

176. K. W. F. Kohlrausch: Raman-Effekt und Konstitutions-Probleme, VIII. Mitteil.: Die Symmetrie des Naphthalin-Moleküles.

[Aus d. Physikal. Institut d. Techn. u. Montan-Hochschule Graz-Leoben.]

(Eingegangen am 11. April 1935.)

Das Kohlenstoff-Gerüst des Naphthalin-Kernes wird von 10 C-Atomen gebildet; dieses Gerüst kann somit in 24 verschiedenen Formen schwingen, von denen 11 zu Valenz-Schwingungen gehören, bei denen die Bindungen auf Zug oder Druck beansprucht werden. Da mit Symmetrie-Achsen C_p von höherer Ordnung als $p = 2$ nicht zu rechnen ist, kommen keine „notwendigen“ Entartungen vor; infolgedessen entspricht jeder Schwingungs-Form eine andere Frequenz. Somit sind 24 verschiedene Frequenzen im Schwingungs-Spektrum zu erwarten, und zwar innerhalb des für einfache, doppelte oder ringförmige C—C-Bindung zuständigen Frequenz-Bereiches zwischen $\omega = 0$ und etwa $\omega = 1700 \text{ cm}^{-1}$. Die in diesem Frequenz-Bereich einerseits im Raman-¹⁾, andererseits im ultraroten Absorptions²⁾-Spektrum gefundenen Spektrallinien sind in Fig. 1 zusammengestellt.

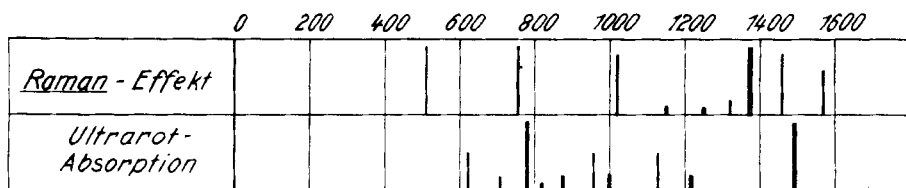


Fig. 1. Raman- und Ultrarot-Spektrum von Naphthalin.

Bei der Deutung der experimentellen Spektren muß berücksichtigt werden: 1) Daß der Frequenz-Bereich unter 1700 cm^{-1} nicht nur zu C—C-Schwingungen, sondern auch zu CH-Deformations-Schwingungen gehört; eine oder die andere der Linien von Fig. 1 könnte einer CH-Frequenz entsprechen. 2) Daß in ultraroter Absorption auch Ober- und Kombinations-Töne auftreten; nicht alle Absorptions-Stellen des unteren Spektrums der Fig. 1 müssen zu Grund-Tönen gehören. 3) Daß die Lecomtéschen Messungen nur den Frequenz-Bereich 600—1500 umfassen, daß also noch mit dem Vorhandensein von Absorptions-Linien im Bereich von 0—600 und 1500—1700 gerechnet werden kann. 4) Daß in beiden Spektren Linien mit zu geringen Intensitäten der Beobachtung entgangen sein könnten.

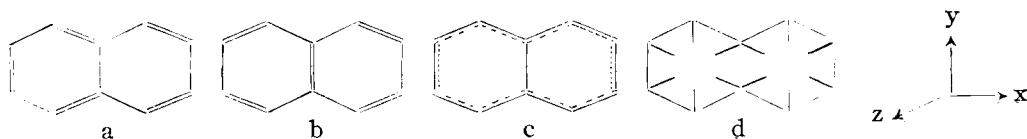
Trotz dieser Einschränkung der Sicherheit in den experimentellen Grundlagen kommt doch den folgenden Schlüssen ein sehr hoher Grad von Vertrauenswürdigkeit zu.

Sowohl aus dem Umstande, daß von 24 zu erwartenden Frequenzen nur 9 (6 starke, 3 schwache Linien) im Raman-Spektrum beobachtet wurden, als auch aus dem Umstande, daß keine dieser Frequenzen mit den beobachteten Absorptions-Stellen zusammenfällt (Alternativ-Verbot!) ist zu schließen, daß dem Naphthalin-Gerüst eine hohe Symmetrie (mit Symmetrie-Zentrum) zuzuschreiben ist. Da Dipolmoment-Messungen einerseits, Röntgen-

¹⁾ Z. B. H. Gockel, Ztschr. physikal. Chem. [B], im Druck.

²⁾ J. Lecomté, P. Lambert, Ann. Physique 18, 329 [1932].

Analyse andererseits die Ebenheit dieses Gerüsts verlangen³⁾, so stehen etwa die folgenden 4 Struktur-Formen zur Diskussion:



Von diesen Formen muß auf Grund des Schwingungs-Spektrums die Form a, die unsymmetrische Kekulé-Form, sofort als unmöglich bezeichnet werden: Ihr kommt die Symmetrie C_{2v} zu mit einer zweizähligen, in der x -Richtung gelegenen Symmetrie-Achse und den beiden zur y - und z -Richtung senkrecht stehenden Symmetrie-Ebenen σ_y und σ_z . Für diese Symmetrie sind bis auf 4 Deformations-Schwingungen alle Schwingungs-Formen sowohl im Raman-Effekt als auch in ultraroter Absorption aktiv; man müßte also 20, beiden Spektren gemeinsame Frequenzen beobachten, was offenbar, trotz aller hervorgehobenen Einschränkung der experimentellen Schlüssigkeit, der Erfahrung widerspricht.

Zwischen den Formen b, c und d läßt sich auf Grund reiner Symmetrie-Betrachtungen nicht entscheiden, da ihnen allen die gleiche Symmetrie zukommt: Nämlich D_{2h} mit 3 zu einander senkrechten Symmetrie-Ebenen σ_x , σ_y , σ_z und 3 zweizähligen Symmetrie-Achsen in den Schnittlinien dieser Ebenen. Für diese Art der Symmetrie sind nach Brester-Placzek die in Tabelle 1 zusammengestellten Schwingungs-Formen zu erwarten. Die erste Spalte enthält eine Bezeichnung des Schwingungs-Typus, die zweite und dritte die Symmetrie-Eigenschaften der zugehörigen Schwingungs-Form, die vierte und fünfte die Auswahl-Regeln für Raman- und Ultrarot-Spektrum (v = verboten, $\rho < \frac{6}{7}$ polarisiert, $\rho = \frac{6}{7}$ depolarisiert, a = aktiv in Absorption). In Spalte 6 ist die Zahl der speziell bei Naphthalin zu erwartenden Schwingungs-Formen, die dem betreffenden Typus angehören, angegeben.

Tabelle 1. Symmetrie der Naphthalin-Kern-Schwingungen.

Typus	symmetrisch			antisymmetrisch			Raman	Ab-sorpt.	Zahl
A	σ_x	σ_y	σ_z	—	—	—	$\rho < \frac{6}{7}$	v	5
B_1	σ_x	σ_y	—	—	—	σ_z	v	a	2
B_2	σ_x	—	σ_z	—	σ_y	—	v	a	4
B_3	—	σ_y	σ_z	σ_x	—	—	v	a	4
C_1	σ_x	—	—	—	σ_y	σ_z	$\rho = \frac{6}{7}$	v	2
C_2	—	σ_y	—	σ_x	—	σ_z	$\rho = \frac{6}{7}$	v	1
C_3	—	—	σ_z	σ_x	σ_y	—	$\rho = \frac{6}{7}$	v	4
D	—	—	—	σ_x	σ_y	σ_z	v	v	2
1	2			3			4	5	6

Spalte 4 und 5 beinhalten das Alternativ-Verbot, das nach der Erfahrung (Fig. 1) zu fordern war: Die Schwingungs-Formen, die sich im Raman-

³⁾ H. A. Stuart, Molekül-Struktur, S. 76 und 159 [Springer, 1934].

Effekt bemerkbar machen können (A_1 , C_1 , C_2 , C_3), können dies nicht in Absorption, und umgekehrt. Insgesamt sind 22 beobachtbare Frequenzen zu erwarten, davon 12 im Raman-Effekt (gegenüber 9 der Fig. 1) und 10 in Absorption (gegenüber 10 in Fig. 1). Polarisations-Messungen an den Raman-Linien des Naphthalins liegen zwar noch nicht vor; jedoch sollen die 5 total-symmetrischen Schwingungs-Formen A zu polarisierten und daher intensiven Raman-Linien führen; die Erfahrung gibt allerdings (Fig. 1) 6 kräftige Raman-Linien, wahrscheinlich ist aber jene bei 1460 als CH-Deformations-Frequenz anzusprechen. Somit lassen sich sämtliche, bisher am Schwingungs-Spektrum gewonnenen Erfahrungen mit den symmetrischen Formen b, c, d, nicht aber mit der un-symmetrischen Form a in Einklang bringen.

177. Lothar Birckenbach und Hans Kolb: Über Darstellung, Reaktionen und die Tautomerie von Cyanaten und der Cyansäure (XXIX. Mitteil.¹) zur Kenntnis der Pseudohalogene.)

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 11. April 1935.)

Über den im Titel verzeichneten Gegenstand hatten wir schon früher berichtet²) und betont, daß sich außer dem neu dargestellten Quecksilber(II)-cyanat verschiedenartige Doppelcyanate der Oxy-nitril- und Keto-imid-Form („O- und N-Cyanate“) gewinnen lassen würden, von denen jetzt nachfolgende isoliert und charakterisiert wurden.

Aus Quecksilber(II)-salzen und Kaliumcyanat die O-Quecksilbercyanat-Doppelsalze: Quecksilbercyanat-Kaliumchlorid, $\text{Hg}(\text{OCN})_2$, KCl; Quecksilber-Kaliumcyanat, $3 \text{Hg}(\text{OCN})_2$, 2KOCN ; Quecksilber-Kaliumcyanat-Kaliumacetat, $2 \text{Hg}(\text{OCN})_2$, KOCN, $\text{KOOOC} \cdot \text{CH}_3$. Die entsprechenden isomeren N-Quecksilbercyanate ließen sich über Silbercyanat bzw. N-Quecksilbercyanat erzielen: $\text{Hg}(\text{NCO})_2$, KCl; $3 \text{Hg}(\text{NCO})_2$, 2KOCN ; $2 \text{Hg}(\text{NCO})_2$, KOCN, $\text{KOOOC} \cdot \text{CH}_3$; letzteres aus Wasser umkrystallisiert gab: $3 \text{Hg}(\text{NCO})_2$, 2KOCN .

Ferner wurden dargestellt Silber-Kaliumcyanat, 2AgNCO , KOCN und Tetramethyl-ammoniumcyanat, $(\text{CH}_3)_4\text{N} \cdot \text{OCN}$. Es verlohnte sich für unsere Zwecke nicht, weitere neue Cyanat-Doppelsalze zu bereiten, die nach orientierenden Versuchen sich ohne größere Mühe hätten gewinnen lassen.

Diese Cyanate sind farblos, schön krystallisierend, in Wasser gut löslich (Ausnahme 2AgNCO , KOCN), durch Mineralsäuren unter Cyansäure-Entwicklung zersetzbar; Sonnenlicht färbt sie zum Teil grau oder braun. Die Lösungen der Quecksilbercyanate werden namentlich in der Wärme und bei längerem Stehen trübe, später erfolgen farblose bis gelbe Ausfällungen, grelles Licht befördert den Vorgang; Alkalien fällen aus den O- und N-Quecksilbercyanat-Lösungen Quecksilberoxyd, im Unterschied zu N-Quecksilbercyanurat, das in reinem Zustande keine Gelbfärbung erfährt.

¹) XXVIII. Mitteil.: B. **67**, 1729 [1934].

²) Birckenbach u. Kolb, B. **66**, 1571 [1933].