

Studien zum Ramaneffekt

XX. Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten

Von

FRIEDRICH LECHNER

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 3 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. März 1932)

Will man die experimentell, sei es im ultraroten Absorptionsspektrum, sei es im Ramanspektrum gefundenen Grundfrequenzen der Kernschwingungen eines Moleküls zu Aussagen über den Bau des Moleküls und über die in ihm herrschenden Kräfte verwenden, so ist man im Falle eines Moleküls mit mehr als zwei Atomen zu Annahmen über die Kraftverteilung gezwungen, die, wie kürzlich RADAKOVIČ¹ gezeigt hat, bis zu einem gewissen Grade willkürlich sind. Ob eine bestimmte derartige Annahme „entsprechend“ ist, kann daher erst erkannt werden, wenn ihre Konsequenzen imstande sind, bei Anwendung auf ein größeres und vielgestaltiges Beobachtungsmaterial einheitliche und „vernünftige“ Ergebnisse über die Molekülkonstanten zu liefern.

Die bisherigen theoretischen Grundlagen zur konsequenten Erprobung einer der möglichen Kraftverteilungen sind noch recht dürftig (vgl. S. R. E.², S. 169, § 51). Daher wird im folgenden der Versuch gemacht, die Annahmen des BJERRUMSCHEN „Valenzkraftsystems“ (S. R. E., S. 169 und 176) auf Systeme mit 3, 4 und 5 Atomen in Molekülen verschiedenster Konfiguration anzuwenden und die Konsequenzen an der Erfahrung zu prüfen. Die vorliegende erste Mitteilung bringt die Ergebnisse für dreiatomige Moleküle; über die Resultate für vier- und fünfatomige Moleküle wird getrennt berichtet werden.

1. Geometrische Grundlagen.

Die Berechnung der geometrischen Grundlagen ist allgemein durchgeführt, damit bei der späteren Behandlung von räumlichen Modellen auf sie verwiesen werden kann.

¹ M. RADAKOVIČ, Wiener Ber. 141, 1932, S. 41.

² „S. R. E.“ als Abkürzung für das Buch „Der Smekal-Raman-Effekt“ von K. W. F. KOHLRAUSCH, Springer, 1931.

Die stabilen Ruhelagen der beteiligten Massen m_x sind Raumpunkte $S_x (a_x, b_x, c_x)$, deren Koordinaten auf ein beliebig im Raum angenommenes rechtwinkeliges Koordinatensystem bezogen sind. Irgendein Augenblick der kleinen inneren Bewegung des Systems wird durch Angabe der Massenlagen festgehalten: $P_x (a_x + \Delta a_x, b_x + \Delta b_x, c_x + \Delta c_x)$. Sind die Massenentfernungen der Ruhelage $s_{x\lambda}$, die Richtungscosinus dieser Strecken $\varepsilon_{x\lambda}, \gamma_{x\lambda}, \delta_{x\lambda}$ und die Winkel, die von den positiven Richtungen dieser Strecken eingeschlossen werden, ${}_{x\lambda}\alpha_{\mu\nu}$, so sind die entsprechenden Größen der neuen Lage $s_{x\lambda} + \Delta s_{x\lambda}, \varepsilon_{x\lambda} + \Delta \varepsilon_{x\lambda}, \gamma_{x\lambda} + \Delta \gamma_{x\lambda}, \delta_{x\lambda} + \Delta \delta_{x\lambda}, {}_{x\lambda}\alpha_{\mu\nu} + \Delta {}_{x\lambda}\alpha_{\mu\nu}$. (Positive Richtungen vom kleineren zum größeren Index!)

Durch Benützung der geometrischen Beziehung in der Gleichgewichtslage:

$$\varepsilon_{x\lambda} = \frac{a_\lambda - a_x}{s_{x\lambda}}, \quad \gamma_{x\lambda} = \frac{b_\lambda - b_x}{s_{x\lambda}}, \quad \delta_{x\lambda} = \frac{c_\lambda - c_x}{s_{x\lambda}}; \quad \lambda > x$$

$$\varepsilon_{x\lambda}^2 + \gamma_{x\lambda}^2 + \delta_{x\lambda}^2 = 1;$$

$$\cos {}_{x\lambda}\alpha_{\mu\nu} = \varepsilon_{x\lambda} \cdot \varepsilon_{\mu\nu} + \gamma_{x\lambda} \cdot \gamma_{\mu\nu} + \delta_{x\lambda} \cdot \delta_{\mu\nu}$$

und der analogen Beziehungen in der verschobenen Lage lassen sich die anderen Verschiebungsgrößen auf die Koordinatenverschiebungen $\Delta a_x = x_x, \Delta b_x = y_x, \Delta c_x = z_x$ zurückführen. Dabei wird berücksichtigt, daß es sich nur um kleine Lagenänderungen handelt, daß daher jede Gleichung, in der Glieder verschiedener Ordnung vorkommen, durch jede Gliedergruppe gleicher Ordnung in den Δ -Größen für sich erfüllt sein muß.

Die Rechnung ergibt:

$$\Delta s_{x\lambda} = (x_\lambda - x_x) \cdot \varepsilon_{x\lambda} + (y_\lambda - y_x) \cdot \gamma_{x\lambda} + (z_\lambda - z_x) \cdot \delta_{x\lambda} \quad | \lambda > x \quad (1)$$

$$\Delta \varepsilon_{x\lambda} = \frac{1}{s_{x\lambda}} \cdot \left\{ (x_\lambda - x_x) \cdot (1 - \varepsilon_{x\lambda}^2) - (y_\lambda - y_x) \cdot \gamma_{x\lambda} \cdot \varepsilon_{x\lambda} - (z_\lambda - z_x) \cdot \delta_{x\lambda} \cdot \varepsilon_{x\lambda} \right\}$$

$$\Delta \gamma_{x\lambda} = \frac{1}{s_{x\lambda}} \cdot \left\{ -(x_\lambda - x_x) \cdot \varepsilon_{x\lambda} \cdot \gamma_{x\lambda} + (y_\lambda - y_x) \cdot (1 - \gamma_{x\lambda}^2) - (z_\lambda - z_x) \cdot \delta_{x\lambda} \cdot \gamma_{x\lambda} \right\} \quad (2)$$

$$\Delta \delta_{x\lambda} = \frac{1}{s_{x\lambda}} \cdot \left\{ -(x_\lambda - x_x) \cdot \varepsilon_{x\lambda} \cdot \delta_{x\lambda} - (y_\lambda - y_x) \cdot \gamma_{x\lambda} \cdot \delta_{x\lambda} + (z_\lambda - z_x) \cdot (1 - \delta_{x\lambda}^2) \right\}$$

$${}_{x\lambda} s_{\mu\nu} \cdot \Delta {}_{x\lambda} \alpha_{\mu\nu} = (x_\lambda - x_x) \cdot \underset{\mu\nu}{E}_{x\lambda} + (y_\lambda - y_x) \cdot \underset{\mu\nu}{\Gamma}_{x\lambda} + (z_\lambda - z_x) \cdot \underset{\mu\nu}{V}_{x\lambda} + \left. \begin{array}{l} | \lambda > x \\ + (x_\nu - x_\mu) \cdot \underset{x\lambda}{E}_{\mu\nu} + (y_\nu - y_\mu) \cdot \underset{x\lambda}{\Gamma}_{\mu\nu} + (z_\nu - z_\mu) \cdot \underset{x\lambda}{V}_{\mu\nu} \\ | \nu > \mu \end{array} \right\} \quad (3)$$

Darin bedeutet $\underset{\mu\nu}{E}_{x\lambda} = \frac{{}_{x\lambda} s_{\mu\nu}^S}{s_{x\lambda} \cdot \sin {}_{x\lambda} \alpha_{\mu\nu}} \cdot (\varepsilon_{x\lambda} \cdot \cos {}_{x\lambda} \alpha_{\mu\nu} - \varepsilon_{\mu\nu})$; ${}_{x\lambda} s_{\mu\nu}$ ist ein Faktor, der erst später Bedeutung erlangt. $\underset{\mu\nu}{\Gamma}_{x\lambda}$ und $\underset{\mu\nu}{V}_{x\lambda}$ gehen aus

dieser Beziehung durch Vertauschung von ε mit γ , beziehungsweise mit δ hervor. Eine geometrische Veranschaulichung der Größe E (beziehungsweise Γ , ∇) ist ebenso wie die Betrachtung ihres Verhaltens bei vereinfachenden Annahmen für die Winkelgröße nicht nötig, weil diese Hilfsgröße nur zur einfacheren Schreibung dienen soll und im Gange der Berechnungen der Bewegungsgleichungen wieder verschwindet.

2. Kräfte und Potential des Dreimassenmodells.

In den Eckpunkten eines ungleichseitigen Dreieckes befinden sich die Massen m_1, m_2, m_3 ; bei einer Lagenänderung, die eine Veränderung der Massenabstände s_{12} und s_{23} und des Winkels α zur Folge hat, treten in den Bindungsrichtungen m_1-m_2 und m_2-m_3 und im Valenzwinkel $180^\circ-\alpha$ Kräfte auf, die die Lagen-

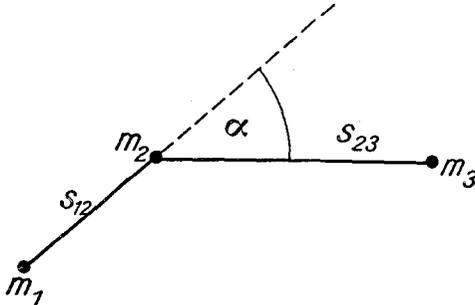


Fig. 1.

änderung wieder rückgängig machen; sie ermöglichen die Schwingungen. Aus dem Potential der verschobenen Lage können die Differentialgleichungen der inneren Bewegung einfach ermittelt werden.

Jede Veränderung $\Delta s_{\kappa\lambda}$ der Entfernung $s_{\kappa\lambda}$ zweier Massen in einer Bindungsrichtung weckt eine Gegenkraft $f_{\kappa\lambda} \cdot \Delta s_{\kappa\lambda}$. Das Potential N. II der Ruhelage vermehrt sich dabei um die auf dem Wege 0 bis $\Delta s_{\kappa\lambda}$ zu leistende Arbeit

$$\int_0^{\Delta s_{\kappa\lambda}} f_{\kappa\lambda} \cdot \Delta s_{\kappa\lambda} \cdot d(\Delta s_{\kappa\lambda}) = \frac{1}{2} f_{\kappa\lambda} \cdot (\Delta s_{\kappa\lambda})^2.$$

Verändern sich die Entfernungen s_{12} und s_{23} um Δs_{12} , beziehungsweise um Δs_{23} , so ist das Potential der neuen Lage

$$V_s = \frac{1}{2} \left\{ f_{12} \cdot (\Delta s_{12})^2 + f_{23} \cdot (\Delta s_{23})^2 \right\}.$$

Jede Veränderung des Valenzwinkels $180^\circ - \alpha$ und damit des Winkels α um $\Delta\alpha$ kann ebenfalls nur unter Arbeitsleistung vor sich gehen. Wird z. B. m_3 festgehalten und m_1 um $s_{12} \cdot \Delta\alpha$ senkrecht zu s_{12} bewegt, so muß gegen die Kraft $d_{12} \cdot s_{12} \cdot \Delta\alpha$ auf dem Wege 0 bis $s_{12} \cdot \Delta\alpha$ eine Arbeit geleistet werden, die sich folgendermaßen darstellt:

$$\int_0^{s_{12} \cdot \Delta\alpha} d_{12} \cdot s_{12} \cdot \Delta\alpha \cdot d(s_{12} \cdot \Delta\alpha) = \frac{1}{2} d_{12} \cdot (s_{12} \cdot \Delta\alpha)^2.$$

Wird in dieser Überlegung die Rolle der Massen m_1 und m_3 vertauscht, so erhält die gleiche Arbeit die Form $\frac{1}{2} d_{23} \cdot (s_{23} \cdot \Delta\alpha)^2$.

Das Produkt

$$d_{12} \cdot s_{12}^2 = d_{23} \cdot s_{23}^2 = d \cdot s^2 \quad (4)$$

ist für das System konstant; eine geeignete Wahl für s kann später getroffen werden. Die Arbeit gegen die Valenzwinkelkraft vermehrt das Potential um $V_\alpha = \frac{1}{2} d \cdot (s \cdot \Delta\alpha)^2$.

Bezeichnet man neu: $\Delta s_{12} = \xi_{12}$, $\Delta s_{23} = \xi_{23}$, $s \cdot \Delta\alpha = \eta$, so lautet das Gesamtpotential:

$$V = \frac{1}{2} \left\{ f_{12} \cdot \xi_{12}^2 + f_{23} \cdot \xi_{23}^2 + d \cdot \eta^2 \right\}. \quad (5)$$

3. Differentialgleichungen des Systems.

Da das Dreimassenmodell drei Freiheitsgrade für Schwingungen zur Verfügung hat, werden drei Größen, u. zw. am besten ξ_{12} , ξ_{23} und γ als generelle Koordinaten verwendet. Die Hauptgleichungen (1) und (3), die die notwendigen Beziehungen zwischen den rechtwinkligen Koordinaten x_α , y_α ($\alpha = 1, 2, 3$) und den neuen generellen Koordinaten liefern, erhalten bei Verwendung der neuen Bezeichnungen für das (ebene) Dreimassenmodell folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} \xi_{12} &= (x_2 - x_1) \cdot \epsilon_{12} + (y_2 - y_1) \cdot \gamma_{12} \\ \xi_{23} &= (x_3 - x_2) \cdot \epsilon_{23} + (y_3 - y_2) \cdot \gamma_{23} \\ \eta &= (x_2 - x_1) E_{12} + (y_2 - y_1) \Gamma_{12} + (x_3 - x_2) E_{23} + (y_3 - y_2) \Gamma_{23} \end{aligned} \quad (6)$$

Diese Gleichungen werden zweimal nach der Zeit differenziert; in sie werden die Werte für \ddot{x}_α und \ddot{y}_α aus den Bewegungsgleichungen

$$m_\alpha \cdot \ddot{x}_\alpha = - \frac{\partial V}{\partial x_\alpha}, \quad m_\alpha \cdot \ddot{y}_\alpha = - \frac{\partial V}{\partial y_\alpha},$$

($\alpha = 1, 2, 3$) eingesetzt. Nach längerer Rechnung und Umformung ergeben sich folgende drei Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \ddot{\xi}_{12} &= -\xi_{12} \cdot \frac{f_{12}}{\mu_{12}} + \xi_{23} \cdot \frac{f_{23}}{m_2} \cdot \cos \alpha - \eta \cdot \frac{d}{m_2} \cdot \frac{s}{s_{23}} \cdot \sin \alpha \\ \ddot{\xi}_{23} &= +\xi_{12} \cdot \frac{f_{12}}{m_2} \cdot \cos \alpha - \xi_{23} \cdot \frac{f_{23}}{\mu_{23}} - \eta \cdot \frac{d}{m_2} \cdot \frac{s}{s_{12}} \cdot \sin \alpha \\ \ddot{\eta} &= -\xi_{12} \cdot \frac{f_{12}}{m_2} \cdot \frac{s}{s_{23}} \cdot \sin \alpha - \xi_{23} \cdot \frac{f_{23}}{m_2} \cdot \frac{s}{s_{12}} \cdot \sin \alpha - \eta \cdot \frac{d}{\mu_4} \end{aligned} \quad (7)$$

Darin bedeuten:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mu_{12}} &= \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}, \quad \frac{1}{\mu_{23}} = \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3}, \\ \frac{1}{\mu_4} &= \frac{1}{\mu_{12}} \cdot \frac{s^2}{s_{12}^2} + \frac{2}{m_2} \cdot \frac{s^2}{s_{12} \cdot s_{23}} \cdot \cos \alpha + \frac{1}{\mu_{23}} \cdot \frac{s^2}{s_{23}^2} \end{aligned}$$

4. Integration der Differentialgleichungen.

Der Lösungsansatz

$$\xi_{12} = A_{12} \cdot \cos n t, \quad \xi_{23} = A_{23} \cdot \cos n t, \quad \eta = B \cdot \cos n t$$

liefert aus den Bewegungsgleichungen für jedes mögliche n^2 drei lineare homogene Gleichungen für die Größen A_{12}, A_{23}, B . Die Lösbarkeitsbedingung: Gleichungsdeterminante $\Delta = 0$ ergibt eine Gleichung dritten Grades für die möglichen Schwingungen n^2 :

$$\begin{vmatrix} n^2 - \frac{f_{12}}{\mu_{12}}, \frac{f_{23}}{m_2} \cdot \cos \alpha, \frac{d}{m_2} \cdot \frac{s}{s_{23}} \cdot \sin \alpha \\ \frac{f_{12}}{m_2} \cdot \cos \alpha, n^2 - \frac{f_{23}}{\mu_{23}}, \frac{d}{m_2} \cdot \frac{s}{s_{12}} \cdot \sin \alpha \\ \frac{f_{12}}{m_2} \cdot \frac{s}{s_{23}} \cdot \sin \alpha, \frac{f_{23}}{m_2} \cdot \frac{s}{s_{12}} \cdot \sin \alpha, n^2 - \frac{d}{\mu_4} \end{vmatrix} = 0. \quad (8)$$

Schwingungszahlen. Diese Determinante wird aufgelöst und ergibt

$$\begin{aligned} n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 &= \frac{f_{12}}{\mu_{12}} + \frac{f_{23}}{\mu_{23}} + \frac{d}{\mu_4} \\ n_1^2 \cdot n_2^2 + n_1^2 \cdot n_3^2 + n_2^2 \cdot n_3^2 &= \frac{f_{12}}{\mu_{12}} \cdot \frac{f_{23}}{\mu_{23}} \cdot \left\{ 1 - \frac{\mu_{12} \cdot \mu_{23}}{m_2^2} \cdot \cos^2 \alpha \right\} + \\ &+ \frac{f_{12}}{\mu_{12}} \cdot \frac{d}{\mu_4} \cdot \left\{ 1 - \frac{\mu_{12} \cdot \mu_4}{m_2^2} \cdot \left(\frac{s}{s_{23}} \right)^2 \cdot \sin^2 \alpha \right\} + \\ &+ \frac{f_{23}}{\mu_{23}} \cdot \frac{d}{\mu_4} \cdot \left\{ 1 - \frac{\mu_{23} \cdot \mu_4}{m_2^2} \cdot \left(\frac{s}{s_{12}} \right)^2 \cdot \sin^2 \alpha \right\} \quad (9) \\ n_1^2 \cdot n_2^2 \cdot n_3^2 &= \frac{f_{12}}{\mu_{12}} \cdot \frac{f_{23}}{\mu_{23}} \cdot \frac{d}{\mu_4} \cdot \left\{ 1 - \frac{\mu_{12} \cdot \mu_{23}}{m_2^2} \right\} \end{aligned}$$

Spezialisierung. a) Für das gestreckte unsymmetrische Modell zerfällt die Determinante (8), weil $\alpha = 0$, $\sin \alpha = 0$, $\cos \alpha = 1$ wird. Man erhält:

$$\begin{aligned} n_1^2 + n_2^2 &= \frac{f_{12}}{\mu_{12}} + \frac{f_{23}}{\mu_{23}} \\ n_1^2 \cdot n_2^2 &= \frac{f_{12}}{\mu_{12}} \cdot \frac{f_{23}}{\mu_{23}} \cdot \left\{ 1 - \frac{\mu_{12} \cdot \mu_{12}}{m_2^2} \right\} \\ n_3^2 &= \frac{d}{\mu_4} \end{aligned} \quad (10)$$

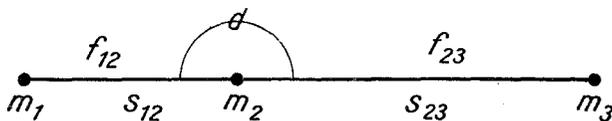


Fig. 2.

Darin ist

$$\frac{1}{\mu_4} = \frac{1}{\mu_{12}} \cdot \frac{s^2}{s_{12}^2} + \frac{2}{m_2} \cdot \frac{s^2}{s_{12} \cdot s_{23}} + \frac{1}{\mu_{23}} \cdot \frac{s^2}{s_{23}^2}.$$

b) Das symmetrische gewinkelte Modell (BJERRUM, YATES)³.

Es gelten folgende Vereinfachungen:

$$\begin{aligned} s_{12} = s_{23} = s, \quad m_1 = m_3 = m, \quad m_2 = M, \quad f_{12} = f_{23} = f, \\ \frac{1}{\mu_{12}} = \frac{1}{\mu_{23}} = \frac{1}{M} + \frac{1}{m}, \quad \frac{1}{\mu_4} = 2 \left\{ \frac{1}{M} (1 + \cos \alpha) + \frac{1}{m} \right\}. \end{aligned}$$

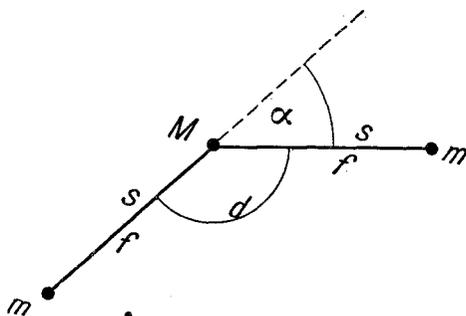


Fig. 3.

Die Determinante zerfällt und es ergibt sich bei den von mir gebrauchten Bezeichnungen (α ist das Supplement des Valenzwinkels!):

³ S. R. E., S. 176, § 51.

$$\begin{aligned}
 n_1^2 &= \frac{f}{m} \cdot \left\{ \frac{m}{M} (1 + \cos \alpha) + 1 \right\} \\
 n_2^2 \cdot n_3^2 &= \frac{f}{m} \cdot \frac{2d}{m} \cdot \frac{2m + M}{M} \\
 n_2^2 + n_3^2 &= \frac{f}{m} \cdot \left\{ \frac{m}{M} (1 - \cos \alpha) + 1 \right\} + \frac{2d}{m} \cdot \left\{ \frac{m}{M} (1 + \cos \alpha) + 1 \right\}.
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

Die Formeln (11) stehen mit den Formeln (23) in S. R. E., S. 176, in Übereinstimmung, nur daß dort $2d$ an Stelle von d zu setzen ist.

5. Anwendungen.

a) Gestreckte unsymmetrische Dreimassenmodelle. (Formel 10.)

Um die Direktionskräfte f_{12} und f_{23} aus einem Ramanspektrum zu errechnen, müssen zwei der in Frage kommenden ω -Werte herausgegriffen werden. Hat man keine sicheren Anhaltspunkte, so ist die Rechnung so oft zu machen, wie Paare von möglichen ω -Werten gebildet werden können. Aus diesen Paaren können durch eine einfache Zahlenrechnung von vornherein alle jene ausgeschaltet werden, die keine Lösung ergeben würden. Schreibt man nämlich durch Einführung der Abkürzungen

$$\frac{f_{12}}{\mu_{12}} = x, \quad \frac{f_{23}}{\mu_{23}} = y, \quad 1 - \frac{\mu_{12} \cdot \mu_{23}}{m_2^2} = \frac{1}{k^2}$$

die Bestimmungsgleichungen für n_1^2 und n_2^2 [vgl. Gleichung (10)] in der Form

$$\begin{aligned}
 n_1^2 + n_2^2 &= x + y \\
 n_1^2 \cdot n_2^2 &= x \cdot y \cdot \frac{1}{k^2},
 \end{aligned}$$

so sieht man leicht, daß reelle Werte für x und y nur erhalten werden können, wenn $\frac{n_1^2 + n_2^2}{n_1 \cdot n_2} > 2k$, beziehungsweise (weil $n^2 = 5 \cdot 863 \cdot 10^{-2} \cdot \omega^2$), wenn $\frac{\omega_1}{\omega_2} + \frac{\omega_2}{\omega_1} > 2k$ ist. (12)

Die Dimension der Frequenzen (cm^{-1}) und der Direktionskräfte (*Dyn/cm*) ist im folgenden immer weggelassen.

Die NCS-Gruppe der Senföle. In den Ramanspektren aller Senföle R. NCS treten zwei hohe Eigenfrequenzen auf. Diese sind ohne Bedenken der NCS-Gruppe zuzuordnen. Da beide Linien mit bemerkenswerter Konstanz in allen fünf Verbindungen (S. R. E., S. 246) an der gleichen Stelle liegen, obwohl die Massen

⁴ Vgl. S. R. E., S. 154.

der Molekülreste R voneinander stark abweichen, kann die NCS-Gruppe in erster Annäherung als selbständiges Dreimassenmodell behandelt werden.

Es erhebt sich die Frage, ob die übliche Formulierung $R-N=C=S$ diese zwei hohen Frequenzen erklären kann. Der Strukturformel entsprechend und in Analogie mit dem ebenfalls linearen Kohlenoxydsulfidmolekül $O=C=S$ wird man ein gestrecktes unsymmetrisches Dreimassenmodell annehmen.

Zur Beantwortung der Frage wird die Bedingung (12) verwendet. Mit $m_1 = 14$, $m_2 = 12$, $m_3 = 32$ ergibt sich $k = 1.28$. Es müßte daher

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} + \frac{\omega_2}{\omega_1} > 2.56$$

sein. Die beiden Frequenzen liegen ungefähr bei 2100 und 2180; mit Benützung dieser Werte wird

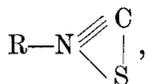
$$\frac{\omega_1}{\omega_2} + \frac{\omega_2}{\omega_1} = 2.00.$$

Die obige Forderung ist nicht erfüllt.

Eine dieser hohen Frequenzen als die von der Valenzwinkelspannung herrührende Frequenz ω_3 anzusprechen, ist ausgeschlossen, da nach aller bisherigen Erfahrung d um eine Größenordnung kleiner ist als die Federkräfte f , und ω_3 daher in einem viel tieferen Frequenzbereich liegen muß.

Die lineare Struktur $N=C=S$ läßt sich also mit dem Befund des Ramanspektrums und den Forderungen eines Valenzkraftsystems nicht vereinen. Zum Vergleich sei erwähnt, daß das von DADIEU-KOHLRAUSCH⁵ berechnete gestreckte Molekül $O=C=S$ die Grundfrequenzen $\omega_1 = 2055$, $\omega_2 = 859$, $\omega_3 = 524$ besitzt.

Die von DADIEU-KOHLRAUSCH vorgeschlagene Strukturformel



die eine dreifache Bindung enthält, ist naturgemäß imstande, eine Frequenz im Gebiete der Dreifachbindung ($1800-2600 \text{ cm}^{-1}$) zu erklären. Ein solches System kann aber unmöglich zwei hohe Frequenzen geben, da man in quantitativen Widerspruch kommt

⁵ A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Physikal. Ztschr. 33, 1932, S. 165.

zu dem von RADAKOVIČ abgeleiteten und für Zentralkraftsysteme anscheinend allgemein gültigen Satz (S. R. E., S. 171)

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = \frac{f_{12}}{\mu_{12}} + \frac{f_{23}}{\mu_{23}} + \frac{f_{13}}{\mu_{13}}.$$

Setzt man links die zwei hohen beobachteten Frequenzwerte ein, so ist ihre Summe allein schon viel größer als der Ausdruck rechts, der der Größenordnung nach bekannt ist.

Es hat also den Anschein, als ob bei den Senfölen zwei verschiedene Molekülformen mit Dreifachbindung für das beobachtete Schwingungsspektrum verantwortlich zu machen sind.

Azetonitril $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CN}$ ⁶. Zur Berechnung der Direktionskräfte wird wieder ein getrecktes unsymmetrisches Dreimassenmodell mit den Massen $m_1 = 15$ (Methylgruppe), $m_2 = 12$, $m_3 = 14$ entsprechend der Strukturformel $\text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{N}$ vorausgesetzt; dann ist $k = 1 \cdot 194$. Die beobachteten Ramanfrequenzen sind:

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
376 (4)	917 (3)	1370 (3 <i>b</i>)	1417 (0)	2250 (6)	2942 (10)	2996 (1)

Die beiden hohen Frequenzen stammen von Schwingungen im Methyl; ebenso sicher ist die Linie 2250 wegen ihrer Lage und Stärke eine der Grundfrequenzen des Dreimassenmodells. Die Kombinationen *ed*, *ec*, *dc*, *db* und *cb* geben keine Lösungen, die Kombinationen *ea*, *da*, *ca* und *ba* für eine oder für beide Direktionskräfte unwahrscheinlich kleine Werte. Die Kombination *eb* ergibt die einzige mögliche Lösung:

$$\omega_1 = 2250, \omega_2 = 917, f_{12} = 5 \cdot 18 \cdot 10^5, f_{23} = 17 \cdot 33 \cdot 10^5.$$

Da jede Paarung mit $\omega = 376$ für die eine der Direktionskräfte sehr kleine und damit unwahrscheinliche Werte liefert, diese Frequenz auch sonst in keinem Methylderivat vorkommt, wird sie als die dritte Grundfrequenz, als die Frequenz der Deformationsschwingung angesehen.

Wie für Kohlenoxysulfid wird auch hier $s_{12} = s_{23} = s$ angesetzt und aus Gleichung (10) der Wert für *d* ermittelt:

$$d = 0 \cdot 18 \cdot 10^5.$$

Methylisonitril $\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NC}$ ⁷. Die Ramanfrequenzen werden aus

⁶ S. R. E., S. 319.

⁷ S. R. E., S. 320.

S. R. E. entnommen; die analog durchgeführte Rechnung ergibt zwei mögliche Paarungen und Lösungen

$$\omega_1 = 2161, \omega_2 = 1041, f_{12} = 6 \cdot 80 \cdot 10^5, f_{23} = 15 \cdot 73 \cdot 10^5$$

$$\omega_1 = 2161, \omega_2 = 928, f_{12} = 5 \cdot 21 \cdot 10^5, f_{23} = 16 \cdot 30 \cdot 10^5.$$

Wegen des kleineren Wertes für f_{12} ist die zweite Lösung die wahrscheinlichere.

Unter der Voraussetzung, daß $\omega_3 = 290$ die Frequenz der Deformationsschwingung ist und mit Hilfe des Ansatzes $s_{12} = s_{23} = s$ berechnet man aus (10): $d = 0 \cdot 11 \cdot 10^5$.

Blausäure H. CN⁸. Ein gestrecktes unsymmetrisches Dreimassensystem wird als Molekülmodell angenommen. Entsprechend der Strukturformel H—C≡N ist für $m_1 = 1$, $m_2 = 12$, $m_3 = 14$ zu setzen; k ergibt sich zu 1·02. Die Ramanfrequenzen werden aus S. R. E. entnommen.

Die Frequenz 2062 kann, als zur tautomeren Form H. N≡C gehörig, ausgeschaltet werden⁹. Ferner bleibt die Linie 2112 als sehr schwach und unsicher unberücksichtigt. Die Zuordnung ist eindeutig; die Rechnung ergibt die Lösung

$$\omega_1 = 3213, \omega_2 = 2094, f_{12} = 5 \cdot 40 \cdot 10^5, f_{23} = 17 \cdot 94 \cdot 10^5.$$

Die als Folge der Deformationsschwingung zu erwartende Frequenz fehlt im Ramanspektrum.

Üblicherweise wurden bisher Fälle wie H. CN oder H₃C. CN so gerechnet, als ob die CN-Schwingung durch den Rest gar nicht gestört würde. Man erhält auf diese Art aus den vorgegebenen Frequenzen die mit Stern bezeichneten Kraftwerte, die den hier berechneten im folgenden gegenübergestellt sind.

Blausäure		Azetonitril	
H ↔ (CN)	(HC) ↔ N	H ₃ C ↔ CN	C ↔ N
$f_{12}^* = 5 \cdot 74 \cdot 10^5$	$f_{23}^* = 17 \cdot 33 \cdot 10^5$	$f_{12}^* = 4 \cdot 69 \cdot 10^5$	$f_{23}^* = 19 \cdot 18 \cdot 10^5$
$f_{12} = 5 \cdot 40 \cdot 10^5$	$f_{23} = 17 \cdot 94 \cdot 10^5$	$f_{12} = 5 \cdot 18 \cdot 10^5$	$f_{23} = 17 \cdot 33 \cdot 10^5$

Die Abweichungen sind nicht groß.

b) Gewinkelte symmetrische Dreimassensysteme (Formel 11).

Durch Verwendung der gebräuchlichen Abkürzung

$$p = \frac{2m}{M} + 1,$$

⁸ S. R. E., S. 245, 321.

⁹ S. R. E., S. 245, 246.

durch Addition der ersten Gleichung zur dritten und durch folgende Neuzeichnung:

$$\frac{f}{m} = x, \quad \frac{2d}{m} = y, \quad p + (1-p) \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2} = z$$

bekommt das Gleichungssystem die Gestalt

$$\begin{aligned} n_1^2 &= x \cdot z \\ n_2^2 \cdot n_3^2 &= x \cdot y \cdot p \\ n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 &= x(1+p) + y \cdot z. \end{aligned}$$

Aus den drei Gleichungen ergibt sich für z eine Gleichung dritten Grades vom Typus $z^3 - az + b = 0$, worin

$$a = \frac{n_1^2(n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \cdot p}{n_2^2 \cdot n_3^2}, \quad b = \frac{n_1^4 \cdot p \cdot (1+p)}{n_2^2 \cdot n_3^2}$$

ist. Die Auflösung ergibt:

$$z_{1,2,3} = 2 \cdot r^{\frac{1}{3}} \cdot \cos \frac{\varphi + 2\kappa\pi}{3}, \quad \kappa = 0, 1, 2$$

und

$$r^2 = \frac{a^3}{27}, \quad \operatorname{tg}(\pi - \varphi) = \frac{\sqrt{\frac{a^3}{27} - \frac{b^2}{4}}}{\frac{b}{2}}.$$

Anwendbar ist dieser Rechenvorgang, wenn $\frac{a^3}{27} > \frac{b^2}{4}$ ist; es ergeben sich drei reelle Werte für z . Weil $z = p + (1-p) \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}$ ist, sind die errechneten Wurzeln nur dann brauchbar, wenn sie der Bedingung $1 < z \leq p$ genügen.

Die Dihalogenmethane.

Die CH_2 -Gruppe wird als eine einzige Masse betrachtet; als Molekülmodell wird ein gewinkeltes, symmetrisches Dreimassensystem angenommen. Die Zuordnung der Ramanlinien ist für die Dihalogenmethane bereits untersucht¹⁰.

Methylenchlorid $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$ ¹¹.

$m = 35 \cdot 46$, $M = 14$, $p = 6 \cdot 066$, $1 < z \leq 6 \cdot 066$, $\omega_1 = 736$, $\omega_2 = 700$, $\omega_3 = 285$.

Der brauchbare z -Wert ist $z = 4 \cdot 312$; es ergibt sich der Valenzwinkel mit $107^\circ 55'$ ($96^\circ 20'$), die Direktionskraft f mit

¹⁰ S. R. E., S. 187, 188.

¹¹ S. R. E., S. 187, 305.

$2 \cdot 61 \cdot 10^5$ ($2 \cdot 94 \cdot 10^5$) und die Deformationskonstante $2d$ mit $1 \cdot 09 \cdot 10^5$ ($f' = 1 \cdot 07 \cdot 10^5$). Die Werte in Klammern wurden von KOHLRAUSCH mit den Formeln des Zentralkraftsystems berechnet.

Methylenbromid $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ ¹².

$m = 79 \cdot 92$, $M = 14$, $p = 12 \cdot 417$, $1 < z \leq 12 \cdot 417$, $\omega_1 = 637$, $\omega_2 = 576$, $\omega_3 = 173$.

Der brauchbare z -Wert ist $z = 8 \cdot 910$; es ergibt sich der Valenzwinkel mit $112^\circ 41'$ ($96^\circ 20'$), die Direktionskraft f mit $2 \cdot 13 \cdot 10^5$ ($2 \cdot 56 \cdot 10^5$) und die Deformationskonstante $2d$ mit $0 \cdot 82 \cdot 10^5$ ($f' = 0 \cdot 82 \cdot 10^5$).

Methylenjodid $\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$ ¹³.

$m = 126 \cdot 92$, $M = 14$, $p = 19 \cdot 131$, $1 < z \leq 19 \cdot 131$, $\omega_1 = 573$, $\omega_2 = 487$, $\omega_3 = 119$.

Der brauchbare z -Wert ist $z = 13 \cdot 857$; es ergibt sich der Valenzwinkel mit $114^\circ 43'$ (100°), die Direktionskraft f mit $1 \cdot 76 \cdot 10^5$ ($2 \cdot 09 \cdot 10^5$) und die Deformationskonstante $2d$ mit $0 \cdot 55 \cdot 10^5$ ($f' = 0 \cdot 57 \cdot 10^5$).

6. Zusammenfassung.

Es wird die Theorie des Valenzkraftsystems mit drei Massenpunkten ausgearbeitet und die allgemeine Lösung spezialisiert auf gestreckte unsymmetrische und auf gewinkelte symmetrische Fälle. Die Anwendung der Theorie auf die Ramanspektren dreiatomiger (oder dreigruppiger) Moleküle ergab die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Molekülkonstanten.

Substanz	Valenzwinkel	$f_{12} \cdot 10^{-5}$ (in Dyn cm)	$f_{23} \cdot 10^{-5}$ (in Dyn cm)	$2d \cdot 10^{-5}$ (in Dyn cm)
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CN}$	180°	5·18	17·33	0·36
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{NC}$	180°	5·21	16·30	0·22
$\text{H} \cdot \text{CN}$	180°	5·40	17·94	—
$\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	$107^\circ 55'$		2·61	1·09
$\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	$112^\circ 41'$		2·13	0·82
$\text{J} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$	$114^\circ 43'$		1·76	0·55

¹² S. R. E., S. 187, 308.

¹³ S. R. E., S. 187, 309.