

Studien zum Ramaneffekt

IX. Das Ramanspektrum organischer Substanzen

Von

A. Dadiou

und

K. W. F. Kohlrausch

korresp. Mitglied der Akademie der Wissenschaften

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Mai 1930)

Einleitung.

Unser Bestreben, den Ramaneffekt bzw. die aus dem Ramanspektrum sich ergebenden Aussagen in den Dienst der Erforschung des Molekülbau zu stellen, führte bald nach den ersten orientierenden Versuchen¹ zu einer doppelten Fragestellung und damit zu einer zweifachen Arbeitsrichtung, deren Ziele kurz charakterisiert werden können durch die aus der Ultrarotforschung entlehnten Begriffe der „inneren“ und „äußeren“ Schwingung (vgl. Mitt. III).

Als sich herausstellte, daß den typischen chemischen Gruppen eines Moleküls — sie führen bekanntlich eigene Namen wie Methylen-(H_2C -), Methyl-(H_3C -), Phenyl-(H_5C_6 -), Nitro-(O_2N -), Nitril-(NC -), Amino-(H_2N -), Carbonyl-(CO -), Hydroxyl-(HO -) Gruppe usf. — ganz bestimmte Ramanlinien entsprechen, deren spektrale Lage in erster Näherung unabhängig vom restlichen Molekülaufbau ist (sogenannte „innere“ Schwingungen), war als das eine Arbeitsziel die Aufgabe gegeben, die betreffenden Frequenzwerte und die behauptete Unabhängigkeit aus einem möglichst großen Erfahrungsmaterial sicherzustellen. Wir haben zu diesem Zwecke bisher über 100 organische Substanzen untersucht; darunter z. B. etwa 40 Benzolderivate zur Festlegung der Eigenfrequenzen der Phenylgruppe. Ungefähr 40 Substanzen enthielten die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe, 5 Substanzen die OH -Gruppe, 8 Substanzen die H_2N -Gruppe, 8 Substanzen die Nitrilgruppe usf. Man gewinnt hiebei quantitativen Einblick in die innerhalb dieser Gruppe wirkenden Kräfte (vgl. Mitt. VI), kann aus den systematischen schwachen Variationen der betreffenden Frequenzen qualitative Rückschlüsse auf das

¹ Unsere mit I bis VII bezifferten bisherigen Mitteilungen an die Akademie d. Wiss. sind erschienen in: Wiener Ber. IIa, 138, 1929: I (S. 41), II (S. 335), III (S. 419), IV (S. 607), V (S. 651), VI (S. 799); 139, 1930: VII (S. 77). Vgl. dazu auch den theoretischen Beitrag, den M. R a d a k o v i é in der Mitteilung VIII gegeben hat.

Wirken konstitutiver Einflüsse ziehen und kann bei Kenntnis der Frequenzwerte verhältnismäßig sichere Aussagen machen über das Vorhandensein oder Fehlen gewisser Bindungstypen in Molekülen strittigen Aufbaues, und so manche Konstitutionsfrage einer Lösung mindestens näher bringen, wenn nicht endgültig entscheiden².

Neben diesen stabilen Frequenzen ist aber im Ramanpektrum überdies eine mehr oder weniger große Zahl von Linien vorhanden, deren Lage von Molekül zu Molekül verschieden ist; sie entsprechen, Richtigkeit unserer Interpretation vorausgesetzt, den „äußeren“ Schwingungen, die die einzelnen Gruppen oder lockerer gebundenen Atome je nach Bindungsstärke und Molekülkonfiguration gegeneinander ausführen können. Da die Gesamtheit dieser Linien für den räumlichen Aufbau des Moleküls aus Atomen und Gruppen ebenso charakteristisch sein sollte, wie es die optischen Spektren für den Aufbau der Atomhülle aus Elektronen sind, so ist die Lösung dieses zweiten Problems, warum die Zusammensetzung vorgegebener Gruppen zu Molekülen — z. B. $\text{H}_3\text{C} + \text{CO} + \text{CH}_3$ zu Azeton und $\text{H}_3\text{C} + \text{CO} + \text{OH}$ zu Essigsäure — zu Ramanpekturen führt, die abgesehen von den bereits bekannten „inneren“ Frequenzen, vollständig verschieden sein können, von voraussichtlich größter Bedeutung für die Kenntnis des molekularen Aufbaues. Allerdings ist dieser Teil der Aufgabe der weit schwierigere und es ist fraglich, ob eine strenge Lösung in mehr als nur den allereinfachsten Fällen überhaupt gegeben werden kann; handelt es sich doch darum, unter den vielen Möglichkeiten, die für den räumlichen Aufbau eines Moleküls aus Atomen und Atomgruppen denkbar sind, jene einzige herauszufinden, die nach der makroskopischen Mechanik — soweit uns diese Führer sein kann in diesem intramolekularen Problem — gerade die mit den Frequenzen des Ramanpektrums übereinstimmenden Eigenfrequenzen aufweist. D. h. es ist ein mit dem betreffenden Molekül in bezug auf Eigenfrequenzen nach Lage und Intensität äquivalentes Punktsystem als Modell anzugeben, für welches von vornherein nur diese Eigenfrequenzen und die beteiligten schwingenden Massen bekannt sind, nicht aber die rücktreibenden Kräfte und die räumliche Konfiguration.

Zur Erleichterung der Lösung dieser Aufgabe haben wir uns bemüht, in systematischer Untersuchung ein möglichst günstiges, einfach gebaute Moleküle betreffendes Erfahrungsmaterial bereitzustellen. Um Anhaltspunkte für die Größen der rücktreibenden Kräfte zu besitzen, haben wir die Reihe der Methylderivate (soweit sie uns zugänglich war) untersucht und die Ramanspektren der Substanzen vom Typus $\text{H}_3\text{C}-\text{X}$ aufgenommen, die, vom Standpunkt eines Schwin-

² Vgl. A. Dadien, K. W. F. Kohlrusch, Ramaneffekt und Chemie, Chem. Ber., Abt. B, 63, 251, 1930.

gungsproblems aus betrachtet, bezüglich der äußeren Schwingungen als Zweipunktsysteme aufgefaßt werden können und die wirkenden Federkräfte leicht berechnen lassen. Ersetzt man in Methan (CH_4) zwei Wasserstoffatome durch andere Atome oder Gruppen, so kommt man zu einem Dreipunktsystem $\text{Y}-\text{CH}_2-\text{X}$, wobei aber jeder der „Massenpunkte“ noch innere Schwingungen aufweisen kann. In diese Kategorie von Substanzen gehören z. B. die Äthylderivate mit $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$, dann vielleicht die Benzylverbindungen mit $\text{H}_5\text{C}_6-\text{CH}_2-\text{X}$, die Azetylverbindungen mit $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{X}$ usf.; ob sich in allen diesen Fällen die Moleküle noch durch ein Dreipunktsystem approximieren lassen, wird allerdings erst der Erfolg entscheiden. Als theoretisch besonders einfache, weil symmetrische Dreipunktsysteme sind die Methylenderivate $\text{X}-\text{CH}_3-\text{X}$, sowie analog gebaute Substanzen — etwa Dimethylamin $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_3$ oder Dimethyläther $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$ usf. anzusehen.

In der vorliegenden Mitteilung werden zuerst einige weitere Ergänzungen zu dem eben als erwünscht skizzierten experimentellen Ausgangsmaterial gebracht und hierauf soll die Modellberechnung für einige der einfachsten Fälle versucht werden, worüber der eine von uns eine vorläufige Mitteilung³ bereits anderwärts veröffentlichte.

Versuchsergebnisse.

Propionitril (Tabelle 116). (Bezeichnung: „Kahlbaum“.)

Vorbehandlung: zweimalige Destillation. Bei 14° , 0-05 mm Spaltweite, 6 Stunden Exposition im „engen Rohr“ (vgl. Mitt. VII) ergab sich auf starkem Untergrund ein Ramanpektrum mit 39 verschobenen Linien, von denen zwei keine Zuordnung fanden. Von den 15 auf Grund der getroffenen Zuordnung errechneten Ramanfrequenzen erscheinen zwei unsicher.

Für die innere Schwingung der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe liegen jetzt die folgenden Werte vor:

A. Im nicht dissoziierenden Molekül:		
$\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	2246	(2250)
$\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}\equiv\text{N}$	2246	
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$		(2266)
$\text{N}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	2258	
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}\equiv\text{N}$	2227	(2234)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	2248	(2256)
B. Im dissoziierenden Molekül:		
$\text{K}-\text{C}\equiv\text{N}$ in H_2O		(2082)
$\text{NH}_4-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ in H_2O	2068	
$\text{NH}_4-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2065	
$\text{K}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ in H_2O	2067	
$\text{K}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	2056	
$\text{Na}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ in H_2O	2076	

³ K. W. F. Kohlrusch, Naturwissenschaften 18, 527, 1930.

Tabelle 116.

Propionitril C_2H_5CN . Platte 249.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24492	$\frac{1}{2}$	<i>k</i> -213[<i>q</i>]	23273	2	<i>k</i> -1432	21758	7 br.	<i>k</i> -2947 [<i>e</i>]
24449	5 br.	<i>q</i> -2939[<i>p, o</i>]	23237	2	<i>k</i> -1468	21717	4	<i>k</i> -2988
24412	2 br.	<i>p</i> -2941	22717	4 br.	<i>e</i> -221	21676	1	<i>e</i> -1262[<i>f, i</i>]
24393	2 br.	<i>q</i> -2995[<i>o</i>]	22556	2	<i>e</i> -382	21628	2	<i>e</i> -1310 [<i>i</i>]
24351	2 br.	<i>p</i> -3002[<i>o</i>]	22457	8	<i>k</i> -2248[<i>f</i>]	21582	2	<i>i</i> -2934
24318	0	<i>k</i> -387	22393	2	<i>e</i> -545	21517	2 br.	<i>e</i> -1421 [<i>i</i>]
24296	1	<i>o</i> -2997[<i>i</i>]	22323	1	?	21468	$\frac{1}{2}$	<i>e</i> -1470
23867	3	<i>k</i> -838	22267	3	<i>i</i> -2249	20751	$\frac{1}{2}$	<i>f</i> -2244
23697	2	<i>k</i> -1008	22095	4	<i>e</i> -843	20694	8	<i>e</i> -2244
23675	$\frac{1}{2}$	<i>i</i> -841	21949	$\frac{1}{2}$?	20044	2	<i>e</i> -2894
23518	1	<i>k</i> -1187 [<i>i</i>]	21928	3 br.	<i>e</i> -1010	19994	5 br.	<i>e</i> -2944
23437	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> -1268	21863	4	<i>k</i> -2842[<i>g</i>]	19937	2	<i>e</i> -3001
23386	$\frac{1}{2}$ br.	<i>k</i> -1319	21805	4	<i>k</i> -2900[<i>f</i>]	18077	1	<i>c</i> -231
ν	222 (4 br.); 385 (2); (545) (2); 841 (4); 1010 (3 br.); (1187) (1); 1265 (1); 1315 (2); 1426 (2); 1469 (2); 2246 (8); 2842 (4); 2897 (4); 2941 (7 br.); 2996 (4).							

Die geklammerten Werte stammen von Petrikaln-Hochberg⁴. Die größten Abweichungen von den Mittelwerten 2245 in *A* und 2069 in *B* betragen nur 1.3 bzw. 0.6%; dies ist eine recht bemerkenswerte Konstanz angesichts der sonstigen Verschiedenheiten im Bau der Moleküle, die typisch ist für die „inneren“ Schwingungen.

Da die Angaben von Petrikaln-Hochberg sich in vielen Fällen als unvollständig erwiesen haben, haben wir auch das bereits von ihnen untersuchte Benzylnitril neuerlich ausgemessen. Diese Substanz sowohl wie das weiter unten behandelte Dimethylamin, sowie einige andere in der nächsten Mitteilung zu besprechenden oft kostspielige Chemikalien wurden uns von der Firma E. Merck in Darmstadt leihweise überlassen. Wir sprechen Herrn Dr. Karl Merck für sein großes Entgegenkommen auch hier unseren herzlichsten Dank aus.

Benzylnitril (Tabelle 117). (Bezeichnung: „Merck“.)

Vorbehandlung: dreimalige Destillation. Tabelle 117 vereinigt die Messungsergebnisse zweier Aufnahmen bei 14°, 0.06 mm Spaltweite und mit 4 bzw. 6½ Stunden Expositionsdauer; in beiden Fällen waren der kontinuierliche Untergrund sehr stark, die verschobenen Linien verhältnismäßig schwach. Eine Folge dieser ungünstigen Verhältnisse ist, daß außer

⁴ A. Petrikaln, J. Hochberg, Z. physikal. Chem. Abt. B, 3, 317, 1929; 4, 299, 1929.

zwei überhaupt nicht zugeordneten Linien drei der in Tabelle 117 angegebenen Ramanfrequenzen als fraglich bezeichnet werden müssen; leider liegen sie gerade in einem Gebiete, wo auch die Beobachtungen von Petrikal'n-Hochberg keinen Ersatz bieten. Letztere finden als Ramanfrequenzen (ohne Angaben über Intensitätsverhältnisse): 806, 1008, 1184, 1606, 2256, 2919, 3060.

Tabelle 117.

Benzylnitril $C_6H_5CH_2CN$. Platte 266, 267.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24379	00	<i>o</i> -2914	22615	0	?	21746	2	<i>e</i> -1192
24292	00	<i>p</i> -3061	22579	1	<i>e</i> -359	21654	4 br.	<i>k</i> -3051
24229	0	<i>k</i> -476 [<i>o</i>]	22507	1/4	<i>f</i> -488	21533	1/4	<i>e</i> -1405
24085	1	<i>k</i> -620	22457	3	<i>k</i> -2248 [<i>e</i>]	21461	1/4	<i>i</i> -3055
23962	1/4	?	22321	2	<i>e</i> -617	21350	2 br.	<i>e</i> -1588
23900	2 br.	<i>k</i> -805 [<i>i</i>]	22191	1/4	<i>f</i> -804	20691	2	<i>e</i> -2247
23699	3	<i>k</i> -1006	22132	2 br.	<i>e</i> -806	20020	2 br.	<i>e</i> -2918
23675	1	<i>k</i> -1030	21986	00	<i>f</i> -1009	19880	3 br.	Hg. <i>e</i> -3058
23514	2	<i>k</i> -1191 [<i>i</i>]	21933	4	<i>e</i> -1005	17686	1/2	<i>c</i> -622
23286	0?	<i>k</i> -1419	21908	1	<i>e</i> -1030			
22714	1 s. br.	<i>e</i> -224	21787	2	<i>k</i> -2918			
ν	(224) (1 s. br.); (359) (1); (482) (3); 620 (2); 805 (2 br.); 1007 (4); 1030 (1); 1191 (2); 1412 (1/4); (1588) (2 br.); 2248 (3); 2917 (2 br.); 3055 (4 br.).							

Methylenbromid (Tabelle 118). (Bezeichnung: „De Haën“.)

Vorbehandlung: zweimalige Destillation. Es stand uns leider nur eine geringe, zur einmaligen Füllung des „engen“ Rohres gerade hinreichende Menge dieses verhältnismäßig kostspieligen Präparates zur Verfügung. Die bei 14° und mit 0.5 mm Spaltbreite durchgeführte Aufnahme wurde schon

Tabelle 118.

Methylenbromid CH_2Br_2 . Platte 258.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24780	1	?	22766	3	<i>e</i> -172	21707	0	<i>k</i> -2998
24396	00	<i>q</i> -2992	22361	2	<i>e</i> -577	18115	0	<i>c</i> -193
24126	1	<i>k</i> -579	22297	0	<i>e</i> -641	17682	1/4	<i>c</i> -626
23109	1 1/2	<i>e</i> +171	22041	1	<i>e</i> -897			
ν	178 (3); 578 (2); 634 (1/4); (897) (1); 2995 (0).							

nach $3\frac{1}{2}$ Stunden Exposition wegen Trübung und Braunfärbung der Substanz abgebrochen und konnte, da eine neuerliche Destillation die Menge unter das zulässige Maß herabgesetzt hätte, nicht fortgesetzt werden. Daher ist die Platte trotz nur schwachen Untergrundes unterbelichtet und das abgeleitete Ramanspektrum zum Teil unsicher und höchstwahrscheinlich nicht vollständig. Wir erhielten nur elf verschobene Linien gegen 30 bei Methylenchlorid und 17 bei dem ebenfalls unvollständigen Spektrum des Methylenjodids (siehe Tabelle 118).

Methylenjodid (Tabelle 119). (Bezeichnung: „BASF“.)

Vorbehandlung: nach Schütteln mit Hg zweimalige Destillation und neuerliches Schütteln mit Hg. Die Substanz zeigte Gelbfärbung, die sich während der Exposition vertiefte, so daß die Füllung einmal gewechselt werden mußte. Bei 14° , 0.05 mm Spaltweite und $5\frac{1}{2}$ Stunden Exposition ergab sich auf schwachem Untergrund ein Spektrum mit fehlendem Violett und 17 verschobenen Linien im blau-gelben Teil. Zwei Linien fanden keine Zuordnung. Die Zuordnung der restlichen Linien ist durch einen ergänzenden Filterversuch gesichert; dabei war das „enge“ Rohr von einem Doppelmantel umgeben, in dessen inneren Teil sich die Filterflüssigkeit — wir verwendeten mit Erfolg „Chinosol“ in passender Konzentration —, im äußeren Teil das fließende Kühlwasser befanden. Die Abfilterung der violetten Hg-Linien hatte keinen Einfluß auf die in Tabelle 119 angeführten verschobenen Linien, so daß diese nicht von der Hg- k -Linie erregt sein können. Immerhin kommen aber die Ramanfrequenzen 1125, 1343, 2970 nur einmal als verschobene Linien vor, so daß sie unserer Gepflogenheit gemäß durch die Klammern als unsicher bezeichnet werden mußten. Die schwachen und fraglichen Linien bei 21905 und 21520 ließen wir bezüglich Zuordnung offen.

Tabelle 119.

Methylenjodid CH_2J_2 . Platte 245, 269.

ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung	ν_1	I	Zuordnung
23056	$\frac{1}{2}$	$e+118$	21905	$\frac{1}{2}$?	18424	5	$c+116$
22818	5	$e-120$	21813	2 s. br.	$e-1125$	18183	7	$c-125$
22554	0	$g-485$	21595	3	$e-1343$	17816	9	$c-492$
22507	1	$f-488$	21520	0?	?	17734	4	$c-574$
22453	10	$e-485$	19968	1	$e-2970$	17445	3	$b+117$
22366	4	$e-572$	18803	4	Hg, $c+495$			
ν	119 (5); 487 (10); 573 (4); (1125) (2 s. br.); (1343) (3); (2970) (1).							

Dimethylamin (Tabelle 120). (Bezeichnung: „Merck“.)

Die 33%ige Lösung in Wasser kam ohne Vorbehandlung zur Exposition; bei 14°, 0.06 mm Spaltweite und 10stündiger Exposition ergab sich ein Spektrum mit mittelstarkem Untergrund und 36 meist kräftigen verschobenen Linien, von denen drei schwache nicht zugeordnet wurden.

Tabelle 120.

Dimethylamin H₃C—NH—CH₃ in H₂O. Platte 262.

ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung	ν_1	<i>I</i>	Zuordnung
24591	2	<i>q</i> —2797	23268	1	} <i>k</i> —1445	21813	3 s.br.	<i>k</i> —2892
24552	2	<i>q</i> —2836 [<i>p</i>]	23252	1		21756	6	<i>k</i> —2949 [<i>e</i>]
24482	1/2	<i>p</i> —2871	23224	3	<i>k</i> —1481	21721	4	<i>k</i> —2984 [<i>i</i>]
24434	3	<i>q</i> —2954	22536	1	<i>e</i> —402	21497	1/2 <i>d</i>	<i>e</i> —1441
24399	3	<i>q</i> —2989 [<i>p, o</i>]	22431	1/4	?	21462	3	<i>e</i> —1476
24304	0	<i>o</i> —2989 [<i>k</i>]	22319	0	?	21379	4	<i>k</i> —3326
24220	0	?	22271	1/4?	<i>m</i> —3321	21297	2	<i>k</i> —3408
24056	4 br.	<i>q</i> —3332	22227	1/4?	} <i>m</i> —3445	21196	2	<i>k</i> —3509 [<i>i</i>]
24019	1/4	<i>p</i> —3334	22068	0?		20099	1	<i>e</i> —2839
23962	3 br.	<i>q</i> —3426 [<i>o</i>]	22010	2 br.	<i>e</i> —928	19976	1	<i>e</i> —2962
23763	1/4	<i>k</i> —942	21910	6	<i>k</i> —2795	19604	1	Hg, <i>c</i> —3334
23516	0	<i>k</i> —1189	21864	4	<i>k</i> —2841	19516	1	Hg, <i>c</i> —3422
ν	(402) (1); 935 (2); 1189 (1); 1443 (1/2 <i>d</i>); 1478 (3); 2796 (6); 2839 (4); 2881 (3 <i>d</i>); 2955 (6); 2987 (4); 3330 (4); H ₂ O: 3425 (2); 3509 (2).							

Zur Sicherstellung der Zuordnung wurden ferner noch einige Filterversuche durchgeführt. Bei Methylchlorid bewirkte die Abfiltrierung bzw. Abschwächung der erregenden violetten Hg-*k*- und *i*-Linie, daß (man vgl. Tab. 90⁵ der Mitt. VII) alle verschobenen Linien über $\nu_1 = 23808$ verschwanden und ebenso die Linien 21888, 21840, 21746, 21676, 21566, 21496; diese sind also richtig zur *k*- bzw. *i*-Linie zugeordnet worden. Dagegen blieb die Linie 21840, wenn auch nur schwach erkennbar, erhalten; sie ist daher nicht durch *k*-2865, sondern durch *e*-1098 zu erklären. Die Ramanfrequenzen des Methylchlorids sind somit:

712 (10), 1098 (2), 2815 (2), — 2955 (10), 3024 (2 br.)
 statt . . . 712 (10), — 2815 (2), 2868 (2), 2955 (10), 3024 (2 br.)

Die Filterung bei Methylchlorid bewirkte (man vgl. Tab. 53 in Mitt. V): es verschwanden alle Linien oberhalb 23225; diese Linie selbst blieb in unverminderter Stärke erhalten, kann also nicht als *k*—1480, sondern muß als blau-

⁵ In Tabelle 90 muß es statt 22779 heißen: 22279.

verschobene Linie $e + 287$ erklärt werden. Sehr stark abgeschwächt bzw. zum Verschwinden gebracht wurden die Linien $\nu_1' = 21725, 21661, 21475$; diese sind somit als durch k bzw. i erregt anzusehen, u. zw. der Reihe nach durch $k-2980, k-3044, i-3041$. Ferner blieb die in Tabelle 53 bezüglich Zuordnung offengelassene Linie 22577 mit gleicher Intensität erhalten, ist also wohl durch $e-365$ zu erklären. Entsprechend den so nötig gewordenen Zuordnungsänderungen ist endlich noch zu verbessern $24304 = p-3049 [o]$ und man erhält als Ramanspektrum die Frequenzen:

	283 (5),	(365) (1),	697 (6),	734 (3),	1151 (3),	1413 (2),	—
statt . . .	283 (5),	—	697 (6),	734 (3),	1151 (3),	1413 (2),	1472 (2).
		2985 (5 br.),	3044 (2)				
statt . . .	2985 (5 br.),	—					

Bei Methylbromid bewirkte die starke Abschwächung der violetten Erregerlinien, daß — man vgl. Tab. 91 in Mitt. VII — alle verschobenen Linien bis herab zu einschließlich 22443 verschwanden; ebenso verschwand die starke Linie bei 21757, sowie die Linie 21567, die also beide richtig als von k bzw. i erregt angenommen worden sind. Dagegen verschwand die ebenso kräftige Linie 21655 nur zum Teil unter gleichzeitiger Verschiebung nach 21647; somit kann sie nicht allein durch $k-3050$ erklärt werden, sondern muß aus der Überlagerung dieser und der durch $e-1291$ definierten verschobenen Linie bestehen. Dementsprechend ist die in Tabelle 91 nicht zugeordnete Linie 23403 durch $k-1302$ zu erklären. Somit hat das Ramanspektrum von H_3C-Br die Frequenzen:

	594 (8),	1296 ($\frac{1}{2}$),	2956 (6),	3050 (3 br.)
statt . . .	594 (8),	—	2956 (6),	3050 (3 br.)

Diskussion.

In Fig. 1 sind zur besseren Übersicht jene Ramanspektren zeichnerisch zusammengestellt, auf deren Eigenschaften bezüglich allgemeinen und speziellen Aussehens sich der folgende Versuch, aus den Eigenschwingungen den Bau des Molekülmodelles abzuleiten, stützt. Die ersten fünf Spektren (von denen Nr. 1 ebenso wie die Nummern 14 und 15 den Beobachtungen Daures⁶ an verflüssigten Gasen entnommen sind) sind typisch für die Änderung der Eigenfrequenzen des Methans, wenn der Reihe nach ein, zwei, drei, vier H-Atome durch andere einwertige (untereinander gleiche) Atome oder Gruppen ersetzt werden. CH_4 weist eine bzw. nach anderen Beobachtern mehrere Frequenzen um 3000 cm^{-1} auf, die den Eigenschwingungen des bekannten Tetraedermodells, in welchem

⁶ P. Daure, Ann. Physik (10), 12, 375, 1929.

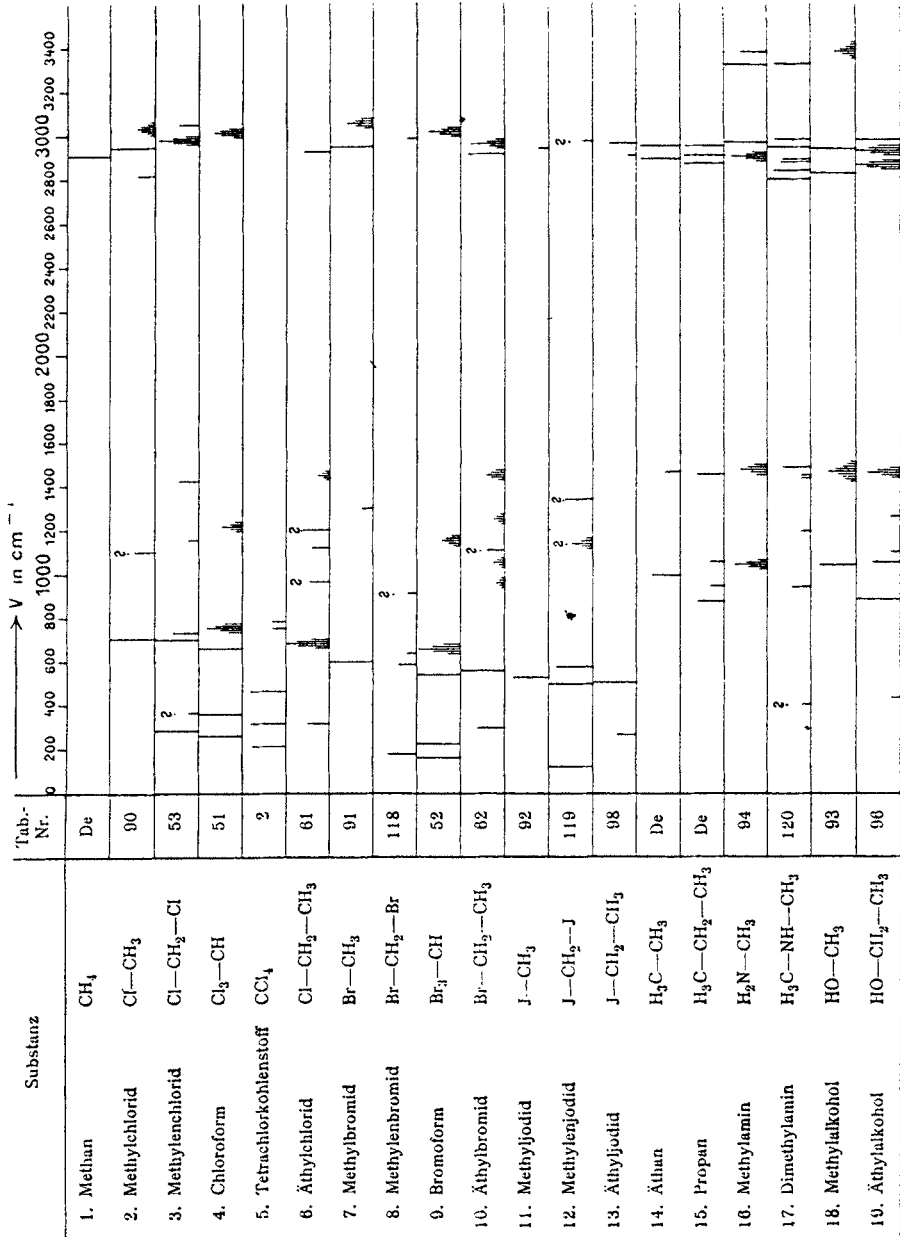


Fig. 1.

C im Schwerpunkt, H an den vier Ecken des vollkommen symmetrischen Gebildes sitzt, entsprechen sollten. Werden alle vier H-Atome durch z. B. Chloratome ersetzt, so sollte das räumliche Gebilde erhalten bleiben, wegen der viel schwereren Massen und der wahrscheinlich geringeren Bindekräfte rücken aber die Frequenzen, so wie in Tetrachlorkohlenstoff Nr. 5, zu tiefen Werten herunter; kürzlich hat Cl. Schaefer⁷ gezeigt, daß die Auffassung dieser vier (bzw. fünf) Frequenzen als Grundschwingungen eines tetraederförmig aufgebauten CCl_4 -Moleküls mit der Theorie sowohl als mit dem Ultrarotbefund verträglich ist.

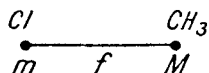
Ist nur ein H-Atom durch Cl ersetzt, dann tritt neben den hohen C—H-Frequenzen eine einzige kräftige tiefe Frequenz auf, wenn in Nr. 2 von der fraglichen Frequenz bei 1100 zunächst abgesehen wird. Außer den zu „inneren“ Schwingungen führenden Freiheitsgraden der Methylgruppe CH_3 hat also das ganze System des Methylchloridmoleküls nur einen Freiheitsgrad, wobei Cl gegen CH_3 schwingt. Diese äußere Schwingung spaltet sich im Methylenmolekül Nr. 3 (wieder abgesehen von der unsicheren Frequenz bei 360 und den schwachen, weiter unten zu behandelnden Frequenzen bei 1150 und 1415) in drei, im Chloroformmolekül Nr. 4 in vier Frequenzen. Sucht man nach Modellen mit der entsprechenden Anzahl von Freiheitsgraden, so ist es naheliegend, die Verwendbarkeit der in Fig. 2 skizzierten Formen zu versuchen. Für X—CH_3 ein lineares Zweimassenmodell, in welchem $M = 15$ der Gesamtmasse der Methylgruppe entspricht (ein Freiheitsgrad); für $\text{X—CH}_2\text{—X}$ ein höhensymmetrisches, dreieckiges Dreimassenmodell mit $M = 14$ entsprechend der Methylengruppe CH_2 (drei Freiheitsgrade); für $\text{X}_3\text{—CH}$ ein höhensymmetrisches, pyramidenförmiges Viermassenmodell, mit dem ebenfalls an der Spitze gelegenen $M = 13$ (sechs Freiheitsgrade, aber wegen der Symmetrie nur vier Eigenfrequenzen); und endlich für X_4C das übliche punktsymmetrische Tetraedermodell mit $M = 12$ (neun Freiheitsgrade, aber wegen der hohen Symmetrie nur vier verschiedene Eigenschwingungen). Entlang der den Valenzrichtungen entsprechenden ausgezogenen Linien mögen die Federkräfte f wirken, die im selben Typus wegen der supponierten Symmetrie einander gleich sein müssen; in verschiedenen Typen wird man, solange es sich um gleiche Substituenten — also z. B. um die Chlorderivate des Methans — handelt, wohl sinngemäß verlangen müssen, daß die Federkraft f zwischen C und X von gleicher Größenordnung in jedem der vier Typen ist. Entlang der gestrichelten Verbindungslinien möge die Federkraft f' wirken, die einen modellmäßigen Ersatz darstellt für das wahrscheinlich auf mehrere Ursachen zurückzuführende Bestreben nach Erhaltung der „Valenzwinkel“, bzw. der Molekülkonfiguration überhaupt, ohne welches Bestreben die

⁷ Cl. Schaefer, Ztschr. Physik, 60, 586, 1930.

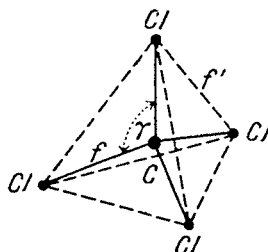
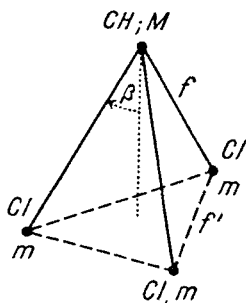
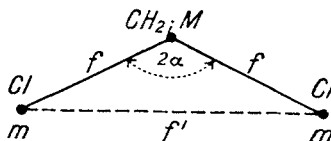
erwiesene Existenz von definierten Eigenfrequenzen wohl kaum denkbar wäre. Daß in den im folgenden benützten theoretischen Ansätzen f' als eine Zentralkraft aufgefaßt wird, ist natürlich zunächst nur durch die Beschränkung auf die Behandlung unendlich kleiner Schwingungen einigermaßen zu rechtfertigen. Man wird f' als klein gegen f erwarten müssen.

Im folgenden soll untersucht werden, ob die unter Zugrundelegung dieser Modelle aus dem Schwingungsspektrum erhältlichen quantitativen Aussagen über die Molekularkonstanten f, f' und die Valenzwinkel zu Ergebnissen führen, die mit den sonstigen Erfahrungen verträglich sind.

1) Typus X-CH₃



2) Typus X-CH₂-X



3) Typus X₃-CH

4) Typus X₄C

Fig. 2.

a) Der Typus X-CH₃.

Bedeutet $L = 6.06 \cdot 10^{23}$ die Loschmidtsche Zahl, c die Lichtgeschwindigkeit, ν' die Eigenfrequenz in cm^{-1} , $\mu = \frac{mM}{m+M}$ die aus den Atomgewichten m für X und M für CH₃ gewonnene reduzierte (relative) Masse, und setzt man zur Abkürzung

$$n \equiv \frac{4\pi^2 c^2}{L} \nu'^2 = 5.86_3 \cdot 10^{-3} \cdot \nu'^2,$$

so erhält man aus der bekannten Schwingungsformel

$$n = \frac{f}{\mu} \tag{1}$$

die Federkraft f in Dyn/cm, wenn n und μ vorgegeben sind. Die folgende Tabelle* enthält die so berechneten Federkräfte für einen Teil der bekannten Methylderivate.

Tabelle 121.

	Cl—CH ₃	Br—CH ₃	J—CH ₃	H ₃ C—CH ₃	H ₂ N—CH ₃	HO—CH ₃
1/ μ	0·0949	0·0792	0·0746	0·1334	0·1292	0·1255
ν'	712	594	522	990	1038	1035
$f \cdot 10^{-4}$	3·13	2·61	2·14	4·30	4·90	5·00

b) Der Typus X—CH₂—X.

Die Normalschwingungen eines Punktsystems von diesem Typus (Fig. 2, Nr. 2) wurden von N. Bjerrum⁹ berechnet. Wir entnehmen seiner Theorie das für den vorliegenden Zweck nötige Endergebnis und schreiben den Zusammenhang zwischen den den Quadraten der drei Eigenfrequenzen proportionalen Größen n_1, n_2, n_3 einerseits, den schwingenden Massen m und M , den Federkräften f und f' und dem Winkel 2α zwischen den Valenzrichtungen andererseits in der etwas geänderten Form

$$\left(p = \frac{M + 2m}{M} \right):$$

$$\left. \begin{aligned} n_1 &= \frac{f}{m} [p + (1-p) \cos^2 \alpha] \\ n_2 n_3 &= 2 \frac{f'}{m} \cdot \frac{f}{m} p \cos^2 \alpha \\ n_2 + n_3 &= 2 \frac{f'}{m} + \frac{f}{m} [1 - (1-p) \cos^2 \alpha] \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Eliminierung von f und f' liefert eine quadratische Gleichung für $\cos^2 \alpha$; ist dieses einmal bekannt, so sind f und f' , wie ersichtlich, leicht zu rechnen. Wenn gar keine Anhaltspunkte für die ungefähre Größe des Valenzwinkels vorliegen, muß durch Probieren entschieden werden, wie die Indizes auf die drei vom Experiment vorgegebenen Frequenzen zu verteilen sind.

Das Ergebnis der mit dem Rechenschieber ausgeführten Berechnung für die drei Dihalogenmethane ist in Tabelle 122 zusammengestellt. Die Aussagen dieser Tabelle ermutigen zu dem Glauben, daß der eingeschlagene Weg ungefähr der richtige ist. Denn die Federkräfte f ergeben sich in der Tat von gleicher Größenordnung, wie die der Tabelle 121 und sind gegen

* Diese Werte sind nicht völlig vergleichbar mit den analogen in Tab. 90, Mitt. VI, da dort mit Rücksicht auf den geänderten Zweck kleine Korrekturen an den Ausgangswerten ν' zur Berücksichtigung der Asymmetrie der Schwingungen angebracht wurden. ⁹ N. Bjerrum, Verh. d. Deutschen phys. Ges., 26, 737, 1914.

Tabelle 122.

	ν_1	ν_2	ν_3	$f \cdot 10^5$	$f' \cdot 10^5$	2α
Cl—CH ₂ —Cl .	734	697	283	2·94	1·07	96° 20'
Br—CH ₂ —Br .	634	578	178	2·56	0·82	96° 20'
J—CH ₂ —J . . .	573	487	119	2·09	0·57	100°

sie systematisch etwas verkleinert. Die Kräfte f' sind erwartungsgemäß merklich kleiner als die in der Valenzrichtung wirkenden Kräfte f und die Werte für den Valenzwinkel liegen nahe genug an jenem im regulären Tetraeder ($\nu \sim 110^\circ$), um als durchaus plausibel bezeichnet werden zu können. Der nächste Schritt ist dann der Versuch, die etwas weniger einfachen Moleküle von Propan und Dimethylamin in gleicher Art zu berechnen; auch sie entsprechen in erster Näherung dem Typus X—Y—X, wobei aber X nicht wie bei den Halogenen ein einfacher Körper, sondern die Methylgruppe CH₃ ist.

Propan CH₃—CH₂—CH₃ weist nach Nr. 15 der Fig. 1 drei tiefe Frequenzen bei 870, 940, 1050 auf, die um den Frequenzwert 990 des Methans ebenso, nur enger gruppiert sind wie die Schwingungswerte der Dihalogenmethane gegenüber denen der Monohalogenmethane. Wie immer man aber die Indizes 1, 2, 3 der Gleichungen (2) auf die drei Frequenzen verteilt, immer erhält man aus der quadratischen Gleichung für $\cos^2 \alpha$ eine komplexe Lösung. Nimmt man umgekehrt die Werte für f , f' und 2α als gegeben an und setzt man etwa versuchsweise $2\alpha = 110^\circ$ (Tetraederwinkel) und in Analogie zu den Ergebnissen der Tabelle 122 $f' = \frac{1}{3} f$ und f um einige Prozente kleiner als die in H₃C—CH₃ wirkende Federkraft, also z. B. $f = 4 \cdot 2 \cdot 10^5$, so errechnet man die folgenden Frequenzwerte:

$$\nu_1 = 1080, \nu_2 = 980, \nu_3 = 400 \text{ cm}^{-1};$$

davon sind die beiden ersten näherungsweise vorhanden, die dritte fehlt und die intensive Frequenz bei 870 bleibt ungeklärt.

Dimethylamin CH₃—NH—CH₃ hat nach Nr. 17 der Fig. 1 ebenfalls drei tiefe Frequenzen, u. zw. bei 420, 935 und 1189, von denen allerdings die tiefste nicht ganz sicher ist. Die Anwendung der Formeln 2 zeigt, daß nur jene Kombination der Frequenzen, in der $\nu_1 = 935$ gesetzt wird, zu nicht komplexen Werten von $\cos^2 \alpha$ führt, u. zw. zu den beiden Lösungen:

$$2\alpha = 63^\circ; f = 5 \cdot 02 \cdot 10^5; f' = 0 \cdot 794 \cdot 10^5 \text{ und } 2\alpha = 126^\circ, \\ f = 2 \cdot 97 \cdot 10^5; f' = 4 \cdot 84 \cdot 10^5.$$

Die zweite dieser Lösungen ist wegen $f' > f$ wohl kaum annehmbar; die erste liefert zwar einen vernünftigen Wert von

f , das sich nahe gleich, wenn auch ein wenig größer ergibt als f in $\text{CH}_3\text{—NH}_2$ (Tab. 121), und einen Wert von f' , der wesentlich kleiner ist als f . Dagegen ist der Valenzwinkel halb so groß, als man nach der Fähigkeit des Stickstoffes, das C-Atom z. B. in Benzol spannungsfrei ersetzen zu können, erwarten würde.

Zum Typus $\text{X—CH}_2\text{—X}$ gehört schließlich auch die Methylengruppe H—C—H . Wir haben schon mehrfach die Ansicht ausgesprochen, daß die überaus häufig vorkommende und verhältnismäßig kräftige und konstante Frequenz um 1440 etwas mit der C—H-Schwingung zu tun habe. Speziell in Methylenchlorid, in welchem die C- und H-Atome nur in der Gruppierung CH_2 vorkommen, sind dann als C—H-Frequenzen anzusehen: 1413, 2985, 3045. Die Einführung dieser Werte in die Gleichungen (2) führt entweder zu komplexen Lösungen oder zu solchen, wo $\cos^2 \varphi > 1$ ist. Denkt man sich aber das C-Atom in CH_2 durch seine restlichen zwei Bindungen mehr oder weniger fixiert und setzt man näherungsweise $M = \infty$, so ergibt sich für die Kombination, in der $\gamma_1 = 2985$ gesetzt wird:

$$2\alpha = 40^\circ, f = 5 \cdot 22 \cdot 10^5, f' = 1 \cdot 38 \cdot 10^5.$$

Da nach Formel 1 gerechnet (unter Verwendung des Wertes $\gamma = 2920$ in Äthan) für f ein Wert von etwa $4 \cdot 6 \cdot 10^5$ zu erwarten ist und da f' merklich kleiner ist als f , so wäre das Ergebnis plausibel, wenn nicht der Valenzwinkel einen unerwartet niederen Wert hätte.

Der Typus $\text{X}_3\text{—CH}$.

Die Eigenschwingungen eines Vierpunktsystems vom Aufbau des Beispiels Nr. 3 in Fig. 2 wurden u. a. von Dennison¹⁰ gerechnet. Setzt man $p = \frac{3m + M}{M}$, so läßt sich Dennisons Lösung in das folgende Formelsystem überführen:

$$\left. \begin{aligned} n_1 n_2 &= \frac{3f'}{m} \cdot \frac{f}{m} \cdot p \cos^2 \beta \\ n_1 + n_3 &= \frac{3f'}{m} + \frac{f}{m} [1 - (1-p) \cos^2 \beta] \\ 4 n_3 n_4 &= \frac{3f'}{m} \cdot \frac{f}{m} [p + (2-p) \cos^2 \beta] \\ 2(n_3 + n_4) &= \frac{3f'}{m} + \frac{f}{m} [1 + p + (1-p) \cos^2 \beta] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Das sind also vier Gleichungen für die drei Unbekannten $f, f' \cos \beta$. Der Quotient aus der dritten und ersten Gleichung liefert $\cos^2 \beta$; die Differenz zwischen der vierten und zweiten Gleichung läßt bei bekanntem $\cos^2 \beta$ den Wert f berechnen; und die Summe dieser beiden Gleichungen liefert bei bekanntem

¹⁰ D. M. Dennison, Phil. Mag. (7), 1, 195, 1926.

tem f den Wert f' . Die so gefundenen Werte sind aber nur sinnvoll, wenn sie imstande sind, alle vier Ausgangsgleichungen zu befriedigen.

Chloroform CHCl_3 .

Die Werte der tiefen Frequenzen sind $\nu' = 259, 366, 666, 761$. Da die Verteilung der Indizes 1, 2, 3, 4 auf diese Frequenzen unbekannt ist, so sind alle sechs Möglichkeiten, nach denen man die Indexpaare 1 und 2 bzw. 3 und 4 aufteilen kann, durchzuprobieren. Es zeigt sich, daß nur die Zusammenstellung $\nu_{1,2} = 259$ und 666 , $\nu_{3,4} = 366$ und 761 zu Werten von f , f' und β führen, die alle vier Gleichungen des Systems 3-erfüllen. Und zwar ergibt sich:

$$f = 2 \cdot 47 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}, \quad f' = 2 \cdot 13 \cdot 10^5 \text{ Dyn/cm}, \quad \beta = 72^\circ 30'.$$

Es wird also zunächst f in der Tat von der nach Tabelle 121 und 122 zu erwartenden Größe gefunden; f' ist noch kleiner als f , kommt diesem Wert aber schon bedenklich nahe. Der Winkel β hat jenen Wert, der unter der Annahme zu erwarten wäre, daß sich beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff zu Chloroform die Winkel zwischen den von C nach Cl gerichteten Bindungen nicht wesentlich ändern; dann wäre $\beta = 180 - \gamma \sim 70^\circ$ zu erwarten.

Bromoform CHBr_3 .

Vergleicht man in Fig. 1 die Spektren von Bromoform (Nr. 9) und Chloroform (Nr. 4) untereinander und mit den zugehörigen Methylen- und Methylformen, dann wird man geneigt sein, vorauszusagen, daß die Rechnung für Bromoform ein analoges Ergebnis liefern müsse wie für Chloroform. Dies ist nicht der Fall. Keine der sechs möglichen Frequenzkombinationen liefert Werte für f , f' und β , die die vier Ansatzgleichungen vollkommen erfüllen; noch die beste unter allen Kombinationen ist allerdings jene, die mit der bei Chloroform bewährten übereinstimmt. Sie führt zu $f = 1.81$, zu einem etwas größeren f' und zu $\beta = 74^\circ$.

Schlußwort.

Zahl und Lage der Ramanlinien einfach gebauter Moleküle legen den Gedanken nahe, sie als Eigenfrequenzen (Normalschwingungen) von Punktsystemen aufzufassen, in denen die schwingenden Massen aus Atomen bestehen oder aus Atomgruppen, deren Bestandteile selbst wieder sogenannte innere Schwingungen ausführen können. Die Durchrechnung einiger Beispiele für die Systeme $\text{X}-\text{CH}_3$, $\text{X}-\text{CH}_2-\text{X}$ und X_3CH führte in einigen Fällen zu quantitativen Aussagen über die wirkenden Federkräfte und den räumlichen Aufbau (Winkel

zwischen den Valenzrichtungen), die in guter Übereinstimmung mit den sonstigen physikalisch-chemischen Erfahrungen über die Konstitution der Moleküle stehen. In anderen Fällen ist eine solche Übereinstimmung nicht erzielt worden, wohl aber stehen die Ramanspektren qualitativ mit den Forderungen der Theorie im Einklang; vermutlich ist bei ihnen die getroffene modellmäßige Vereinfachung eine zu weitgehende. Eine endgültige Entscheidung über die Berechtigung des hier eingeschlagenen Weges wird wohl erst nach Durchrechnung weiterer Beispiele, insbesondere der unsymmetrisch gebauten Moleküle (man vergleiche z. B. die Äthyl-derivate $X-CH_2-CH_3$ in Fig. 1. d. i. Nr. 6, 10, 13, 19), möglich sein; allerdings ergibt sich dabei die Schwierigkeit, daß die Zahl der Unbekannten die Zahl der Bestimmungsgleichungen übersteigt, so daß nur ein voraussichtlich langwieriges Rechenverfahren zum Ziele führen wird.

An neu ausgemessenen Substanzen wurden in dieser Arbeit mitgeteilt: Propionitril, Benzylnitril, Methylenbromid, Methylenjodid, Dimethylamin.

Unsere Arbeiten werden von der Akademie der Wissenschaften in Wien, der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen, den Firmen E. Merck in Darmstadt und Schering-Kahlbaum in Berlin weitgehend unterstützt und wir sprechen allen Genannten unseren wärmsten Dank aus.
