

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 165, Benzolderivate XXV: Modellmäßige Berechnung der Kettenspektren von C_6X_6 , $p-C_6X_2$ und symm. C_6X_2 .

Von

E. Herz und J. Wagner.

272. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Techn. Hochschule Graz.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 22. Nov. 1944. Vorgelegt in der Sitzung am 23. Nov. 1944.)

Die bisher behandelten Molekülmodelle — Variation der Masse eines oder mehrerer Substituenten X zwischen eins und Unendlich — gehören fast ausschließlich zu offenen Ketten; im einzelnen seien hier angeführt: 1. die linearen Systeme $X \cdot C : N^1$ und $X \cdot C : C \cdot X^2$, 2. die ebenen Systeme $X \cdot C : C \cdot X$ (cis, trans), $X_2C : O$, $X_2C : CX_2^2$ und die Kette $(CH_3) \cdot (CH_2) \cdot X^3$ (die Klammer bedeutet, daß die Methyl- bzw. Methylengruppe als einheitliche Masse angesehen wird), 3. die räumlichen Systeme H_3CX^4 , $H_2CX_2^5$ und CX_4 , $H CX_3$, $(CH_3)_2CX_2$, $(CH_3)_2(CH)X$, $(CH_3)(CH)X_2^6$.

Das diesbezügliche Zahlenmaterial für Benzolderivate ist jedoch sehr gering. So wurden lediglich von *Burkard*² die totalsymmetrischen Frequenzen für symmetrisch trisubstituiertes Benzol C_6X_3 und von *Kohlrausch-Paulsen*⁷ die ebenen Schwingungen für p-di-substituiertes Benzol C_6X_2 mit Hilfe der von *Trenkler*⁸ angegebenen Frequenzformeln berechnet. Um diese bei der Deutung der Beobachtung oft unangenehm

¹ L. Kahovec und K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem., Abt. B **37**, 421 (1937).

² O. Burkard, Proc. Indian Acad. Sci. **8**, 365 (1938).

³ J. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **40**, 439 (1938).

⁴ J. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **40**, 36 (1938).

⁵ J. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 69 (1939).

⁶ J. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 341 (1940).

⁷ K. W. F. Kohlrausch und O. Paulsen, S.-B. Akad. Wiss. Wien **147**, 344 (1939); Mh. Chem. **72**, 268 (1939).

⁸ F. Trenkler, Physik. Z. **37**, 338 (1936).

fühlbare Lücke auszufüllen, werden hier die einfachsten Beispiele, nämlich Hexa-, 1,4- und 1,3,5-substituiertes Benzol vollständig durchgerechnet. Aber auch für diese Fälle mußte eine Beschränkung auf die Kettenschwingungen (Vernachlässigung der H-Atome) vorgenommen werden, da selbst dann noch Frequenzgleichungen vom 4. und 5. Grad numerisch auszuwerten sind.

1. Hexabenzol C_6X_6 .

Frequenzformeln für die ebenen Schwingungen des Hexabenzols C_6X_6 wurden von *Manneback* und Mitarbeitern,⁹ für die ebenen und Senkrechtschwingungen von *Wilson*¹⁰ abgeleitet (siehe für letztere auch die Darstellung bei *Kohlrausch*¹¹). Die beiden Formeln unterscheiden sich dadurch, daß *Manneback* im Potentialansatz Wechselwirkungsglieder vorsieht, *Wilson* jedoch nicht.

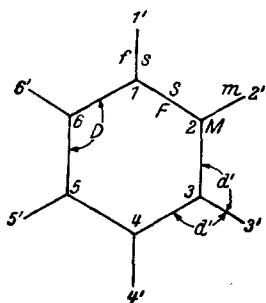


Abb. 1. Modell des Hexabenzols C_6X_6 .

Um vergleichbare Aussagen über die Kettenpektren der Benzolderivate C_6X_6 , $p-C_6X_2$ und symm. C_6X_3 zu erhalten, ist es notwendig, in allen Fällen ein gleichartiges Kraftsystem zugrunde zu legen. Da nun hier, ebenso wie bei den eingangs erwähnten Beispielen der offenen Kette, durch Variation von X allein nur ein

spektraler Überblick gewonnen werden soll, wird man sich für den *Wilson*schen Potentialansatz entscheiden; denn einerseits ist der Einfluß der Wechselwirkungsglieder auf das allgemeine spektrale Verhalten von untergeordneter Bedeutung, andererseits wird durch sie die ohnehin schon komplizierte numerische Rechnung noch wesentlich erschwert, ohne daß der Aufwand in einem Verhältnis zum Erfolg steht.

Das *Wilson*sche Benzolmodell weicht in Einzelheiten vom üblichen Valenzkraftmodell etwas ab, es sei deshalb die Bedeutung der Modellkonstanten (in der Schreibweise von *Kohlrausch*¹¹) nochmals angegeben (vgl. Abb. 1). Es sind F bzw. f die Konstanten der Valenzfederkräfte im bzw. am Ring, D die Konstante der den Ringwinkel erhaltenden Kraft; d ist die Konstante derjenigen Kraft, die einer Auslenkung der Außenbindung aus der Ringwinkelhalbierenden entgegenwirkt. Die Auslenkung einer Außenbindung (z. B. 1,1') aus der durch die benachbarten Ring-

⁹ C. Manneback, Ann. Bruxelles 55, 5, 129, 237 (1935). — E. Bernard, C. Manneback und A. Verleysen, Ann. Bruxelles 59, 376 (1939).

¹⁰ E. B. Wilson, Physic. Rev. 45, 706 (1934).

¹¹ K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem., Abt. B 30, 305 (1935). — In Gl. (19) auf S. 308 ein Druckfehler. Für den Faktor $3/2$ im 1. Glied ist $3/4$ zu setzen.

valenzen gegebenen Ebene (6, 1, 2) wird durch eine Kraft g behindert. Der Ring selbst wird dadurch eben erhalten, daß bei nicht-ebener Verzerrung desselben sich die als (ausgeglichene) Doppelbindungen gedachten Ringvalenzen umeinander verdrillen, durch eine Federkraft G jedoch in ihre Ausgangslage zurückgedreht werden. Schließlich sind noch M bzw. m die Ring- bzw. Substituentenmassen und S bzw. s die Entfernungen $M-M$ bzw. $M-m$.

Der Unterschied zwischen dem hier durchwegs verwendeten *Wilson*-schen Kraftsystem und dem üblichen Valenzkraftsystem liegt darin, daß in letzterem die Richtung der Außenbindung in der Ebene durch zwei *Winkelkräfte* d' stabilisiert ist (siehe Abb. 1). Für den Potentialansatz hat dies zur Folge, daß bei Auslenkung einer Außenbindung um $\Delta\alpha$ im ersten Falle die Arbeit $\frac{1}{2}d(s\Delta\alpha)^2$, im zweiten Falle die Arbeit $2 \cdot \frac{1}{2}d'(\sqrt{S \cdot s} \cdot \Delta\alpha)^2$ zu leisten ist. Behält andererseits eine Außenbindung bei symmetrischer Änderung des Ringwinkels um $\Delta\beta$ ihre Richtung bei, so ist beim *Wilson*-schen Modell nur die Arbeit $\frac{1}{2}D(S\Delta\beta)^2$, beim Valenzmodell jedoch die Arbeit $\frac{1}{2} \cdot D(S\Delta\beta)^2 + 2 \cdot \frac{1}{2}d'(\sqrt{Ss}\Delta\beta/2)^2$, aufzuwenden. Die beiden Modelle werden daher nicht zu prinzipiell gleichen Frequenzformeln (etwa d' proport. d) führen, wie man vielleicht nach oberflächlicher Überlegung vermuten könnte.

Die numerische Auswertung der *Wilson*-schen Frequenzformeln erfolgte unter den Bedingungen: $F = 7,6$, $f = 5,1$, $D = 0,65$, $d = 0,77$, $G = 0,23$, $g = 0,34 \cdot 10^5$ Dyn/cm, $M = 12$, $m =$ variabel, $S = 1,42$, $s = 1,08 \cdot 10^{-8}$ cm. Die Kraftkonstanten wurden so gewählt, daß für den Fall $X = H$ (Benzol)¹² eine möglichst gute Beschreibung der beobachteten Frequenzen erreicht wird. Das Ergebnis der Rechnung ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Frequenzwerte für die Klasse E^+ wurden nach dem *Graeffe*-Verfahren bestimmt; diese Methode wurde auch für die anderen Modelle zu Auflösungen von Gleichungen mit höherem als dritten Grad verwendet.

2. p-Benzol C_6X_2 .

Frequenzformeln für die ebenen Schwingungen des p-Benzols $C_6H_4X_2$ wurden — wegen des hohen Grades der Gleichungen in impliziter Form — von *Bernard-Manneback-Verleysen*¹³ und *Redlich-Stricks*,¹⁴ für die ebenen Schwingungen der Kette p- C_6X_2 von *Trenkler*⁸ angegeben, wobei letzterer den *Wilson*-schen Potentialansatz (keine Wechselwirkungsglieder) ver-

¹² Zusammenfassende Darstellung bei *K. W. F. Kohlbrausch*, Smekal-Raman-Effekt, Erg.-Band, S. 160. Springer-Verlag, 1938.

¹³ *E. Bernard*, *C. Manneback* und *A. Verleysen*, Ann. Bruxelles 60, 45 (1940).

¹⁴ *O. Redlich* und *W. Stricks*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb 145, 594 (1936).

Tabelle 1. Berechnete Frequenzen hexasubstituierter Benzole C_6X_6 .

Nr.	Auswahl		$m = 1$	2	4	15	36	80	∞
1	A_{1g}	p, ia	994	945	849	548	374	252	0
2			3085	2294	1805	1444	1383	1360	1344
3	A_{2g}	v, ia	1286	998	817	653	614	596	583
4	B_{2g}	v, ia	1497	1447	1424	1408	1405	1404	1402
5			552	404	290	151	100	65	0
6	E_g^+	dp, ia	611	591	550	287	188	106	0
7			3085	2309	1939	1846	1839	1836	1817
8			1800	1740	1563	1151	1046	999	988
9			1090	780	556	364	293	237	0
10	E_g^-	dp, ia	854	663	543	434	408	396	387
11	A_{2u}	v, a	793	582	440	295	255	236	220
12	B_{1u}	v, ia	1007	957	859	552	376	253	0
13			3085	2295	1809	1452	1393	1371	1354
14	B_{2u}	v, ia	1849	1834	1831	1831	1831	1831	1830
15			1116	794	563	291	190	126	0
16	E_u^+	v, ia	1149	1049	1001	967	960	958	955
17			415	322	238	127	84	56	0
18	E_u^-	v, a	1000	755	557	312	213	145	0
19			1513	1395	1263	901	757	684	622
20			3084	2298	1840	1596	1568	1557	1550

wendet. *Trenklers* Formeln für die Schwingungsklassen B_{1g} und B_{3u} sind allerdings unrichtig; die von *O. Burkard* richtiggestellten Formeln wurden bisher nicht veröffentlicht. Bezüglich der Klassen A_{1g} und B_{2u} sei zwecks Raumersparnis auf die *Trenklersche* Darstellung verwiesen, wobei jedoch auf Schreibfehler aufmerksam gemacht werden muß, auf die zum Teil schon *Kohlrausch-Paulsen*⁷ hingewiesen haben, und zwar: Im letzten Glied der zweiten Gleichung und ersten Glied der dritten Gleichung soll es statt $\frac{3(F+D)}{M}$ heißen $\frac{3(F+3D)}{M}$; weiters ist der Faktor $\frac{2F}{M}$ im ersten Glied der dritten Gleichung zu ändern in $\frac{F}{2M}$. Die richtiggestellten Formeln der ebenen Schwingungen sowie die neu abgeleiteten der Senkrechtschwingungen lauten:

Klasse B_{1g}

$$\sum n^2 = \frac{1}{M}(F+7D) + \frac{1}{2M'}(3F+D) + \frac{d}{M}\left(1 + \frac{m}{2M} + \frac{9m}{4M'}\right)$$

$$\sum n^2 n^2 = \frac{4FD}{M^2}\left(1 + \frac{2M}{M'}\right) + \frac{Fd}{Mm}\left(1 + \frac{3M}{2M'} + \frac{3m}{M'} + \frac{m}{2M}\right) +$$

$$+ \frac{Dd}{Mm} \left(7 + \frac{M}{2M'} + \frac{13m}{M'} + \frac{3m}{2M} \right)$$

$$n^2 n^2 n^2 = \frac{4FDd}{M^2 m} \left(1 + \frac{2M}{M'} + \frac{4m}{M'} \right)$$

Klasse B_{3u}

$$\sum n^2 = \frac{1}{M} (3F + D) \left(1 + \frac{M}{2M'} \right) + \frac{d}{m} \left(1 + \frac{m}{2M} + \frac{9m}{4M'} \right)$$

$$\sum n^2 n^2 = \frac{3F}{2M} \frac{(F+D)}{M} \left(1 + \frac{2M}{M'} \right) + \frac{3Fd}{Mm} \left(1 + \frac{m}{4M} + \frac{M}{2M'} + \frac{5m}{2M'} \right) +$$

$$+ \frac{Dd}{Mm} \left(1 + \frac{m}{M'} + \frac{M}{2M'} \right)$$

$$n^2 n^2 n^2 = \frac{3F(F+D)d}{2M^2 m} \left(1 + \frac{2M}{M'} + \frac{m}{M'} \right)$$

Klasse A_{1u}

$$n^2 = \frac{12G}{M}$$

Klasse B_{1u}

$$n^2 + n^2 = \frac{4G}{M} \left(1 + \frac{2M}{M'} \right) + \frac{g}{m} \left(1 + \frac{m}{2M} + \frac{4m}{M'} \right)$$

$$n^2 n^2 = \frac{4Gg}{Mm} \left(1 + \frac{2M}{M'} + \frac{m}{M'} \right)$$

Klasse B_{3g}

$$n^2 + n^2 = \frac{24G}{M} \left(1 + \frac{M}{2M'} \right) + \frac{g}{m} \left(1 + \frac{4m}{M'} \right)$$

$$n^2 n^2 = \frac{24Gg}{Mm} \left(1 + \frac{M}{2M'} + \frac{3m}{M'} \right)$$

Die Bedeutung der Konstanten ist die gleiche wie im Hexabenzol C_6X_6 ; um der Vernachlässigung der H-Atome wenigstens einigermaßen Rechnung zu tragen, wurden die Ringmassen unterschieden in $M(C+H)$ und $M'(C)$. Ferner muß noch darauf verwiesen werden, daß alle Formeln, auch die von *Trenkler*,⁸ unter der Bedingung $S = s$ abgeleitet wurden.

Die Frequenzgleichungen wurden mit den gleichen Bedingungen für die Kraftkonstanten wie im Hexabenzol sowie $M = 13$, $M' = 12$ und $m =$ variabel ausgewertet. Das Ergebnis der Rechnung befindet sich in Tabelle 2.

3. Symm. Tribenzol C_6X_3 .

Frequenzgleichungen für die ebenen Schwingungen des symm. Tribenzols $C_6H_3X_3$ wurden — zum Teil wieder in impliziter Darstellung von *Bernard-Manneback-Verleysen*,¹³ für die Schwingungsklassen A_1' und A_2' der Kette C_6X_3 von *Trenkler*⁸ angegeben, wobei letztere Formeln für die Klasse A_2' allerdings unrichtig sind. Auch sie wurden später von *O. Burkard* korrigiert, aber nicht veröffentlicht.

Tabelle 2. Berechnete Frequenzen p-disubstituierter Benzole C_6X_2 .

Nr.	Auswahl	$m = 1$	2	4	15	36	80	∞
1	A_{1g} p, ia	3084	2298	1864	1728	1719	1716	1714
2		1659	1638	1552	1273	1214	1193	1178
3		1000	981	949	848	808	790	777
4		607	593	564	429	311	214	0
5	B_{1g} dp, ia	1788	1761	1753	1748	1748	1748	1747
6		614	609	608	463	407	382	361
7		1140	862	665	612	612	612	612
8	B_{2u} v, M_y	3084	2293	1814	1506	1466	1452	1442
9		1010	991	942	704	564	481	400
10		1271	1247	1201	1123	1108	1102	1098
11	B_{3u} v, M_x	1785	1780	1775	1771	1770	1770	1770
12		1000	756	556	352	250	211	174
13		1471	1399	1382	1373	1371	1371	1370
14	B_{3g} dp, ia	1211	1122	1113	1108	1107	1107	1106
15		633	584	464	347	317	304	293
16	A_{1u} v, ia	602	602	602	602	602	602	602
17	B_{1u} v, M_z	967	853	805	776	771	769	767
18		493	401	307	185	143	121	100

Die Frequenzgleichungen der Kette C_6X_3 lauten für die einzelnen Klassen:

Klasse A_1'

$$\sum n^2 = \frac{F}{M} + \frac{f}{m} \left(1 + \frac{m}{M}\right) + \frac{12D}{M}$$

$$\sum n^2 n^2 = \frac{1}{Mm} (Ff + 12fD) \left(1 + \frac{m}{2M}\right) + \frac{12FD}{M^2}$$

$$n^2 n^2 n^2 = \frac{12FfD}{M^2 m}$$

Klasse A_2'

$$\sum n^2 = \frac{3F}{M} + \frac{d}{m} \left(1 + \frac{5m}{2M}\right)$$

$$n^2 n^2 = \frac{3Fd}{Mm} \left(1 + \frac{2m}{M}\right)$$

Klasse A_2''

$$\sum n^2 = \frac{36G}{M} + \frac{g}{m} \left[1 + \left(1 + \frac{4s}{S} + \frac{8s^2}{S^2}\right) \frac{m}{M}\right]$$

$$n^2 n^2 = \frac{36Gg}{Mm} \left(1 + \frac{m}{2M}\right)$$

Klasse E''

$$\sum n^2 = \frac{12G}{M} + \frac{g}{m} \left[1 + \left(1 + \frac{4s}{S} + \frac{5s^2}{S^2}\right) \frac{m}{M}\right]$$

Tabelle 3. Berechnete Frequenzen 1,3,5-trisubstituierter Benzole C_6X_3 .

Nr.	Auswahl		$m = 1$	2	4	15	36	80	∞
1	A_1'	p, ia	3085	2295	1807	1448	1338	1366	1349
2			1001	951	853	550	376	253	0
3			1046	1046	1046	1046	1046	1046	1046
4	A_2'	v, ia	1828	1821	1818	1817	1817	1817	1817
5			1219	925	732	544	502	481	464
6	E'	dp, a	3085	2303	1900	1813	1808	1806	1805
7			1772	1770	1688	1513	1491	1478	1478
8			1468	1375	1289	1016	928	894	870
9			1016	756	627	530	451	397	343
10			660	649	550	304	209	145	0
11	A_2''	v, a	1427	1379	1357	1343	1340	1339	1338
12			591	441	329	202	163	144	126
13	E''	dp, ia	1114	1108	958	923	916	913	911
14			462	386	322	250	230	221	214

$$n^2 n^2 = \frac{12 G g}{M m} \left[1 + \left(1 + \frac{s}{S} \right)^2 \frac{m}{2 M} \right]$$

Die vollständige Wiedergabe der Formeln für die Klasse E' (Gleichung 5. Grades!) würde zuviel Raum einnehmen, selbst die Säkulardeterminante ist dazu noch zu umfangreich; es seien daher nur die Beziehungen

$$\sum n^2 = \frac{4F + 9D}{M} + \frac{f_i}{m} \left(1 + \frac{m}{M} \right) + \frac{d}{m} \left(1 + \frac{4m}{M} \right) \text{ und}$$

$$n^2 n^2 n^2 n^2 n^2 = \frac{9F f d}{M^3 m^2} \left(4F D + \frac{1}{2} F D + 4D^2 + D d \right) \left(1 + \frac{m}{2M} \right)$$

angeführt. Zu diesen beiden Formeln ist zu bemerken, daß sie nur für $S = s$ gelten; ihre Ableitung für $S \neq s$ hätte unverhältnismäßig mehr Aufwand erfordert. Im übrigen sind die Konstanten gleich definiert wie in den vorhergehenden Modellen. Von einer Unterscheidung der Ringmassen in M (C+H) und M' (C) wurde im Hinblick auf die damit verbundene Erschwerung der Ableitung der Frequenzformeln für die Klasse E' von vornherein abgesehen. Die in Tabelle 3 wiedergegebenen Frequenzwerte wurden auch hier mit den für das Hexabenzol getroffenen Annahmen der Kraftkonstanten, ferner mit $S = s$, $M = 12$ und $m =$ variabel erhalten.

Zum Schluß sei noch darauf verwiesen, daß die Zahlen der Tabellen 1, 2, 3 trotz der Wahl eines einheitlichen Kraftsystems deshalb nicht streng vergleichbar sind, weil einerseits beim Hexabenzol $S \neq s$, bei den anderen Modellen jedoch $S = s$ ist und andererseits die Unterscheidung der Ringmassen m , M' und M , wie sie für das p-Benzol C_6X_2 getroffen wurde, beim symm. Tribenzol C_6X_3 fallen gelassen wurde.