

298. Franz Fehér: Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffperoxydes und seiner Derivate, III. Mitteil.*): Über die Raman-Spektren von D_2O_2 und DHO_2 **).

[Aus d. Institut für anorgan. u. anorgan.-techn. Chemie
d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 15. August 1939.)

Trotz zahlreicher Untersuchungen röntgenographischer, spektroskopischer und anderer Art ist die Konstitution des H_2O_2 noch nicht vollkommen geklärt. So ist auch das vom Verfasser gemeinsam mit A. Simon¹⁾ mitgeteilte Raman-Spektrum noch nicht vollkommen gedeutet. Es blieb damals vor allem die Frage offen, ob das aus 3 oder u. U. 4 Frequenzen bestehende Raman-Spektrum vollständig ist oder nicht. Theoretisch müßte das H_2O_2 als Viermassenmodell 6 bzw. als lineares Molekül 5 Grundschnwingungen haben. Für die Deutung des Raman-Spektrums und damit für alle Schlußfolgerungen aus diesem auf die Konstitution ist es unerläßlich zu wissen, ob die zu geringe Zahl der im Raman-Spektrum gefundenen Frequenzen auf einer zufälligen Entartung beruht oder ob einige Frequenzen infolge besonderer Molekülsymmetrie im Sinne der Placzekschen Auswahlregeln ausgelöscht sind. Ebenso wichtig und für die Diskussion erforderlich ist die ebenfalls noch nicht durchgeführte Zuordnung der gefundenen Frequenzen zu den zu erwartenden Schwingungsmöglichkeiten. Erst wenn diese Fragen entschieden sind, wenn also alle Grundschnwingungen bekannt sind, kann man versuchen, durch Modellrechnungen irgendeine Molekülform wahrscheinlich zu machen und die Auswirkung einer u. U. vorhandenen freien Drehbarkeit um die O-O-Achse auf das Schwingungsspektrum zu untersuchen.

Als Erweiterung des schon vorhandenen experimentellen Materials kamen Polarisationsmessungen und die Spektren der entsprechenden Deuteriumverbindungen, sowie Ultrarot-Untersuchungen in Betracht. Auf die Ausführung von Polarisationsmessungen²⁾ mußte vorläufig verzichtet werden, weil die dafür notwendige Apparatur im hiesigen Institut nicht vorhanden war. Das Ultrarotspektrum ist inzwischen von Bailey und Gordon³⁾ aufgenommen worden. In der vorliegenden Arbeit sollen nun die Raman-Spektren der Isotopenmoleküle HDO_2 und D_2O_2 mitgeteilt und zur Diskussion des Schwingungsspektrums des H_2O_2 herangezogen werden.

a) Die erhaltenen Raman-Spektren.

Im folgenden sind die mit der üblichen Raman-Apparatur erhaltenen Aufnahmen in Form von Vergrößerungen der Originale dargestellt⁴⁾ (Abbild.1).

*) I. u. II. Mitteil.: Vergl. F. Fehér u. F. Klötzer, Ztschr. Elektrochem. **41**, 850 [1935]; **43**, 822 [1937].

) Vergl. die kurze Mitteilungen über d. Gegenstand: F. Fehér, Ztschr. Elektrochem. **43, 663 [1937]; Angew. Chem. **50**, 909 [1937].

1) A. Simon u. F. Fehér, Ztschr. Elektrochem. **41**, 290 [1935].

2) Polarisationsmessungen sind bisher nur an einer 30-proz. Lösung von Venkateswaran (Nature **127**, 406 [1931]; Philos. Mag. J. Sci. **15**, 280 [1933]) durchgeführt worden. Da in verd. Lösung nur eine einzige Frequenz auftritt, konnte der Polarisationszustand auch natürlich nur von dieser ermittelt werden. Es ist beabsichtigt, die Polarisationsmessungen Venkateswarans an 100-proz. Substanz zu vervollständigen.

3) Trans. Faraday Soc. **34**, 1133 [1938].

4) Die präparative Darstellung des D_2O_2 wird in der folgenden Mitteilung geschildert.

Die Originalplatten wurden auf zwei Arten ausgemessen: einmal muß man die Mitte der Linien bzw. Banden unmittelbar ausmessen, das andere Mal berechnete man diese aus der gemessenen Breite der Banden. Die Mittelwerte aus zahlreichen Messungen sind in Tafel 1 zusammengestellt.

	Tafel 1.				
	₁	₂	₃	₄	₅
H ₂ O ₂	3395	—	1421	—	877
DHO ₂	3407	2510	1406	1009	877
D ₂ O ₂	—	2510	—	1009	877

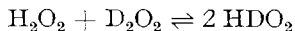
Wie aus Tafel 1 und aus den photographischen Reproduktionen zu sehen ist, besteht das Spektrum des D₂O₂ aus zwei Banden und einer scharfen Linie. Die zwei ersten zeigen eine wesentliche Verschiebung (einen großen Isotopieeffekt) gegenüber den entsprechenden Linien bzw. Banden des Wasserstoffperoxyds. Diese Isotopieverschiebungen lassen sich durch folgende Proportionen darstellen:

$$\begin{aligned} |_1 : |_2 &= 3395 : 2510 = 1.354 = | 1.832 \\ |_4 : |_5 &= 1421 : 1009 = 1.41 = | 1.988 \end{aligned}$$

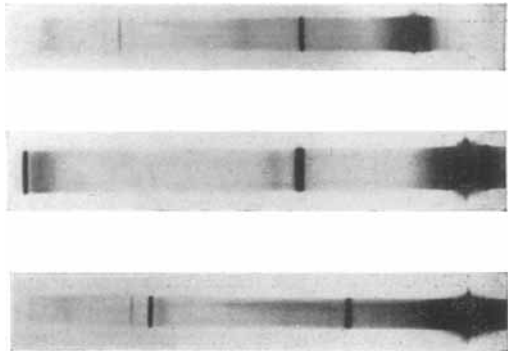
Die dem Deuteriumperoxyd entsprechenden Frequenzen sind demnach (in einem Falle recht genau) etwa um das $1/|_2$ -fache gegenüber kleineren Werten verschoben.

Das Spektrum des HDO₂ setzt sich additiv aus denen des H₂O₂ und D₂O₂ zusammen, so daß man der Meinung sein könnte, daß die hier gefundenen Frequenzen nicht dem DHO₂, sondern dem Gemisch zugehören. Diese Vermutung liegt auch deswegen besonders nahe, weil das Deuteriumhydroperoxyd ja einfach durch Vermischen aus dem gewöhnlichen und dem schweren Peroxyd hergestellt wurde⁵⁾. Als Begründung der Ansicht, daß die in der Tafel angeführten Frequenzen tatsächlich dem DHO₂ entsprechen und nicht dem bei der Herstellung dieser zusammengesetzten Komponenten, muß folgendes in Betracht gezogen werden:

- 1) Ein Austausch nach dem Gleichgewichte



muß nach den allgemeinen Erfahrungen auf dem Gebiete der Deuteriumchemie und im speziellen nach den Arbeiten von H. Erlenmeyer und



Abbild. 1.

⁵⁾ Um das Spektrum des HD₂ aufzunehmen, wurde eine Mischung von je 5 ccm H₂O₂ und D₂O₂ belichtet (Begründung s. folg. Mitteilung).

H. Gaertner⁶⁾ einerseits und F. Abel, O. Redlich und W. Stricks⁷⁾ andererseits unter allen Umständen stattgefunden haben. Die Konzentration an D_2O_2 und H_2O_2 muß jedenfalls wesentlich unter 50% liegen⁸⁾. Frühere Verdünnungsaufnahmen ergaben, daß die Bande 1421 cm^{-1} des H_2O_2 schnell mit der Verdünnung verschwindet und bei 50-proz. Lösungen schon sehr schwach ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse für die Bande bei 1009 cm^{-1} des D_2O_2 . Diese beiden Banden kommen aber in den Mischungen des leichten und schweren Peroxyds mit beträchtlicher Intensität vor. Sie können also unter keinen Umständen ausschließlich den Molekülformen H_2O_2 und D_2O_2 zugeschrieben werden. Diese werden an der Hervorbringung dieser Banden höchstens in geringem Maße beteiligt sein. Sie müssen ihren Ursprung vielmehr im Deuterium-hydroperoxyd haben.

2) Eine weitere Stütze für die Ansicht, daß die in der Mischung von 50% H_2O_2 + 50% D_2O_2 gefundenen fünf Frequenzen tatsächlich dem Deuterium-hydroperoxyd-Molekül zuzuschreiben sind und nicht eine Addition der Spektren der Komponenten darstellen, sehen wir in der Analogie zu dem Verhalten der von andern Forschern untersuchten Deuterium-hydro-Verbindungen. So fanden z. B. A. Dadiou und H. Kopper⁹⁾ für:

H_2S 2583 cm^{-1} ,	D_2S 1875 cm^{-1} ,	DHS 1880, 2585 cm^{-1}
und A. Dadiou und W. Engler ¹⁰⁾ für:		
H_2Se 2312 cm^{-1} ,	D_2Se 1665 cm^{-1} ,	HDSe 2313, 1671 cm^{-1} .

Die Spektren des Deuterium-hydrostulfids und -selenids setzen sich also in voller Analogie zu unserem Falle aus denen der leichten und schweren Verbindungen zusammen.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse beim H_2O , D_2O und HDO. Diese Verbindungen sind z. B. im Ultrarot von Bartholomé¹¹⁾ im Raman-Effekt u. a. von Ananthakrishnan¹²⁾ untersucht:

H_2O	D_2O	HDO
3756, 3655, 1595 cm^{-1} ,	2784, 2666, 1179 cm^{-1} ,	3720, 2810, 1380 cm^{-1} .

Wenn man diese Frequenzen betrachtet, so scheint zunächst die Additivität nicht erfüllt zu sein. Auf Grund theoretischer Überlegungen läßt sich aber zeigen, daß dies zu unseren Beobachtungen nicht im Widerspruch steht und daß die Additivität, soweit eine überhaupt zu erwarten ist, auch hier erfüllt ist. Die Wasserbande ist sowohl beim leichten wie auch beim schweren Wasser wegen der Resonanz der beiden OH- bzw. OD-Bindungen in je zwei Frequenzen aufgespaltet. Ersetzt man ein Wasserstoffatom im leichten Wasser durch ein Deuteriumatom, so fällt wegen der Ungleichheit der beiden letzten Atomsorten die Resonanz weg. Das Spektrum des HDO₂ kann des-

⁶⁾ Helv. chim. Acta **17**, 970 [1934].

⁷⁾ Monatsh. Chem. **65**, 380 [1935].

⁸⁾ Wenn man mit dem rein statistischen Wert der Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion ($K = 4$) rechnet, so ist in einer Mischung von gleichen Raumteilen H_2O_2 und D_2O_2 je 25% von diesen beiden Stoffen und 50% HDO₂ vorhanden. Vergl. die diesbezüglichen Ausführungen in der folgenden Mitteilung.

⁹⁾ Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Nat.-Klasse 1935.

¹⁰⁾ Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, Math.-Nat.-Klasse 1935.

¹¹⁾ E. Bartholomé u. Clusius, Ztschr. Elektrochem. **40**, 530 [1934].

¹²⁾ Proceed. Indian Acad. Sci., A., **2**, 291 [1935].

halb diese vier Frequenzen (3756, 3655, 3784, 2666) nicht alle aufweisen, sondern nur jene ursprünglichen Frequenzen des H₂O und D₂O (3705, 2725), aus denen durch Resonanzaufspaltung die je zwei $\left(\begin{matrix} 3756 \\ 3655 \end{matrix} \text{ bzw. } \begin{matrix} 2784 \\ 2666 \end{matrix}\right)$ entstanden sind. Strenge Additivität vorausgesetzt, müßte also das Spektrum des HDO₂ die zwei Frequenzen 3705 und 2725 aufweisen. Statt diesen treten aber infolge der gegenseitigen Störung der OD- und OH-Bindungen die etwas veränderten (3720, 2810), in der obigen Tafel wiedergegebenen Frequenzen auf. Für die OH- bzw. OD-Bande ist die Additivität also in dem nach der Theorie zu erwartenden Sinne mit den praktisch verständlichen Veränderungen der ursprünglichen Frequenzen erfüllt. Für die Deformationsbande 1595 cm⁻¹ in H₂O und 1380 cm⁻¹ in D₂O, bei der jeweils beide Wasserstoff- bzw. D-Atome gleichzeitig schwingen, ist eine Additivität überhaupt nicht zu erwarten. Den Deformationsbanden der Verbindungen H₂O, D₂O und HDO entspricht ja ein Pulsieren des Sauerstoffvalenzwinkels, bei dem die Massen H gegen H bzw. D gegen D bzw. H gegen D bewegt werden, Deswegen muß die Deformationsbande des HDO zwischen denen der ersten beiden liegen. Theoretisch würde man auf Grund folgender einfacher Rechnung für die Deformationsbande des HDO 1382 cm⁻¹ erwarten

$$\sqrt{\nu_{\text{HDO}}} = \sqrt{\nu_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \sqrt{\frac{\mu_{\text{H}_2\text{O}}}{\mu_{\text{HDO}}}} = 1382, \text{ wobei}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{2} \text{ und } \mu_{\text{HDO}} = \frac{2}{3} \text{ ist.}$$

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den vieratomigen Molekülen C₂H₂, C₂D₂ und C₂HD. Die Frequenzwerte dieser Acetylenverbindungen sind aus der Tafel von H. Spöner¹³⁾ über Molekülspektren entnommen:

	$\sqrt{1}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$
C ₂ H ₂	3370	3288	1975	729	600
C ₂ D ₂	2700	2414	1761	539	505

Die Schwingungen $\sqrt{1}$ und $\sqrt{2}$ und $\sqrt{4}$ und $\sqrt{5}$ sind bei C₂H₂ sowohl wie bei C₂D₂ durch Aufhebung der Resonanzentartung aus je einer Frequenz entstanden, und zwar bei C₂H₂ etwa aus 3329 cm⁻¹ ($\sqrt{1}$ und $\sqrt{2}$) und 664 cm⁻¹ ($\sqrt{4}$ und $\sqrt{5}$) bzw. bei C₂D₂ aus 2557 cm⁻¹ ($\sqrt{1}$ und $\sqrt{2}$) und 522 cm⁻¹ ($\sqrt{3}$ und $\sqrt{4}$). Mit dem Eintritt eines D-Atoms an Stelle von einem Wasserstoff in DHC₂ fallen die Ursachen der Resonanz wie auch der Resonanzentartung weg. Strenge Additivität vorausgesetzt, müßte man also für C₂HD die 4 vorher genannten ursprünglichen Frequenzen erwarten. Diese sind mit den entsprechenden beobachteten in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt:

	$\sqrt{1}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$
zu erwarten: für C ₂ HD	3329	2551	—	664	522
beobachtet: für C ₂ HD	3330	2585	1860	679	520.

Bezüglich $\sqrt{3}$ ist natürlich keine Additivität zu erwarten, denn diese entspricht ja der C:C-Bindung und wird in C₂HD einen gewissen Mittelwert zwischen den entsprechenden Größen von C₂H₂ und C₂D₂ einnehmen.

¹³⁾ Molekülspektren I., Julius Springer, Berlin 1935, S. 144.

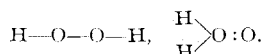
Die letzte Tafel zeigt, daß das Spektrum des C_2HD unter Berücksichtigung des über die Resonanzaufspaltung Gesagten sich ebenfalls additiv aus den Spektren des C_2H_2 und C_2D_2 zusammensetzt. Beim HDO_2 entspricht also die unmittelbare, ohne jede Komplikation stattfindende Überlagerung der H_2O_2 - und D_2O_2 -Spektren wegen der Abwesenheit einer Resonanzaufspaltung vollkommen den bisherigen Erfahrungen und theoretischen Erwartungen.

b) Diskussion der Ergebnisse.

Die Spektren der Deuteriumverbindungen können von zwei Gesichtspunkten aus zur Deutung der Schwingungsspektren und damit zur Klärung der Fragen der Molekülstruktur herangezogen werden. So läßt sich erstens allein aus der Tatsache des Vorhandenseins oder Nichtvorhandenseins einer Isotopieverschiebung bei irgendeiner Schwingung der Anteil der im Molekül vorhandenen Wasserstoffatome an dieser zu beurteilen. Damit sind auch die Fragen nach der Lokalisierung der einzelnen Frequenzen im Molekül bzw. nach der Zuordnung in den zu erwartenden Schwingungsklassen zu beantworten. Zweitens ist es möglich, an Hand der gewonnenen Spektren die von Teller¹⁴⁾, O. Redlich¹⁵⁾ und anderen ausgearbeitete quantitative Theorie des Isotopieeffektes zu prüfen und damit auch die allgemeine Theorie der Molekülschwingungen auf ihre Tragfähigkeit zu untersuchen. Dabei können gewisse Schlüsse auf die Diagonalelemente des auf Hauptachsen transformierten Trägheitstensors und damit auf die geometrische Form des Moleküls gezogen werden¹⁶⁾.

In der vorliegenden Arbeit sollen die oben mitgeteilten Deuteriumspektren nach der ersteren Art ausgewertet werden.

Eine der wesentlichsten Fragen des Wasserstoffperoxyd-Konstitutionsproblems ist die Entscheidung zwischen den beiden Konstitutionsformen:



In der früheren Untersuchung¹⁷⁾ ergab sich, daß im Wasserstoffperoxyd in der Hauptsache sicher die Molekülform mit einfacher Sauerstoffverbindung vorhanden ist. Ein gewisser Anteil an Wasserstoffperoxyd mit doppelt gebundenem Sauerstoff ließ sich aber nicht völlig ausschließen. Denn es wäre möglich, daß die im Spektrum auftretende Bande 1421 cm^{-1} gerade dieser Molekülform, und zwar der $O=O$ -Schwingung entspricht. In diesem Falle (der semipolaren Doppelbindung) dürfte diese höchstens einen ganz geringen Isotopieeffekt aufweisen. Demgegenüber zeigt aber das Experiment, daß die Frequenz 1421 cm^{-1} einen so großen Isotopieeffekt aufweist, als wenn bei der zugehörigen Schwingung allein nur Wasserstoffatome beteiligt wären. demnach gehört diese Frequenz sicherlich nicht der $O=O$ -Bindung zu, sondern einer schon früher vermuteten Deformationsschwingung des Sauerstoffvalenzwinkels.

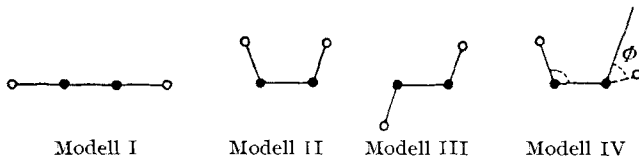
¹⁴⁾ E. Bartholomé u. R. Clusius, Ztschr. Elektrochem. **41**, 529 [1934].

¹⁵⁾ O. Redlich, Ztschr. physik. Chem. B. **28**, 371 [1935].

¹⁶⁾ Diese Überlegungen werden in einer folgenden Mitteilung besprochen.

¹⁷⁾ Siehe bei S. Venkatesvaran, Nature **127**, 406 [1931]; Philos. Mag. Journ. Sci. **15**, 280 [1933]; ferner bei A. Simon u. F. Fehér, l. c.

Des weiteren kann man noch auf Grund des hier gefundenen Isotopieeffektes ohne mathematische Erörterungen bezüglich der Zuordnung der gefundenen Frequenzen zu den einzelnen Schwingungstypen und bezüglich der Vollständigkeit des Spektrums überhaupt folgende Schlußfolgerungen ziehen: Nach der Theorie der Molekülschwingungen müßte das Hydroperoxyd 6 Grundschwingungen haben. Es müßten also im Raman-Spektrum dieser Substanz an und für sich sechs Frequenzen oder, wenn man von der um die O—O-Achse stattfindenden Drillschwingung, welche wegen der geringen Frequenzhöhe im Raman-Spektrum sowieso wahrscheinlich nicht zu beobachten ist, absieht, fünf auftreten. Beobachtet wurden aber von uns bisher nur drei, u. U. vier Frequenzen¹⁸⁾. Für das Nichtauftreten gewisser Frequenzen im Raman-Spektrum können erstens die wegen der Molekülsymmetrie vorhandenen Auslöschungsverbote von Placzek¹⁹⁾ verantwortlich gemacht werden, zweitens kann die Linienzahl aber auch dadurch eine Verringerung erfahren, daß einige Linien entweder zufällig oder wegen der Molekülsymmetrie mit anderen zusammenfallen (zufällige und Symmetrie-entartung). Die Entscheidung darüber, welche der möglichen Gründe für das Fehlen von ein bzw. zwei Frequenzen in unserem Falle ausschlaggebend ist und ob der früher diskutierte Doppelcharakter der Bande 1421 cm^{-1} den Tatsachen entspricht, kann auf Grund des Isotopieeffektes getroffen werden.



Abbild 2. Die möglichen Konstitutionsformen des Wasserstoffperoxyds.

In Tafel 2 sind die Schwingungstypen der für das Wasserstoffperoxyd möglichen, in Abbild. 2 wiedergegebenen verschiedenen Konstitutionsformen angegeben. Es sind wegen der Vollständigkeit auch jene aufgeführt, welche, wie z. B. das lineare Modell, schon aus anderen Gründen (Dipolmoment usw.) nicht in Betracht kommen. In der ersten Spalte ist die Molekülform charakterisiert, in der zweiten die Molekülsymmetrie, in der dritten ist durch die Buchstaben s und a angegeben, ob die betreffende Schwingung zu dem oben angegebenen Symmetrieelement der Symmetriegruppe symmetrisch oder antisymmetrisch ist. In der vierten Spalte ist angegeben, wieviel Schwingungen die Molekülform von den in Spalte 3 angegebenen Symmetrieeigenschaften besitzt. In der sechsten ist angegeben, ob der betreffende Schwingungstyp im Raman-Effekt verboten (v) oder erlaubt (e) ist. Aus der letzten Spalte schließlich ist die Anzahl der bei der betreffenden Molekülform insgesamt im Raman-Spektrum zu erwartenden Frequenzen zu entnehmen.

¹⁸⁾ Venkatesvaran fand im Ramanspektrum des Perhydrols (30-proz. Lösung) zwei schwache Frequenzen bei 903 cm^{-1} und bei 875 cm^{-1} . Wir konnten trotz sorgfältigster Untersuchung am 100-proz. Produkt diese Frequenzen nicht finden. Sie müssen demnach durch irgendwelche Verunreinigung hervorgerufen sein.

¹⁹⁾ G. Placzek, Rayleigh-Streuung und Raman-Effekt, Handbuch der Radiologie, 2. Aufl., Bd. 6, II, Leipzig, Akad. Verlagsgesellschaft.

Tafel 2.

I Gestreckte Form	$D_{\infty h}$: C_{∞}, σ_v, i	C_{∞}	σ_v	i	2	e	}	3
		A_g	s	s	s	a		
		A_u	s	s	a	1		
		E_g	entartet		s	1		
		E_u			a	1	v	
II Wannenform	C_{2v} : C_2, σ_v	C_2	σ_v		3	e	}	6
		A_1	s	s	a	1		
		A_2	s	a	s	2		
		B_1	a	s	a	—		
		B_2	a	a	—	e	v	
III Sesselform	C_{2h} : C_2, σ_h, i	C_2	σ_h	i	3	e	}	3
		A_g	s	s	s	a		
		A_u	s	a	a	1		
		B_g	a	a	s	—		
		B_u	a	s	a	2	v	
IV	C_2 : C_2	C_2			4	e	}	6
		A	s		2	e		
		B	a			v		

Die Tafel zeigt, daß in allen Fällen im Raman-Spektrum sechs, nur beim linearen Modell und bei der Sesselform je drei Frequenzen zu erwarten sind. Da nun in Wirklichkeit im Raman-Spektrum drei Linien auftraten und das lineare Modell nicht in Frage kommt, so liegt zunächst die Schlußfolgerung nahe, daß die zentralsymmetrische Form (Sesselform) im Wasserstoffperoxyd vorliegt und daß drei Frequenzen im Sinne der Placzekschen Auswahlregeln ausgelöscht sind. Wie schon von Linton und Maaß²⁰⁾ und Theilacker²¹⁾ diskutiert wurde, kommt aber dieses Modell nicht in Frage, da ihm in Widerspruch zum Experiment das Dipolmoment $M = 0$ entsprechen würde (das Wasserstoffperoxyd besitzt das Dipolmoment $M = 2.1 \times 10^{18}$ (e. st. E.)). Das Fehlen von Frequenzen im Raman-Spektrum muß also eine andere Ursache haben.

Betrachtet man nun das Spektrum des Deuteriumhydroperoxydes. Hier findet man, wie theoretisch zu erwarten, außer der schon erwähnten Drillschwingung, von der hier immer abgesehen werden soll, fünf Frequenzen:

$\sqrt{1}$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{3}$	$\sqrt{4}$	$\sqrt{5}$
3395	2510	1421	1009	877

Die Zuordnung dieser Frequenzen ist einwandfrei möglich. Die erste $\sqrt{1} = 3395$ gehört sicher der O—H-Bindung an, da sie in allen Verbindungen, die die O—H-Gruppe enthalten, ebenfalls vorkommt. Aus ganz ähnlichen Gründen muß die Bande $\sqrt{2} = 2510$ der O—D-Bindung zugeordnet werden. Die Banden $\sqrt{3}$ und $\sqrt{4}$ entsprechen Deformationsschwingungen des Valenzwinkels $\overset{\text{H}}{\curvearrowright} \underset{\text{O}}{\text{O}}$ bzw. $\overset{\text{D}}{\curvearrowright} \underset{\text{O}}{\text{O}}$. Die letzte (877 cm^{-1}) ist der Sauerstoff-Sauerstoff-Bindung zuzuordnen. Würde man nun das Spektrum einer Verbindung

²⁰⁾ Canad. Journ. Res. **7**, 81 [1932].

²¹⁾ Theilacker, Ztschr. physik. Chem. B. **20**, 142 [1933].

DHO₂ aufnehmen, in der die D-Atome ein Atomgewicht von 1.5 hätten, so würden die Frequenzen $\sqrt{1}$ $\sqrt{3}$ $\sqrt{5}$ genau so bleiben wie im normalen Deuteriumhydroperoxyd, da diese mit den D-Atomen überhaupt nicht zusammenhängen. Die Schwingungen $\sqrt{2}$ und $\sqrt{4}$ würden dagegen eine Verschiebung zeigen, und zwar würden sie, da hier der Isotopieeffekt gegenüber dem normalen Wasserstoffperoxyd geringer sein müßte, den Frequenzen $\sqrt{1}$ bzw. $\sqrt{3}$ näherrücken. In Abbild. 3 sind die Verhältnisse bei Kleinerwerden der Masse des D-Atoms schematisch veranschaulicht:

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5
DHO ₂ für D = 2					
DHO ₂ für D = 1.5					
DHO ₂ für D = 1.2					
DHO ₂ für D = 1.1					
DHO ₂ für D = 1.0					

Abbild. 3. Veränderung der Raman-Frequenzen von DHO₂ bei einer Änderung der Masse von D.

Es ist in der Abbild. zum Ausdruck gebracht, daß die Frequenzen $\sqrt{2}$ und $\sqrt{4}$ bei der Verkleinerung der Masse des Deuteriumatoms sich stetig den Frequenzen 3395 bzw. 1421 nähern und bei Gleichwerden der Masse des Deuteriums und des normalen

Wasserstoffes mit $\sqrt{1}$ und $\sqrt{3}$ zusammenfallen. Diese Überlegung zeigt, daß es sich beim normalen Wasserstoffperoxyd ebenso wie bei dem schweren bei den Frequenzen 3395 und 1421 bzw. 2510 und 1009 sicherlich sehr wahrscheinlich um Doppelfrequenzen handelt, daß also die jeweils drei Frequenzen des D₂O₂ und H₂O₂ das vollständige Schwingungsspektrum (Grundschnwingungen) dieser Verbindungen darstellen (von der Drillschwingung abgesehen).

Um die Möglichkeiten, die dieses Zusammenfallen von je zwei Frequenzen (Fehlen einer Resonanzaufspaltung) verursachen, zu diskutieren, geht man am besten von der von Mecke²²⁾ angegebenen Behandlung des molekularen Schwingungsproblems aus. Das Wesen dieser Methode ist, daß den einzelnen Bindungen, die miteinander mehr oder weniger gekoppelt sind, charakteristische Frequenzen zugeschrieben werden. Die wirklich auftretenden Frequenzen entstehen dann durch gegenseitige Störung dieser ursprünglichen Bindungsfrequenzen.

Sind im Molekül *n*-gleiche Bindungen vorhanden, so findet wegen Resonanz eine sehr starke gegenseitige Störung derselben statt, oder anders ausgedrückt, die Kopplung zwischen ihnen wird besonders eng. Es entstehen aus den *n*-gleichen, ursprünglich zusammenfallenden Frequenzen durch Aufhebung der zufälligen Entartung *n*-verschiedene symmetrische und antisymmetrische Schwingungen, deren Frequenzen angenähert durch die Gleichung

$$\omega_n^2 = \omega_n^2 + \sum_k c_k \Sigma_{ik}$$

dargestellt werden können. In der Gleichung bedeutet Σ_{ik} den Kopplungsfaktor, dessen Größe also ein Maß für die Stärke der Störung ist. c_k sind Koeffizienten, welche einfache trigonometrische Funktionen der Winkel

²²⁾ R. Mecke, Ztschr. Physik **99**, 217 [1936]; **104**, 291 [1937]; Ztschr. physik. Chem. B. **16**, 409, 421; **17**, 1 [1932].

zwischen den Bindungen bedeuten. ω_n ist die für die Bindung n charakteristische Frequenz. Die Kopplungsglieder lassen sich näherungsweise durch die Formel

$$\Sigma_{ik} \simeq \omega_n^2 \frac{M_1}{M_1 + M_2} \cos \alpha$$

ausrechnen. Darin bedeutet ω_n wieder die Frequenz der Bindung im nicht-gestörten Zustande; M_1 und M_2 sind die Massen der an der Schwingung beteiligten Atome und α der Winkel zwischen den Bindungen, deren gegenseitige Störung ausgerechnet werden soll. Die Formel drückt aus, daß die Störung mit dem Kleinerwerden des von den Bindungen eingeschlossenen Winkels zunimmt. Sie ist am größten bei $\alpha = 0^\circ$ und verschwindet bei $\alpha = 90^\circ$. Die Störung zwischen zwei Bindungen und damit auch die Größe der Aufspaltung ist also Null, wenn die Bindungen senkrecht aufeinanderstehen. Das Fehlen einer Resonanzaufspaltung der OH-Bande und der Deformationsbande kann also als ein Hinweis dafür angesehen werden, daß die zwei OH-Bindungen senkrecht aufeinanderstehen, also als eine Bestätigung des Penney und Sutherland²³⁾ vorgeschlagenen Modells (IV in Tafel 2).

In Tafel 3 sind die Resonanzaufspaltungen einiger Moleküle¹³⁾ zusammengestellt. Wir wählten dabei, um einen Vergleich zu ermöglichen, in der Hauptsache Verbindungen, bei denen es sich um Resonanzaufspaltungen von Wasserstoffbindungen handelt. In Spalte 1 sind die Verbindungen angegeben, in 2 die gefundenen Frequenzen und in der 3. schließlich die Aufspaltungen. Die in der Tafel angeführten Zahlen zeigen, daß die Aufspaltungen bei den meisten Verbindungen im Gegensatz zu H_2O_2 recht groß sind.

Tafel 3.		
Verbindung	Frequenz in cm ⁻¹	Aufspaltung in cm ⁻¹
H ₂ O ₂	3756	156
	3600	
H ₂ S	2615	35
	2650	
H ₂ C:O	3050	135
	2915	
HC:CH	3370	82
	3288	
	729	129
H ₂ C:Cl ₂	600	
	3045	60
	2985	

Das Fehlen einer Resonanzaufspaltung könnte aber auch durch die anderen Faktoren im Ausdruck für das Kopplungsglied bedingt sein, so daß auch bei beträchtlich von 90° abweichenden Werten für α dieses klein werden könnte. Es kann z. B. entweder der Massenunterschied sehr groß und der Ausdruck $\frac{M_1}{M_1 + M_2}$ sehr klein sein. Ferner könnte man denken, daß im Wasser die OH-Bindungen ein gemeinsames Sauerstoffatom haben und daß

²³⁾ Trans. Faraday Soc., Discussion on Dipole Moments, Oxford 1934, u. Journ. chem. physics 2, 422 [1934].

deswegen in diesem Falle, wie auch die sonst maßgebenden Umstände liegen, die Störung und damit die Aufspaltung von vornherein größer zu erwarten ist als beim $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. Die Größe des Effektes bei den hierfür in Frage kommenden Frequenzen des Acetylens (siehe Tafel 3) zeigt jedoch, daß auch beim $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ an und für sich eine Aufspaltung zu erwarten wäre. Beim Acetylen müßte man eher eine Blockierung der gegenseitigen Störung durch die stärkere Bindung erwarten als beim H_2O_2 . Man würde mindestens, um einen Vergleich zu ziehen, beim linearen Modell des Wasserstoffperoxyds eine engere Kopplung und damit eine größere Aufspaltung erwarten als beim Acetylen. Für das Fehlen der Resonanzaufspaltung im Wasserstoffperoxyd bleibt also kein plausibler Grund außer dem in einer besonderen geometrischen Konfiguration begründeten übrig, daß nämlich die beiden OH-Gruppen senkrecht aufeinander stehen. Modellrechnungen, die einer nächsten Veröffentlichung durchgeführt werden, sprechen auch für diese Auffassung.

Für Modell IV werden die Grundschnwingungen eingeteilt in eine symmetrische und eine antisymmetrische Klasse. Zu der symmetrischen Klasse gehören, wie wir aus Tafel 2 entnehmen können, vier Frequenzen, zu der antisymmetrischen zwei. Die gefundenen Frequenzen verteilen sich auf diese zwei Schwingungsklassen wie folgt:

1) beim H_2O_2 :			
Symmetrische Schwingungsklasse	3395, 1421, 877,	Drillschwingung	
Antisymmetrische Schwingungsklasse.....	3395, 1421.		
2) beim D_2O_2 :			
Symmetrische Schwingungsklasse	2510, 1009, 877,	Drillschwingung	
Antisymmetrische Schwingungsklasse.....	2510, 1009.		

c) Das Ultrarot-Absorptionsspektrum des H_2O_2 .

Wie in der Einleitung schon gesagt, ist vor kurzem das Ultrarot-Absorptionsspektrum sowohl des dampfförmigen als auch des flüssigen H_2O_2 von Bailey und Gordon³⁾ untersucht worden. Die von diesen Forschern erhaltenen Werte sind mit Intensitätsangaben in Tafel 4 enthalten.

Tafel 4.

Frequenzen in cm^{-1}		Relat. Intensitäten	
fl.	dampff.	fl.	dampff.
3418	3418	78	59
2869	2870	55	15
1341	1370	87	22.2
877	870	33	17.8

Die Verfasser leiten aus diesen Ultrarot-Frequenzen und aus dem bisher bekannten Raman-Spektrum für die Penney-Sutherlandsche Molekülform (Modell IV mit aufeinander senkrecht stehenden OH-Gruppen) die Grundschnwingungen ab, die sie auf die in diesem Falle möglichen Schwingungsklassen (siehe Tafel 2) wie folgt verteilen.

Symmetrische Schwingungsklasse	2869	1435	1408	877
Antisymmetrische Schwingungsklasse.....	3418	1341.		

Diese Zuordnung weicht von der oben angegebenen ganz wesentlich ab und kann meiner Ansicht nach aus zwei Gründen nicht möglich sein: Erstens kann die Frequenz 1408 niemals die Drillschwingung um die O—O-Achse sein (W_5 s. Schwingungsbild bei Bailey und Gordon S. 1137). Dazu

ist diese Frequenz ganz sicher viel zu hoch und nicht annähernd vereinbar mit der Höhe des bei der Rotation um die O—O-Achse zu überwindenden, von Penney und Sutherland²³⁾ berechneten Energieberges.

Zweitens kann die Frequenz 2869 nicht die symmetrische und 3418 die antisymmetrische O—H-Schwingung sein, weil dann im Gegensatz zu der Beobachtung die erste im Raman-Spektrum stärker sein müßte als die zweite. Die Frequenz 2869 ist nämlich bisher im Raman-Spektrum überhaupt nicht gefunden worden. Eine Vertauschung dieser beiden Frequenzen (bezüglich der Schwingungsklasse) ist auch nicht möglich, weil die antisymmetrische Valenzschwingung die höhere Frequenz haben muß.

Am interessantesten und wesentlichsten von den Ultrarot-Ergebnissen von Bailey und Gordon dürfte wohl ohne Zweifel das Auftreten der Frequenz 2869 sein. Man muß aber sicherlich dieser Bande eine andere Deutung geben als Bailey u. Gordon. Es wird sich höchstwahrscheinlich bei dieser Frequenz um die durch Assoziation („Hydrogen“- oder „Hydroxyl“-Bindung) erniedrigte OH-Schwingung handeln. Dafür spricht: erstens, daß die Frequenzhöhe ungefähr den bei solchen Bindungen beobachteten Schwingungen entspricht, zweitens, daß die Intensität dieser Bande im dampfförmigen Zustand geringer ist als im flüssigen, drittens, daß sie den bisherigen Erfahrungen über das spektroskopische Verhalten der Wasserstoffbindung entsprechend in Ultrarotabsorption stark, im Raman-Spektrum dagegen schwach bzw. überhaupt nicht auftritt.

Zusammenfassung.

1) Die Frequenz 877 cm^{-1} ist in den Verbindungen H_2O_2 , DHO_2 und D_2O_2 unverändert vorhanden, sie entspricht also sicher der Valenzschwingung Sauerstoff gegen Sauerstoff. Die Wasserstoff- bzw. D-Atome sind an dieser Schwingung kaum beteiligt.

2) Die OH-Frequenz und die Bande 1421 cm^{-1} verändern sich beim Übergang von H_2O_2 zum D_2O_2 etwa um den Faktor $1/\sqrt{2}$, wie man im Falle der ausschließlichen Beteiligung der Wasserstoffatome bzw. D-Atome an diesen Schwingungen theoretisch erwarten würde. Die Frequenz 1421 cm^{-1} entspricht also einer Deformationsschwingung und sicher nicht einer Sauerstoff-Sauerstoff-senipolaren Doppelbindung.

3) Das Spektrum des HDO_2 ist additiv aus denen des H_2O_2 und D_2O_2 zusammengesetzt. Durch Erörterung der in Betracht kommenden Gesichtspunkte und durch den Nachweis des gleichen Verhaltens (mit Berücksichtigung der Resonanzaufspaltung) bei allen bisher untersuchten Hydrodeuteriumverbindungen wird gezeigt, daß die im Spektrum der Mischung auftretenden fünf Frequenzen tatsächlich den H_2O_2 -Molekülen zuzuordnen sind.

4) Aus dem Vergleich der Spektren der untersuchten Peroxyde wird gefolgert, daß die für H_2O_2 und D_2O_2 gefundenen drei Frequenzen jeweils das vollständige Raman-Spektrum darstellen (abgesehen von der um die O—O-Achse stattfindenden Drillschwingung), daß infolge von Resonanzentartung je eine symmetrische und antisymmetrische Valenz- bzw. Deformationsschwingung zusammenfallen, so daß sowohl die OH-Bande (OD entsprechend) als auch die Deformationsbande doppelt sind.

5) Durch Anwendung der von Mecke mitgeteilten Behandlung der Schwingungsprobleme von Molekülen mit mehreren gleichen Bindungen wird gezeigt, daß die gefundene, in 4) erwähnte Resonanzentartung nur bei dem von Penney und Sutherland zuerst auf Grund quantenmechanischer Betrachtungen vorgeschlagenen Modell, bei dem die OH-Gruppen 90° gegeneinander verdreht sind, zu erwarten ist. Die Abwesenheit der Resonanzaufspaltung kann also als Hinweis für das Vorliegen dieses Modells angesehen werden.

6) Das von Bailey und Gordon aufgenommene Absorptionsspektrum des Wasserstoffperoxydes und die von diesen Forschern vorgenommene Zuordnung der Frequenzen werden erörtert.