die Frequenz (Zahl der Schwingungen je Sekunde) zu berechnen ist nach:

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \dots \dots \dots \text{2)}$$

worin μ , die sog. „reduzierte“ Masse, gegeben ist aus $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$. Zum Zeichen, daß die Frequenz unter Voraussetzung der Giltigkeit von 1) abgeleitet wurde, wurde ω mit dem Index Null versehen.

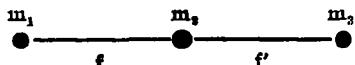


Fig. 11.

Handelt es sich um die Schwingungen eines Systems von drei Massen (Abbildung. 11), die durch rücktreibende Kräfte $f \cdot x$ und $f' \cdot x$ an die bezgl. Ruhelagen gebunden sind, so können, wie die Rechnung zeigt, zwei longitudinale Schwingungen mit den Frequenzen ω_{01} und ω_{02} auftreten, die gegeben sind aus:

$$\omega_{01,02}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \left[\left(\frac{f}{\mu} + \frac{f'}{\mu'} \right) \pm \sqrt{\left(\frac{f}{\mu} + \frac{f'}{\mu'} \right)^2 - 4 \frac{f'}{\mu'} \cdot \frac{f}{\mu''}} \right] \dots \dots \text{3),}$$

wobei $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$; $1/\mu' = 1/m_2 + 1/m_3$; $1/\mu'' = 1/m_1 + 1/m_2 + m_3$.

Diese Formel 3 kann z. B. dazu benutzt werden, den im ersten Teil rein phänomenologisch verwendeten Begriff der „inneren“ Schwingung analytisch zu fassen und die Bedingungen für ihr Zustandekommen festzulegen. Liegen nämlich die Verhältnisse in einem solchen Dreiersystem [etwa $C_6H_5 \cdot O \cdot H$ oder $(CH_3) \cdot (CH) : (CH_2)$] so, daß f/μ klein genug ist, um additiv neben f'/μ' vernachlässigt werden zu können, dann geht Gleich. 2 über in:

$$\omega_{01,02}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \frac{1}{2} \frac{f'}{\mu'} \left[1 \pm \left(1 - 2 \frac{f}{\mu''} \left| \frac{f'}{\mu'} \right| \right) \right] \dots \dots \dots \text{3a),}$$

woraus folgt:

$$\omega_{01}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{f'}{\mu'}, \quad \omega_{02}^2 = \frac{1}{4\pi^2} \frac{f}{\mu''}.$$

Die erste dieser beiden Frequenzen, ω_{01} , hat also, wie der Vergleich mit Gleich. 2 lehrt, denselben Wert, wie wenn überhaupt nur m_2 und m_3 und die rücktreibende Kraft $f' \cdot x$ vorhanden wäre. Wie demnach m_1 und f beschaffen sind, ist für ω_{01} gleichgültig, wenn nur f/μ klein gegen f'/μ' ist, sei es deshalb, weil f sehr klein gegen f' oder weil μ sehr groß gegen μ' ist. (Im Phenol z. B. sind f und f' nicht sehr verschieden, aber C_6H_5 mit $m_1 = 77$, O mit $m_2 = 16$, H mit $m_3 = 1$ geben $\mu = 14 \mu'$). Diese vom übrigen Aufbau

des Moleküls unabhängige Schwingung ist eine „innere“ und ist eben wegen dieser Unabhängigkeit charakteristisch für den Bau einer Gruppe wie O.H, C.H, C:O, C:C, C:N etc. Moleküle, in denen derartige innere Schwingungen nachweisbar sind, müssen aber nach Gleich. 3a) auch einer Schwingung mit der Frequenz ω_{03} fähig sein. Da das in ω_{02} vorkommende $1/\mu' = 1/m_1 + 1/(m_2 + m_3)$ ist, so bedeutet dies eine Bewegung, bei der die ganze Masse der aus $m_2 + m_3$ gebildeten Gruppe (O.H) oder (C:N) oder (C:O) gegen den Molekülrest m_1 schwingt; das ist die „äußere“ Schwingung. Damit innere und äußere Schwingungen auftreten, muß $f/\mu < f'/\mu'$ sein, das heißt mit anderen Worten, das Quadrat der Frequenz, mit der das System $m_1 - m_2$ schwingen würde, muß klein sein gegen das Quadrat der Frequenz der inneren Schwingung des Systems $m_2 - m_3$.

Tritt nun ein atomares System $m_1 - m_2$, dessen mechanische Frequenz ω_0 durch Gleich. 2 gegeben ist, mit Strahlung in energetische Wechselwirkung, so erfolgt der Energie-Austausch quantenhaft. Die Amplitude des Systems kann nicht wie in der makroskopischen Mechanik stetig zunehmen, sondern nur in Stufen; jeder dieser Stufen kommt ein Energie-Wert zu, der nach der Quanten-Theorie gegeben ist durch:

worin n eine ganze Zahl und h das Plancksche Wirkungs-Quantum ist. Ist E_n gegeben, so berechnet man umgekehrt die mechanische Frequenz nach:

Erfolgt die Energie-Änderung eines Systemes durch Einstrahlung oder Ausstrahlung, so gilt als zweite Quanten-Vorschrift:

worin γ die Frequenz dieser Strahlung ist. Gleich. 4 und 6 kombiniert, geben:

$$h\nu = n_2 h\omega_0 - n_1 h\omega_0 = h\omega_0 (n_2 - n_1)$$

oder für den beim Raman-Effekt anscheinend überwiegend auftretenden Fall, daß das System aus dem Grundzustand mit $n_1 = 0$ (Amplitude = 0)

auf den ersten Quanten-Zustand mit $n_2 = 1$ (Amplitude = $\frac{1}{2\pi\omega_0}\sqrt{\frac{2\hbar\nu}{\mu}}$) gehoben wird:

wenn ν die dem Spektrum zu entnehmende Frequenz der Raman-Linie bedeutet. Diese Gleichung hat in unsrern Arbeiten eine doppelte Verwendung gefunden; einerseits zum Vergleich der inneren Schwingungen verschiedener Gruppen untereinander, andererseits zum Vergleich der äußeren Schwingungen ein und derselben Gruppe gegen verschiedene Molekülreste.

Im ersten Fall — etwa beim Vergleich der inneren Schwingungen von C. H oder C : C oder C : N usw. — ändern sich in 7) sowohl der Wert für f als für μ ; da nach der Definition der inneren Schwingung nur die Atome m_1 und m_2 beteiligt sind, so ist $1/\mu$ mit umso größerer Sicherheit berechenbar, je besser die zum Entstehen der inneren Schwingung nötigen Bedingungen erfüllt sind, je höher also im allgemeinen die betreffende Frequenz relativ zu allen andern im Spektrum vorhandenen liegt. Ganz unbekannt ist dagegen

zunächst der Wert für f . Wir haben versuchsweise f der aus den Verbrennungswärmen¹⁸⁾ bekannten, in kcal/Mol. angegebenen Spaltungs-Arbeit A proportional gesetzt. Wenn z. B. die Frequenz $\nu' = 3050 \text{ cm}^{-1}$ in Benzol einmal als C.H-Frequenz erkannt, wenn die Spaltungs-Arbeit für C₆H — H zu 101 kcal/Mol. und $1/\mu = 1/12 + 1 = 1.0833$ gegeben ist, dann wird in:

$$\nu' = k \sqrt{\frac{A}{\mu}} \dots \dots \dots \dots \quad 8)$$

der Faktor $k = 291.5$. Unter der Annahme, daß dieser Faktor seinen Wert auch für andere Systeme beibehält, läßt sich die zugehörige Schwingung vorausberechnen. In der Tat ergibt sich so z. B. für C₆H — H mit $A = 92$ und $1/\mu = 1.0833$ der Erwartungswert $\nu' = 2910$, während 2920 im Durchschnitt beobachtet wird; für N:O (in NO₂) berechnet man mit $A = 145$ und $1/\mu = 0.1340$ den Wert $\nu' = 1285$, während 1340 beobachtet wird; für C:O dagegen mit $1/\mu = 0.1458$ berechnet man für die Aldehyde ($A = 183$) $\nu' = 1507$, für die Ketone ($A = 194$) $\nu' = 1552$, während die Beobachtungswerte um etwa 13% höher bei 1696 und 1707 liegen. So brauchbar sich für eine erste Orientierung dieses Verfahren der Vorausberechnung von ν' erwiesen hat, so haben doch das vergrößerte Beobachtungsmaterial sowohl als die theoretische Überlegung gezeigt (vergl. w. u.), daß man damit nur eine erste, ganz grobe Abschätzung des Erwartungswertes erhält.

Durch diese Abschätzung läßt sich aber z. B. ohne weiteres der beim Anblick der Abbildungen 4—9 sofort auffallende Umstand begreiflich machen, daß die Raman-Spektren durchwegs zwischen $\nu' = 1800$ und $\nu' = 2800 \text{ cm}^{-1}$ keine oder nur vereinzelte Linien zeigen. Dies liegt daran, daß die Spaltungs-Arbeiten der einfachen Bindungen relativ wenig variieren, also auch die rücktreibenden Kräfte nicht sehr verschieden zu erwarten sind, daß dagegen bezgl. der Werte für $1/\mu$ die Hydride eine Sonderstellung gegenüber den anderen zweiatomigen organischen Gruppen haben. Für C-H, O-H, N-H ist $1/\mu$ gleich 1.08—1.06, während für die nächst schwerere organische Gruppe mit einfacher Bindung, d. i. C-C bereits $1/\mu = 0.167$ gilt. Die zugehörigen Frequenzen verhalten sich bei ungefähr gleicher rücktreibender Kraft wie $\sqrt{1.08} : \sqrt{0.167}$, d. i. wie 1:0.39. Um diesen Einfluß der vergrößerten Massen wett zu machen, müssen schon doppelte und dreifache Bindungen auftreten, die die Frequenz, wie bei C:C und C:N in das Gebiet zwischen 1600 und 2800 hinauftreiben. So muß also ein linien-armes Intervall entstehen, vorausgesetzt, daß nicht höhere Quanten-Zustände (Obertöne und additive Kombinations-Töne) auftreten. Das tatsächliche Vorhandensein der spektralen Lücke ist dann umgekehrt eine Stütze für die Behauptung, daß solche Fälle nicht oder in nicht merklicher Häufigkeit bzw. Intensität, auftreten, mindestens wenn es sich um die hohen, in diese Lücke fallenden Energie-Werte handelt.

Die zweite Möglichkeit der Verwertung von Gleich. 7 ist dann gegeben, wenn es sich um den Vergleich von Schwingungen handelt, bei denen aller Voraussicht nach f denselben Wert hat, und $1/\mu$ allein sich ändert. Die Schwierigkeit liegt jetzt in der richtigen Erfassung der beteiligten schwingenden Massen. Einige Beispiele für äußere Schwingungen mögen diesen Fall erläutern.

¹⁸⁾ vergl. etwa H. C. Grimm, Handb. d. Physik, Bd. 24, Kapitel 6, S. 532 ff.

In Fig. 12 sind im oberen Teil die Raman-Spektren der Paraffin-Reihe, im unteren Teil die der Alkohole dargestellt, soweit für diesen Zweck brauchbare Beobachtungen vorhanden sind. Das Beobachtungsmaterial ist nicht einwandfrei; erstens stammt es von verschiedenen Autoren,

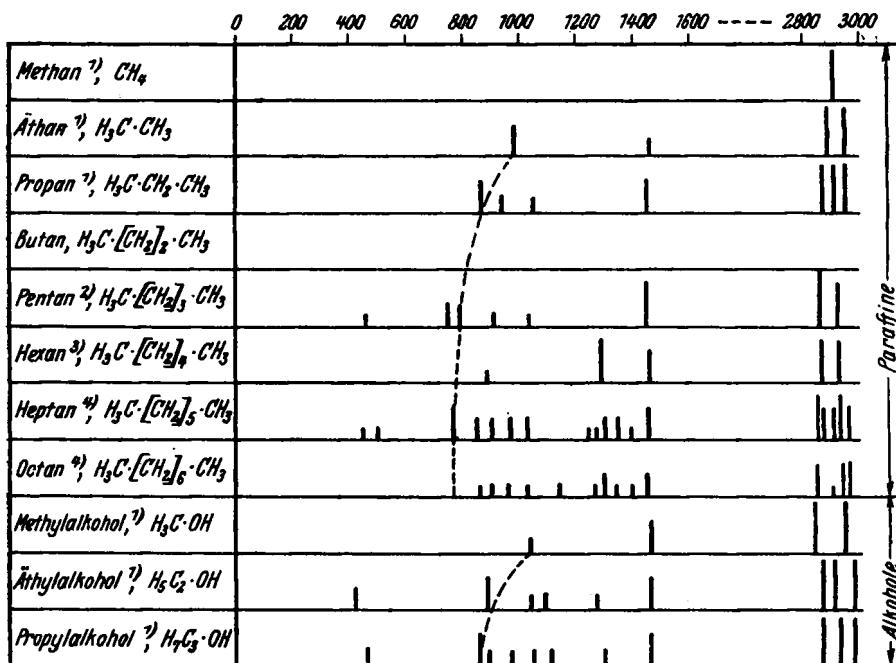


Fig. 12.

ein Umstand, der erfahrungsgemäß die volle Vergleichbarkeit heute noch gefährdet. Zweitens ist insbesondere bei den höheren Gliedern der Paraffin-Reihe mit großer Wahrscheinlichkeit damit zu rechnen, daß durch Anwesenheit von Isomeren das Spektrum unnötig kompliziert und unübersichtlich wurde. Methan, Äthan, Propan wurden in verflüssigtem Zustand von Daure (l. c.) bearbeitet, Hexan von Petrikaln-Hochberg (l. c.), doch ist das Spektrum sicher nicht vollständig; die Angaben für Heptan und Octan wurden einer Arbeit von Ganesan und Venkateswaran (l. c.) entnommen, jedoch nur jene Linien eingetragen, die durch mehrfaches Vorkommen in der Aufnahme gesichert erscheinen. Butan wurde leider noch nicht ausgemessen, Pentan von uns selbst bearbeitet. Die Alkohol-Spektren stammen von Daure.

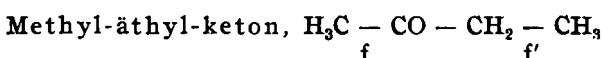
Beim Übergang vom Methan zum Äthan treten (abgesehen von der Aufspaltung der C-H-Frequenz) zwei neue Linien auf, bei 990 und 1460. Letztere ist, wie ein Blick auf diese und die früheren Abbildungen zeigt, eine äußerst konstante, also innere Schwingung, die wir dem Komplex CH_2 bzw. CH_3 zugeordnet haben (vergl. S. 261). Es ist naheliegend, die Frequenz $\nu' = 990$ der Gruppenschwingung $(\text{CH}_3) \cdot (\text{CH}_3)$ zuzuschreiben, zumal sie in der Nähe des nach der Überschlagsformel 8 (mit $A = 71$ für $\text{C}_{\text{al}} - \text{C}_{\text{al}}$, und

$\chi/\mu = 2/15 = 0.1322$) berechneten Erwartungswertes 884 cm^{-1} liegt. Beim Übergang zum Propan verschwindet diese Linie, dafür entstehen drei neue, und für die höheren Reihenglieder vermehrt sich die Linienzahl noch weiter. Nimmt man zunächst an, daß die endständige Methylgruppe CH_3 jeweils gegen den ganzen Molekülrest schwingen kann, so schwingt die Masse 15 gegen 15 in Äthan, gegen 29 in Propan, 57 in Pentan usw. Dadurch verändert sich die reduzierte Masse von $\chi/\mu = 0.1334$ in Äthan auf 0.1012 in Propan, 0.0899 in Butan, 0.0842 in Pentan bis 0.0768 in Octan. Bleibt dabei f unverändert, so sollten diese Gruppen-Schwingungen dort liegen, wo die gestrichelte parabolische Kurve die Grundlinien in der Paraffin-Reihe schneidet. In der Tat finden sich in Propan, Pentan, Heptan, an diesen Stellen kräftige Raman-Linien. Umgekehrt liegen diese Frequenzen, als Funktion von $\sqrt{\chi/\mu}$ aufgetragen, auf einer durch den Koordinaten-Ursprung gehenden Geraden, deren Neigung den Wert für f liefert.

Analogen ergibt sich für die Alkohole; daß im Methylalkohol die Linie bei 1040 der Gruppen-Schwingung ($\text{CH}_3\cdot(\text{OH})$) zukommt, ergibt sich aus dem Vergleich mit dem Äthan-Spektrum. Wenn nun OH statt gegen CH_3 gegen die Komplexe C_2H_5 im Äthyl- und gegen C_3H_7 im Propylalkohol schwingt, so erhält man unter Berücksichtigung der geänderten Massenverhältnisse wieder die gestrichelte Linie und aus ihren Fußpunkten die Erwartungswerte für mögliche Schwingungen. Und das Raman-Spektrum erfüllt diese Erwartung.

Es wäre aber auch denkbar, daß in einem Teil der bestrahlten Moleküle die endständigen Gruppen CH_3 bzw. OH nur gegen die unmittelbar benachbarte Masse der Methylengruppe CH_2 schwingt; dann wäre in den höheren Gliedern bei der Paraffin-Reihe eine Frequenz um 1015, bei den Alkoholen um 1015 und 1070 zu erwarten, je nachdem im letzteren Fall die CH_3 - oder die OH-Gruppe gegen CH_2 schwingt. Alle diese Erwartungswerte scheinen vorzukommen. Es würde den verfügbaren Platz weit überschreiten, wenn man, in dieser Art fortfahrend, zeigen wollte, wie weit sich damit eine Analyse der Spektren treiben läßt. Es spricht vieles dafür, daß mindestens ein Teil der zwischen 700 und 1100 gelegenen Linien so seine Erklärung finden kann. Dagegen spricht die geringe mechanische Wahrscheinlichkeit solcher Schwingungs-Zustände.

Ähnlich, wie in der Paraffin-Reihe die Frequenz der Methylgruppe zu verfolgen ist, kann dies auch für Reihen geschehen, in denen die Methylgruppe das einmal unmittelbar an einer Carbonylgruppe hängt, das andermal durch ein CH_2 von diesem getrennt ist. Man kommt so zu dem Schluß, daß z. B. im



die Frequenz der linken Methylgruppe gegen den Molekülrest zum beobachteten Wert 752, die der rechten Methylgruppe zum Beobachtungswert 812 cm^{-1} gehört. Die Kräfte $f \cdot x$ bzw. $f' \cdot x$ verhalten sich also nach Gleich. 7 wie die Quadrate dieser Frequenzen, d. i. wie $0.858 : 1$. Der Vergleich mit der C-C-Bindung in der Paraffin-Reihe zeigt endlich: Wird die rücktreibende Kraft, die wohl als Maß der Bindungs-Festigkeit angesehen werden darf, für die C-C-Bindung in der Paraffin-Reihe mit dem Normalwert 1 angesetzt, so erniedrigt eine Carbonylgruppe die Festigkeit einer benachbarten

C-C-Bindung auf 0.92 und erhöht die Festigkeit einer darauffolgenden C-C-Bindung auf 1.06.

Wir wollen in eine weitere Diskussion dieses Ergebnisses, das wir ja nicht als absolut feststehend betrachten, nicht näher eingehen. Wir wollen nur zeigen, wie schon eine mit den einfachsten Vorstellungen durchführbare Auslegung der Aussagen der Raman-Spektren mitten in wichtige Probleme der organischen Chemie führt; wir zweifeln nicht daran, daß ein nach Umfang und Verlässlichkeit verbessertes Beobachtungsmaterial, sowie die bei längerer Beschäftigung mit dieser Materie sich steigernde Übersicht und Erfahrung zu wertvollen Beiträgen für die Lösung solcher und anderer Probleme führen wird.

10. Anharmonische Schwingungen.

Wie bereits im vorhergehenden Abschnitt bemerkt wurde, eignet sich die Näherungsformel 8 in Fällen, wo verschiedenartige Bindungen miteinander zu vergleichen sind, zu nicht mehr als höchstens zur ersten ungefähren Überschlagsrechnung. In der auf S. 276 folgenden Tabelle 3 sind die zu bestimmten Bindungen gehörigen Frequenzen, soweit sie sich derzeit mit einiger Sicherheit angeben lassen, zusammengestellt; diese Tabelle enthält in der ersten Spalte die betreffende Bindung, in der zweiten das Molekül, in welchem die Frequenz (4. Spalte) gefunden wurde, und auf dessen schwingende Partner sich die in Spalte 5 angegebene reziproke reduzierte Masse $1/\mu$ bezieht. Spalte 3 gibt den Hinweis auf den Beobachter, Spalte 6 die in kcal/Mol. gemessene Spaltungsarbeit für die betreffende Bindung; in Spalte 7 sind zur Ergänzung Zahlen für die röntgenographisch bestimmten Normaldistanzen der Atome (A und Å aus H. G. Grimm, 1. c.) angegeben.

Spalte 8 enthält den aus v' , $1/\mu$ und A nach Gleich. 8 berechneten Proportionalitäts-Faktor k, der bei allgemeiner Anwendbarkeit von 8) in allen Fällen konstant sein sollte. Man sieht, daß dies nur innerhalb gewisser Bindungsgruppen, aber nicht allgemein der Fall ist. So findet man für k z. B. den recht konstanten Wert 293 für die Bindungen H-H, C-H, O-H, Cl-H, während N-H mit 329 herausfällt; $k \sim 325$ findet sich bei N-H, C-C, C:O, C-O, C-N; $k \sim 348$ bei C:O, O:O; $k \sim 386$ bei C:C, C:C, C:N, N:N, die letzteren zwei Werte also durchwegs bei mehrfachen Bindungen. Auf die Bedeutung der Zahlen in den Spalten 9-12 wird später zurückgekommen werden.

An Stelle der ersten Näherung Gleich. 1 für die Abhängigkeit der rücktreibenden Kraft von der Entfernung, die im allgemeinen nur für unendlich kleine Amplituden zulässig sein wird, möge als zweite Näherung der Ansatz:

verwendet werden, den man erhält, wenn $K = \varphi(x)$ nach dem Taylor-schen Satz entwickelt und die Reihe nach dem zweiten, in x quadratischen Glied abgebrochen wird; c ist eine neue Konstante, die für die Stärke der Asymmetrie der Schwingung maßgebend ist. Asymmetrisch muß die Schwingung nun werden, da die Kraft K wegen des für Vorzeichen-Wechsel von x unempfindlichen quadratischen Gliedes für plus- und minus-Werte von x verschieden groß wird; oder mit andern Worten: die beim Durchschwingen durch die Normallage vorhandene Bewegungs-Energie wird durch die Arbeit gegen die rücktreibenden Kräfte links in Abbild. 10 wegen der größeren

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Bin- dung	An- merkung	ν' in cm^{-1}	I	A in kcal/Mol	τ_0 in 10^{-8} sec	$k = \sqrt{\frac{\mu}{A}}$	b' in cm^{-1}	ω_0' in 10^{-8} cm	a in 10^{-8} cm	f, r em	Bin- dung	
H-H	H ₂	¹⁹⁾	4149	2.00	100	0.45	293	1.30	4279	0.177	5.38	H-H
-C-H	arom.	7)	3050	1.0834	101	1.05	292	68	3118	0.153	5.26	C ₆ H ₅
C-H	aliph.	7)	2920	1.0834	92	...	293	68	2988	0.161	4.77	C ₂ H ₅
O-H	OH ₂	7)	3419	1.0625	120	1.11	300	72	3491	0.143	6.72	O-H
N-H	NH ₃	7)	3334	1.0714	98	...	329	85	3419	0.145	6.39	N-H
Cl-H	HCl	²⁰⁾	2890	1.0282	100	1.28	294	62	2952	0.153	4.38	Cl-H
C ₂ H	C ₂ H ₂	⁶⁾	1960	0.1540	166	...	387	15	1975	0.072	14.8	C ₂ H
C ₂ C	C ₂ H ₄	⁶⁾	1620	0.1428	125	...	384	15	1635	0.077	11.0	C ₂ C
C ₃ C	C ₃ H ₆	⁶⁾	990	0.1334	71	1.51	322	10	1000	0.095	4.40	C ₃ C
C ₃ O	CO	¹⁹⁾	2155	0.1459	257	1.16	352	13	2168	0.067	18.8	C ₃ O
C ₂ O	CO ₂	7)	1700	0.1459	203	1.1	325	10	1710	0.076	11.7	C ₂ O
C-O	CH ₃ OH	7)	1031	0.1254	91	...	326	8	1039	0.090	5.05	C-O
C ₂ N	CN	7)	2240	0.1548	212	...	391	17	2257	0.068	19.2	C ₂ N
C-N	H ₃ C-CO-NH ₂	7)	860	0.0981	70	1.48	328	8	868	0.087	4.5	C-N
O-O	O ₂	¹⁹⁾	1552	0.1250	162	0.85	345	11	1563	0.073	11.1	O-O
N ₂ N	N ₂	¹⁹⁾	2329	0.1428	263	1.12	380	15	2344	0.064	23.1	N ₂ N

¹⁹⁾ J. C. McLennan, J. H. McLeod, Transact. Roy. Soc. Canada [3] **23**, 19 [1929];²⁰⁾ Nature **123**, 160 [1929].²¹⁾ R. W. Wood, Philos. Magazine **7**, 744 [1929]; Nature **123**, 279 [1929].

Steile der Kraftkurve früher verbraucht als rechts, die linke Amplitude x ist kleiner als die rechte.

Nach der Quanten-Theorie²¹⁾ ist für den anharmonischen Fall die Energie im n -ten Quanten-Zustand gegeben durch:

$$E_n = n \hbar \omega_0 - n^2 \hbar b \dots \dots \dots \text{10),}$$

worin b wieder ein Maß für die Stärke der Abweichung vom einfachen Fall der Gleich. 4 ist; b möge „Asymmetrie-Koeffizient“ genannt werden.

Die Frequenz ν_n der Strahlung, die das System von der Energie Null auf die Energie E_n „aufschaukeln“ kann, ist nach Gleich. 6 gegeben durch:

$$\nu_n = \frac{1}{\hbar} (E_n - E_0) = n \omega_0 - n^2 b \dots \dots \dots \text{10a).}$$

Diese Strahlungs-Frequenzen haben für $n = 1, 2, 3 \dots$ die Werte:

$$\omega_0 (1 - b/\omega_0), 2 \omega_0 (1 - 2 b/\omega_0), 3 \omega_0 (1 - 3 b/\omega_0),$$

sind also unharmonische Obertöne, während sie im Falle der Giltigkeit von Gleich. 7 die Reihe der harmonischen Obertöne: $\omega_0, 2 \omega_0, 3 \omega_0 \dots$ durchlaufen.

Die Schwingungs-Frequenz des durch Strahlung angeregten Systemes im n -ten Quanten-Zustand findet man nach der Vorschrift 5) zu:

$$\omega_n = 1/\hbar \partial E_n / \partial n = \omega_0 - 2 n b. \dots \dots \dots \text{11).}$$

Das bedeutet, daß ω_n mit Erhöhung des Quanten-Zustandes abnimmt; der höchste Quanten-Zustand ist somit²²⁾ erreicht, wenn $\omega_n = 0$ wird, das ist nach Gleich. 11 für $n^* = \omega_0/2b$; oberhalb dieses Zustandes ist eine quanten-hafte Energie-Änderung nicht mehr möglich, das System ist keiner periodischen Bewegung mehr fähig, es muß Dissoziation eintreten. Diese maximal zuführbare Energie, die Dissoziations-Arbeit, ist daher gegeben durch:

$$E^* = n^* \hbar \omega_0 - (n^*)^2 b \hbar = \hbar \omega_0^2 / 4b \dots \dots \dots \text{12)$$

Durch Gleich. 12 ist die in Erg gemessene Dissoziations-Arbeit in Verbindung gebracht mit der mechanischen Frequenz ω_0 für unendlich kleine Amplitude und mit dem Asymmetrie-Koeffizienten b . Da, wie bereits erwähnt, nach allen Erfahrungen (nur Mc Lennan und Mc Leod¹⁸⁾ berichten bisher über eine einigermaßen gesicherte Ausnahme bei O_2 und N_2) beim Raman-Effekt das System vom nullten in den ersten Quanten-Zustand gehoben (Linien-Verschiebung nach rot) oder zum Rückfall vom ersten in den nullten angeregt wird (Verschiebung nach blau), so hängt die gemessene Linien-Verschiebung, die „Raman-Frequenz“ ν , mit ω_0 nach Gleich. 10a durch:

$$\nu_1 = \omega_0 - b \dots \dots \dots \dots \dots \text{13)}$$

zusammen.

Die Kombination von Gleich. 13 und Gleich. 12 liefert:

$$E^* = \frac{\hbar}{4} \frac{(\nu + b)^2}{b} \dots \dots \dots \text{12a).}$$

²¹⁾ vergl. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien.

²²⁾ R. T. Birge u. H. Sponer, Physical. Review 28, 259 [1926]; vergl. auch J. W. Ellis, Physical Review 33, 27 [1929].

Ist E^* aus anderweitigen Erfahrungen, etwa aus thermochemischen Messungen, bekannt, so läßt sich bei bekannter Raman-Frequenz ν der Asymmetrie-Koeffizient b berechnen²³⁾.

Der so gewonnene Wert für b (bzw. b' in cm^{-1}) ist in Spalte 9 der Tabelle 3 angeführt. Den bei Kenntnis von b nach Gleich. 13 berechneten Wert für die Frequenz ω_0 mit unendlich kleiner Amplitude enthält Spalte 10. Ist ω_0 bekannt, so kann daraus, ähnlich wie es bereits von Petrikaln²⁴⁾ gelegentlich durchgeführt wurde, die Amplitude a der Schwingung, sowie die in 1 cm Entfernung wirkende rücktreibende Kraft f in 1 cm berechnet werden nach den folgenden Formeln:

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \dots \dots \dots \quad 14)$$

$$\frac{\mu}{|2|} (2\pi a \omega_0)^2 = h \omega_0 \dots \dots \dots \quad 15)$$

In der reduzierten Masse $\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2$ wurden für m die relativen Atomgewichte eingesetzt und μ durch Multiplikation mit $1/L$ auf Absolutgewicht umgerechnet. Alle Zahlen-Rechnungen wurden mit dem Rechenschieber ausgeführt, da das Ausgangs-Zahlenmaterial für ν' und A sicher noch kein endgültiges ist. Die Werte für a und f sind in Spalte 11 und 12 der Tabelle 3 angegeben.

Die Tabelle läßt in bezug auf a und f deutlich erkennen, daß die Einzelwerte sich ähnlich wie der Faktor k (vergl. S. 275) in 4 Gruppen anordnen, und zwar: Dem Verbindungs-Typus X.H entsprechen die Mittelwerte $f = 5.57 \cdot 10^5$ Dyn/cm und $a = 0.153 \cdot 10^{-8}$ cm; die Hydride bilden neben den drei andern Typen, offenbar wegen der Kleinheit des einen Schwingungs-Partners, einen Ausnahmefall. Dem Typus X.X entsprechen die Mittelwerte $f = 4.66$, $a = 0.089$ (unter Weglassung der Zehnerpotenzen); zu X:X gehören die Mittelwerte $f = 11.4$, $a = 0.074$, zu X:X die Mittelwerte $f = 19.0$, $a = 0.068$. Die Einzelwerte innerhalb jeder Gruppe, sowie die Gruppen-Mittelwerte zeigen deutlich daß a mit zunehmendem f abnimmt. Die Mittelwerte für f nehmen für die einfache, zwei- und dreifache Bindung der Gruppen 2-4 zu, wie:

$$4.66 : 11.4 : 19.0 \text{ oder wie } 1 : 2.4 : 4.1,$$

²³⁾ Ist die Spaltungs-Arbeit A in kcal/Mol gegeben, und ist $J = 4.186 \times 10^7$ Erg/cal das mechanische Wärme-Äquivalent, $L = 6.06 \times 10^{23}$ die Loschmidttsche Zahl pro Mol, so wird $E^* = J \cdot A \cdot 1000/L$. Werden ν' und b in cm^{-1} gemessen (also ν' und b') so wird:

$$\frac{4J}{h c L} \cdot A = 1.406 A = \frac{(\nu' + b')^2}{b'}$$

Daraus ist durch ein Näherungsverfahren — man vernachlässigt zuerst b' neben ν' und rechnet einen Näherungswert, der dann in nochmaliger Rechnung neben ν' berücksichtigt wird — b' leicht erhältlich.

²⁴⁾ Petrikaln, Ztschr. Physik 8, 360 [1929]. — In dieser Arbeit wird für die Masse nicht die „reduzierte Masse“, sondern bei C.H und C:N die Masse von H bzw. von N eingesetzt; so als ob der zweite Schwingungs-Partner eine unendlich große Masse hätte und an der Schwingung nicht beteiligt wäre. Dies führt natürlich zu Werten, die merklich verschieden sind von denen der Tabelle 3; die Vertauschung von ν' mit ω_0 trägt weniger aus, weil sich beide Werte prozentuell nicht viel unterscheiden.

also stärker, als nach der Bindung zu erwarten wäre. Bildet man jedoch das Produkt a.f, d. i. die Größe der rücktreibenden Kraft im Umkehrpunkt der Schwingung mit der Frequenz ω_0 bzw. der Mittelwert der Kraft entlang der Elongation, dann ergibt sich die folgende Tabelle 4, in der die Einzelfälle der Tabelle 3 wieder nach obigem Gruppenschema geordnet wurden.

Tabelle 4.

X.H	f.a in 10^{-3} Dyn	X.X	f.a in 10^{-3} Dyn	X:X	f.a in 10^{-3} Dyn	X:X	f.a in 10^{-3} Dyn
C.H	0.775	C.C	0.416	C:C	0.840	C:C	1.085
N.H	0.926	C.N	0.395	—	—	C:N	1.304
O.H	0.960	C.O	0.454	C:O	0.888	C:O	1.269
Cl.H	0.670	—	—	O:O	0.837	N:N	1.476
H.H	0.954	—	—	—	—	—	—
X.H	0.857	X:X	0.422	X:X	0.855	X:X	1.283

Innerhalb jeder Gruppe sind die Werte für a.f von gleicher Größenordnung; bildet man — angesichts des noch wenig gesicherten Ausgangsmaterials, insbesondere der Zahlen für A, dürfte dies vorläufig statthaft sein — ohne Rücksicht auf die individuellen Unterschiede die Mittelwerte, so ergibt sich: Für die Verbindungs-Typen X.X, X:X, X:X verhalten sich die Werte a.f wie:

$$0.422 : 0.855 : 1.283 \text{ oder wie } 1 : 2.02 : 3.04.$$

Die mittlere rücktreibende Kraft bei der Schwingung mit der Grundfrequenz ω_0 nimmt also im Durchschnitt ebenso zu wie die Zahl der besetzten Bindungs-Einheiten.

II. Raman-Frequenzen und ultrarote Absorptions-spektren.

Die Kenntnis der mechanischen Grundfrequenz und des Asymmetrie-Koeffizienten ermöglicht es, nach Gleich. 10a diejenigen Strahlungs-Frequenzen v_n zu berechnen, die imstande sind, das betreffende System in die verschiedenen, quantenmäßig gestatteten Energie-Zustände zu heben; diese Frequenzen v_n verhalten sich, wie S. 277 gezeigt wurde, wie anharmonische Obertöne zum Grundton $v_1 = \omega_0 - 2b$. An einigen Beispielen seien Rechnung und Experiment verglichen.

Zwei besonders einfache Fälle stellen die zweiatomigen Gase Kohlenoxyd (nicht-polare Bindung) und Chlorwasserstoff (polare Bindung) dar, die je ein elektrisch unsymmetrisches System bilden und optisch aktive, durch Absorption erregbare Schwingungen liefern. (Die symmetrisch gebauten Moleküle O_2 und N_2 , liefern optisch inaktive, durch Absorption nicht erregbare Schwingungen.)

Die beiden folgenden Tabellen 5 und 6 vergleichen die berechneten Erwartungswerte mit den beobachteten Absorptionsstellen. Bei CO stammen die Beobachtungen in der dritten Spalte von Ångström-Palmer²⁵⁾, die

²⁵⁾ Ångström u. Palmer, Öfversigt Kongl. Vet. Akad. No. 6, 389 [1893] (zitiert nach Coblenz²⁶).

der vierten von Coblenz²⁶), die der fünften von Burmeister²⁷ bzw. Schaefer-Thomas²⁸). Die Beobachtungswerte für HCl sind ebenfalls den Arbeiten von Burmeister und Schaefer-Thomas entnommen.

Tabelle 5.
Kohlenoxyd: $\omega_0' = 2168$; $b' = 13$

ν_n' berechn.	λ_n berechn.		λ beobachtet	
$\nu_1' = 2155 \text{ cm}^{-1}$	4.64 μ	4.52	4.59	4.67
$\nu_2' = 4294 \text{ ..}$	2.33 μ	2.48	2.35	2.35
$\nu_3' = 6387 \text{ ..}$	1.567 μ	—	—	1.573

Tabelle 6.
Chlorwasserstoff: $\omega_0' = 2952$; $b' = 62$

ν_n' berechnet	λ_n berechnet	λ beobachtet
$\nu_1' = 2890 \text{ cm}^{-1}$	3.46	3.48
$\nu_2' = 5656 \text{ ..}$	1.77	1.76
$\nu_3' = 8298 \text{ ..}$	1.203	1.190

Auch in schwierigeren Fällen scheint dieses Verfahren zum Ziel zu führen. In Acetylen z. B. wurden von Coblenz (l. c.) Absorptionsstellen gefunden und zwar bei 13.63, 7.73, 7.38, 3.69 und 3.08 μ . Das Raman-Spektrum von C_2H_2 weist nach Daure (l. c.) zwei Linien bei $\nu_{a_1}' = 1960$ und $\nu_{b_1}' = 3320 \text{ cm}^{-1}$, entsprechend den Werten $\lambda = 5.10$ und 3.01 μ , auf. Die erstere der beiden Linien wurde von uns der Gruppen-Schwingung (HC):(CH), die letztere der Schwingung innerhalb der C-H-Gruppe zugeordnet. Die Gruppen-Schwingung ist optisch inaktiv zu erwarten und kommt in der Tat im Absorptionsspektrum nicht vor. Dagegen sind nach der Quanten-Theorie Kombinationen mit inaktiven Schwingungen als Absorptions-Frequenzen gestattet; rechnet man die mit ν_{a_1}' , ν_{a_2}' bezeichneten Obertöne von ν_{a_1}' mit Hilfe des bekannten $\omega_0 = 1975$ und $b' = 15$, sowie die mit ν_{b_1}' , ν_{b_2}' bezeichneten Obertöne von ν_{b_1}' mit Hilfe eines Schätzungs-wertes von b' , nämlich $b' \sim 75$, so ergibt sich die Darstellung der ultraroten Absorptions-Frequenzen (die geklammerten Zahlen entsprechen relativen Intensitäten) der Tabelle 7:

Tabelle 7.
Acetylen $\begin{cases} \omega_{a_1}' = 1975; b_{a_1}' = 15 \\ \omega_{b_1}' = 3395; b_{b_1}' = 75 (?) \end{cases}$

λ beobachtet	λ berechnet	Entstehung
13.63 (7)	14.26	$\nu_{a_2} - \nu_{a_1} = 6490 - 5790 = 700$
7.73 (8)	?	?
7.38 (8)	7.35	$\nu_{a_2} - \nu_{a_1} = 3320 - 1960 = 1360$
3.69 (3)	3.85	$\nu_{b_2} - \nu_{a_2} = 6490 - 3890 = 2600$
3.08 (3)	3.01	$\nu_{b_1} = 3320$

²⁶ W. W. Coblenz, Investigations on infrared spectra, Bd. I [1905].

²⁷ E. Burmeister, Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. 14, 589 [1913].

²⁸ Cl. Schaefer, M. Thomas, Ztschr. Physik 12, 330 [1923].

Es bleibt also nur eine der fünf Absorptions-Stellen, allerdings eine solche hoher Intensität, ungeklärt.

Wir begnügen uns mit der Angabe dieser wenigen Beispiele; die konsequente Durchführung und Überprüfung der angedeuteten Möglichkeit für die Entwirrung der ultraroten Spektren ist eine Arbeit für sich, und zwar eine sehr umfangreiche und zeitraubende. Wir erwähnen nur, daß sich z. B. im Falle des komplizierten ultraroten Benzol-Spektrums gute, im Falle anderer einfacher Körper, wie etwa C_2H_4 , keine Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erzielen ließ.

12. Raman-Frequenzen und Spaltungsarbeit.

Der Weg zur quantitativen Bestimmung der Ablöse-Arbeit ist durch Gleich. 10a und 12a und durch solche Erfahrungen, wie sie in Tabelle 3 vereinigt sind, gewiesen. Es ist derselbe, wie er von J. W. Ellis²⁴⁾ eingeschlagen wurde, nur wird die Aufgabe bei Kenntnis des aus dem Raman-Spektrum zu entnehmenden ν , ganz wesentlich erleichtert. Es sei die Arbeit für die Spaltung irgendeiner zweiatomigen Gruppe, etwa C : N, deren Grundfrequenz ν_1 aus dem Raman-Spektrum bekannt ist und die in irgendeiner Substanz mit bekanntem Ultrarot-Spektrum vorkommt, gesucht. Der ungefähre Wert von b ist aus Tabelle 3 abzuschätzen, und mit seiner Hilfe und mit Gleich. 10a ist die ungefähre Lage der unharmonischen Obertöne berechenbar. Der Vergleich mit dem Ultrarot-Spektrum gibt sofort die genaue Lage dieser Obertöne und damit bei Zurückrechnung den genauen Wert von b . Nach 12a ist daraus die Spaltungs-Arbeit bestimmbar.

In Fällen, bei denen es sich um den Vergleich der Spaltungs-Arbeit von Gruppen gleichen Baues handelt, scheint ein kürzerer Weg möglich zu sein. Tabelle 3 zeigt, daß z. B. der Faktor k für die innere Schwingung der C-H-Gruppe die Werte 293 (H—H), 292 (C_{ar}—H), 293 (C_{al}—H), 294 (Cl—H) besitzt und nur O—H und N—H höhere Werte aufweisen. Man wird mit einem Recht daraus schließen können, daß der Wert k , der in H_2 , HCl, HC der gleiche ist, auch konstant bleibt, wenn es sich um den Vergleich von C-H-Frequenzen untereinander aber in verschiedenen Verbindungen handelt. Dann läßt sich also die Näherungsformel 8 streng anwenden für die in Ziffer 6 besprochene Verschiedenheit der C-H-Frequenz je nach der Besetzung der restlichen 3 Bindungs-Einheiten des Kohlenstoffs.

Daraus ergibt sich, was auch schon von anderen Autoren (z. B. J. W. Ellis, 1. c.) gefordert wurde, daß die Spaltungs-Arbeit für eine C-H-Bindung nicht immer die gleiche ist. Giltigkeit der obigen Schlußweise vorausgesetzt, würden vielmehr die in der folgenden Tabelle 8 angegebenen Spaltungs-Arbeiten für die C-H-Bindung, bezogen auf die der aromatischen, resultieren.

Tabelle 8.

Verbindungs-Type	H ₃ C : C	X : CH ₂ : X	H : CX ₃	H ₂ C : C	H : C ₆ H ₅	C : CH : X	HC : C
ν in cm^{-1}	2929	2967	3000	3016	3050	3080	3320
A in kcal/Mol	93.0	95.4	97.3	98.7	101	103	119.5

²⁴⁾ J. W. Ellis, Physical Review 38, 27 [1929].

Auch auf die Diskussion dieses Ergebnisses und seiner recht weittragenden Konsequenzen glauben wir erst eingehen zu sollen, wenn das Zahlenmaterial, von dem ausgegangen wurde, durch weitere Beobachtungen größere Sicherheit erhalten hat.

Die Durchführung der dieser Mitteilung zugrunde liegenden eigenen experimentellen Arbeiten wurde uns vor allem durch das besondere Entgegenkommen der Österreichischen Unterrichts-Verwaltung, ferner durch eine Geldspende von Seiten des Hrn. Dr. J. Stonborough, endlich in letzter Zeit durch die Bereitstellung von Chemikalien seitens der I.-G. Farbenindustrie ermöglicht. Ihnen allen sei hier nochmals unser herzlicher Dank ausgesprochen.

32. Anton von Wacek:

Über Methylierung von Buchenholz und Spaltung des Methylbuchenholzes. Untersuchung des Buchenholz-Lignins.

[Aus d. Institut für Chem. Technologie organ. Stoffe d. Tech. Hochschule in Wien.]
(Eingegangen am 2. Dezember 1929.)

Vor einiger Zeit ist in diesen Berichten¹⁾ über die Methylierung des Buchenholzes und über die Spaltung des Methyl-buchenholzes berichtet worden. Durch eine Hydrolyse des Methyl-buchenholzes nach Friedrich²⁾ war es in einen in Aceton löslichen und einen darin unlöslichen Anteil gespalten worden. Aus dem im Aceton unlöslichen Anteil (rund 61—63 % des Methyl-holzes) waren durch Extraktion mit kaltem Wasser, dann mit Chloroform Cellulose-äther isoliert worden. Die löslichen Äther bestanden nach ihrem Methoxylgehalt aus einem Gemisch von Trimethyl-cellulose (in überwiegender Menge) und Dimethyl-cellulose.

Um diese Äther einwandfrei zu charakterisieren, wurden die wasserlöslichen, da sie am reinsten zu erhalten waren, nach Irvine und Hirst³⁾ mit methylalkoholischer Salzsäure unter Druck abgebaut. Dabei wurde 2,3,6-Trimethyl-glucose erhalten, die durch Misch-Schmelzpunkt identifiziert werden konnte.

Vergleichsweise wurde nun eine Isolierung der Cellulose-äther aus dem Methyl-holz nach Cross und Bevan durchgeführt, um ein Bild über die Reinheit der durch Hydrolyse erhaltenen Cellulose-äther und den Methylierungsgrad der Gesamt-cellulose zu erhalten. Nach 6—7-maliger Chlorierung verblieb auch hier ein Rückstand von 61.7—63.5 %. Diese Übereinstimmung ist aber nur eine zufällige, denn einerseits sind bei den nach Cross und Bevan isolierten Cellulose-äthern noch Anteile, die in Aceton löslich sind (5%)⁴⁾, andererseits sind aus dem Rückstand, der nach der Friedrichschen Hydrolyse erhalten wird, nach Cross und Bevan noch erhebliche Anteile (13% = 8% des Methyl-holzes) herauszulösen. Der Cellulose-äther-

¹⁾ B. 61, 1604 [1928].

²⁾ Monatsh. Chem. 46, 31ff., 597ff.

³⁾ Journ. chem. Soc. London 123, 529 [1923].

⁴⁾ Auch aus den Aceton-Lösungen der Hydrolysen-Versuche fallen nach einiger Zeit geringe Mengen von Flocken aus, die einen Methoxyl-Gehalt von 42.54 % haben, also jedenfalls Cellulose-äther sind.