

problem der Physik, welches diesergestalt die Rolle des älteren „Problems der Materie“ (Mie) übernommen hat, angesichts der Quantentheorie überhaupt einen physikalischen Sinn haben soll, so kann dieser ja nur darin bestehen, daß sich zwischen der klassischen und quantenphysikalischen Auffassung des Problems der Elementarteilchen gewisse korrespondenzmäßige Parallelen herstellen lassen. In diesem Sinne mögen die vorstehenden Überlegungen zu der Hoffnung berech-

tigen, daß das Zu-Ende-Denken der Möglichkeiten der klassischen Physik doch auch auf das „in Wirklichkeit“ nur durch die Quantentheorie erfaßbare physikalische Geschehen ein gewisses Licht wirft. Das zunächst erreichbare Ziel aber dürfte wohl in der Einsicht bestehen, daß auch den zunächst fremdartig erscheinenden Zügen der klassischen Theorie — wie dem Diracschen Paradoxon — bei entsprechender Auffassung ein verständlicher physikalischer Sinn innewohnt.

Spektroskopische Bestimmung von Bindungsmomenten

Von HANS KEMPTER und REINHARD MECKE

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Brg.

(Z. Naturforsch. 2a, 549—556 [1947]; eingegangen am 2. Dezember 1946)

Nach einem Verfahren, das bereits in früheren Arbeiten erwähnt wurde, werden durch ultrarote Absorptionsmessungen absolute C—H-Bindungsmomente gemessen. Aus Benzolderivaten (Benzol, Toluol, Phenol, *p*-Dibrombenzol) ergibt sich für das C_{ar} —H-Moment einheitlich der Wert $0,24 \cdot 10^{-18}$, für das C_{al} —H-Moment bei Toluol 0,68, bei Chloroform 0,52 und bei Trichloräthylen $0,30 \cdot 10^{-18}$. Das Moment ist dem der C—Cl-Bindung ($1,33 \cdot 10^{-18}$) entgegengesetzt gerichtet. Der Verlauf des Momentes als Funktion des Kernabstandes läßt sich durch eine einfache Morsesche Exponentialfunktion $\mu_0 e^{-a(r-r_0)}$ gut darstellen.

Zu den konstitutionellen Größen eines Moleküls gehört sein Dipolmoment. Über die Molpolarisation der direkten Messung zugänglich, setzt es sich bei mehratomigen Molekülen unter der Annahme starrer Bindungen vektoriell aus den Partialmomenten der einzelnen Valenzen oder Atomgruppen, den sogen. „Bindungsmomenten“, zusammen. Die Kenntnis dieser Bindungsmomente gestattet somit einen Einblick in die Ladungsverteilung und gegenseitige Anordnung der Bindungen innerhalb einer Molekel. Ihre Ermittlung aus dem Gesamtmoment ist bei Molekülen, deren geometrische Struktur anderweitig bekannt ist, grundsätzlich möglich. Die Methode, deren man sich hierbei bedient, ist die der sukzessiven Substitution einzelner Bindungen oder Atomgruppen durch andere und Isolierung des gesuchten Moments durch Differenzbildung. Wegen der relativ großen Empfindlichkeit des Bindungsmomentes gegen Störung durch Nachbaratome¹ ist dieses Verfahren allerdings nur in solchen Fällen an-

wendbar, wo die gegenseitige Beeinflussung als vernachlässigbar klein angenommen werden kann, oder wo ihre Größe bekannt ist. Auch liefert es nur Differenzen von Bindungsmomenten. Bei der Bearbeitung konstitutioneller Bindungsfragen mit Hilfe der Molpolarisation setzt man daher das Moment C_{ar} —H des Benzols (ar = aromatisch) willkürlich gleich Null und bezieht sämtliche anderen Momente auf diesen Standardwert, ausgehend von der Überlegung, daß bei aromatischen Verbindungen bezüglich der gegenseitigen Störung noch die geringsten Bedenken bestehen, d. h. daß man hier wegen des relativ großen Abstandes der einzelnen Atomgruppen voneinander noch mit einigermaßen festen Werten rechnen kann.

Es ist nun häufig die Meinung vertreten, daß es außer dieser hier angedeuteten Methode der Bestimmung der *Relativ*-Werte von Einzelmomenten grundsätzlich unmöglich sei, auf empirischem Wege ihre *absolute* Größe zu messen^{1,2}. Aber bereits 1935³ und in der Folge^{4,5} wurde von uns

¹ Siehe A. Eucken, Lehrbuch d. chem. Physik, Bd. 1, 1938.

² H. M. Smallwood, Z. physik. Chemie, Abt. B, 19, 242 [1932].

³ B. Timm u. R. Mecke, Z. Physik 98, 363 [1935].

⁴ R. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. B, 33, 156 [1936].

⁵ R. Mecke, Z. Physik 107, 595 [1937].

darauf hingewiesen, daß es bei homöopolaren Bindungen doch eine Methode gibt, ihre Absolutwerte zu bestimmen, und zwar durch Absorptionsmessungen im ultraroten Schwingungsspektrum der Verbindungen nach einem Extrapolationsverfahren analog der spektroskopischen Ermittlung von Bindungsenergien. Obwohl die experimentellen Schwierigkeiten dieser Methode keineswegs erheblich sind, fanden diese Arbeiten leider bisher wenig Beachtung. Auch wir konnten, verhindert durch andere Arbeiten, erst jetzt die erforderlichen Messungen durchführen, über die wir im folgenden berichten. Es sei vorweggenommen, daß bereits diese ersten Ergebnisse von Messungen an C—H-Bindungen, einschließlich des Benzols, eine sehr gute Bestätigung der damals rein theoretischen Überlegungen bringen.

1. Theorie

Der Gedankengang des Verfahrens, wie es in den vorgenannten Arbeiten entwickelt wurde, soll hier nochmals zusammenfassend und in etwas anderer Formelgebung wiederholt werden:

Wir denken uns zunächst eine homöopolare Valenzbindung als zweiatomiges Molekül isoliert. Sie ruft bei gewöhnlicher Temperatur im Ultraroten eine Serie von Absorptionsbanden hervor, entsprechend den Quantenübergängen $0 \rightarrow v$ ($v = 1, 2, 3 \dots$), während höhere Sprünge $1 \rightarrow v$, $2 \rightarrow v$ wegen der statistischen Energieverteilung $e^{-v \hbar \nu / kT}$ im allgemeinen nur mit verschwindender Intensität zu erwarten sind. Die Absorptionsstärke einer Bande des Quantenüberganges $0 \rightarrow v$ wird nun bestimmt durch das *mittlere Amplitudenquadrat* des elektrischen Moments dieses Überganges. Man nennt daher eine derartige Moment-Änderung kurz das *Übergangsmoment* P_{0v} . Bezeichnen wir die Gesamtabsorption der Bande mit

$$A_{0v} = \int \frac{n \epsilon_v}{v} dv, \quad (1)$$

worin $\epsilon_v = \frac{1}{Cd} \ln \frac{J_0}{J}$ den Extinktionskoeffizienten bei der Wellenlänge $1/v$ (J_0 = einfallende Intensität, J = Intensität nach Durchgang durch die Schichtdicke d ; C = Konzentration) und n den Brechungsexponenten des Stoffes bzw. seiner Lö-

⁶ Wegen der Ableitung dieses Ausdrucks verweisen wir auf die einschlägigen Lehrbücher.

sung bedeuten, so ist dieses Übergangsmoment gegeben durch⁶

$$P_{0v}^2 = \left(\frac{3 \hbar c}{8 \pi^3 N_L} \right) \cdot A_{0v} \quad (2)$$

(\hbar = Plancksche Konstante, c = Lichtgeschwindigkeit und N_L = Loschmidtsche Zahl).

Andererseits ist das Moment berechenbar, sobald die (normierten) Eigenfunktionen der innermolekularen Schwingung ψ_0 und ψ_v sowie der Verlauf des Bindungsmomentes μ als Funktion des Kernabstandes bekannt sind:

$$P_{0v} = \int \mu \psi_0 \psi_v dr. \quad (3)$$

Zur Ermittlung des Integralwertes P_{0v} gehen wir nun von der Tatsache aus, daß die potentielle Energie einer homöopolaren Bindung — wie ein umfangreiches Material an zweiatomigen Molekülen immer wieder bewiesen hat und wie es auch die folgenden Messungen erneut zeigen — innerhalb weiter Grenzen darstellbar ist durch die sogenannte Morsesche Funktion

$$E_{\text{pot}} = -D_0 + D_0 (1 - y)^2; \quad y = e^{-a(r - r_0)} \quad (4)$$

(D_0 = Trennarbeit der Bindung, a = Morsescher Faktor, und zwar ist $a^2 D_0 = 2 \pi^2 \nu_0^2 m$ die elastische Federkraft f der Eigenschwingung ν_0). Dieser Potentialansatz führt bekanntlich unter strenger Lösung der Schrödingerschen Differentialgleichung auf leicht integrierbare Eigenfunktionen ψ_a und zu einem in v quadratischen Ausdruck der Frequenzfolge unserer Absorptionsbanden:

$$\nu_{0v} = \nu_0 v [1 - x(v + 1)] \quad (I)$$

mit der Anharmonizität $x = 1/k = \hbar \nu_0 / 4D_0$. In Anlehnung hieran liegt es nahe, auch den Verlauf des elektrischen Momentes, das eng mit der potentiellen Energie gekoppelt ist, durch ein ähnliches Gesetz darzustellen. Es erfüllt vor allem die wesentliche Bedingung einer homöopolaren Bindung: das asymptotische Verschwinden bei Trennung der Kerne. Der einfachste (zweikonstantige) Ausdruck dieser Art ist:

$$\mu = \mu_0 - \mu_0 (1 - y) (1 - \gamma y). \quad (5)$$

Darin vermittelt γ denjenigen Kernabstand, bei dem das Moment nach Durchlaufen eines Extrem-

wertes wieder auf den Wert μ_0 , das Moment der Gleichgewichtslage, gesunken ist⁷.

Abb. 1 zeigt den Verlauf beider Kurven, und zwar für $\gamma = 0,3$. Führen wir diesen Ausdruck für das elektrische Moment Gl. (5) und die Morse-schen Eigenfunktionen in unser Integral Gl. (3) ein, so ergibt die Auswertung unter Berücksichtigung der Normierungsbedingungen

$$\int \psi_v \bar{\psi}_v dr = 1, \int \psi_0 \bar{\psi}_v dr = 0$$

$$P_{0v} = \int \mu \psi_0 \psi_v dr = \mu_0 \left(1 - \gamma \frac{\nu_{0v}}{\nu_0} \right) / \sqrt{F_{0v}}, \quad (6)$$

wobei

$$F_{0v} = \binom{k}{v} \left(\frac{k}{k-1} \right) \left(\frac{k-v}{k-2v-1} \right) \sim \frac{k^v}{v!} \quad (II)$$

ist. Es ist daher zweckmäßig, zur Abkürzung die Größe

$$\mu_{0v} = P_{0v} \sqrt{F_{0v}} \quad (7)$$

einzu führen, und wir erhalten dann unter Berücksichtigung der Gl. (2) die Beziehung^{4,5}

$$\mu_{0v} = \pm \sqrt{\frac{3 h c}{8 \pi^3 N_L}} \sqrt{F_{0v} A_{0v}} \quad (III)$$

$$= \pm 0,00198 \cdot 10^{-18} \sqrt{F_{0v} A_{0v}} \text{ elektrost. Einh. cm,}$$

die zusammen mit Gl. (6)

$$\mu_{0v} = \mu_0 \left(1 - \gamma \frac{\nu_{0v}}{\nu_0} \right) \sim \mu_0 (1 - \gamma v) \quad (IV)$$

eine experimentelle Ermittlung des Bindungsmomentes μ_0 ermöglicht. Die Bestimmung von μ_0 setzt sich also zusammen aus:

1. der Messung der Anharmonizität $k = 1/x$ mittels der Frequenzfolge der Banden (Beziehung I), die ihrerseits zusammen mit der Quantenzahl v der betreffenden Bande den Normierungsfaktor F_{0v} liefert (Beziehung II);

⁷ Es ist $\log \gamma = a \Delta r$, wenn Δr der in Abb. 1 gekennzeichnete Abstand der beiden μ_0 -Werte und a die Morsesche Konstante ist. Die Extremwerte beider Kurven fallen also im allgemeinen nicht zusammen. Es bedeutet daher — ausgehend von der Ruhelage — $\gamma < 1$ Anstieg des Momentes mit abnehmendem Kernabstand,

$\gamma = 1$ Abnahme des Momentes nach beiden Richtungen, d. h. Zusammenfallen beider Extremwerte, $\gamma > 1$ Anstieg des Momentes mit zunehmendem Kernabstand.

2. der Messung der Gesamtabsoption A_{0v} , die zusammen mit F_{0v} den jeweiligen Integralwert μ_{0v} ergibt (Beziehung III);
3. dem Auftragen der μ_{0v} -Werte als Funktion der Bandenfrequenzen ν_{0v} (bzw. der Quantenzahlen) und Extrapolation auf den Wert für $\nu_{00} = 0$, der das gesuchte Bindungsmoment ist.

Darüber hinaus beweist ein gradliniger Verlauf der μ_{0v}, ν_{0v} -Kurve (Beziehung IV), wie wir ihn tatsächlich stets gefunden haben, die Verwendbarkeit des Ansatzes Gl. (5) und erleichtert dadurch die Extrapolation.

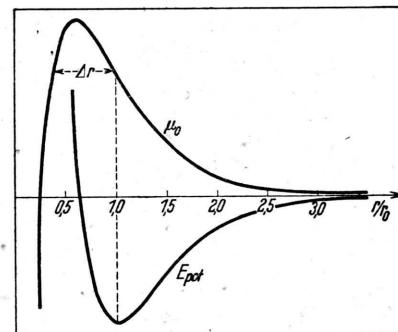


Abb. 1. Verlauf des Potentials und des Dipolmoments einer homöopolaren Bindung ($\gamma = 0,3$).

Wir haben eingangs freischwingende Bindungen angenommen. In den meisten Fällen wird jedoch Koppelung der zu bestimmenden Bindung an einen Molekülrest vorliegen. Aber auch in diesen Fällen bleibt unser Resultat im wesentlichen dann bestehen, wenn wir es mit sogenannten charakteristischen Valenzschwingungen zu tun haben, d. h. mit Schwingungen, deren Energie weitgehend in der betreffenden Bindung lokalisiert bleibt. Dies ist bei den hier untersuchten C—H-Schwingungen wegen des großen Massenunterschiedes zwischen C und H stets der Fall. Ein Maß für das Mitschwingen anderer Bindungen und damit für eine Minderung unserer Absorptionsstärke A_{0v} findet man nun im Auftreten von Kombinationsbanden mit anderen Frequenzen. Sie enthalten einen Teil der gesamten absorbierten Schwingungsenergie, der bei der Bestimmung des Übergangsmomentes mitberücksichtigt werden müßte. Eine von uns daraufhin vorgenommene Durchmusterung des ganzen C—H-Schwingungsspektrums zeigt aber, daß dieser Anteil lediglich bei der (von uns nicht mitgemessenen)

Grundbande $v = 1$ wesentliche Beiträge liefert, daß er aber bei höheren Schwingungen in immer stärkerem Maße zu vernachlässigen ist⁸.

2. Messungen

Untersucht wurden von uns die sechs Verbindungen: *Benzol* mit den Derivaten *Toluol*, *Phenol* und *p-Dibrombenzol*, sowie *Chloroform* und *Trichloräthylen*⁹. Zur Auswertung gelangten 28 Absorptionsbanden der C—H-Schwingungen, und zwar bei Benzol und Toluol die Banden C_{ar}—H $v = 2$ bis $v = 6$, bei Phenol und *p*-Dibrombenzol C_{ar}—H $v = 2$ bis $v = 4$, und bei Chloroform, Trichloräthylen und Toluol C_{al}—H $v = 2$ bis $v = 5$ (al = aliphatisch). Die Grundschiwingung $v = 1$ lag außerhalb des Empfindlichkeitsbereichs unserer Apparatur und konnte nicht mitgemessen werden. Sie ist zur Sicherstellung der Ergebnisse auch nicht mehr nötig, zudem ist ihre Verwendbarkeit wegen der oben angeführten Kombination mit anderen Banden zweifelhaft. Die Messungen erfolgten sämtlich an *Lösungen* der Substanzen in Tetrachlorkohlenstoff. Lösungsmittel und gelöste Substanz wurden durch sorgfältiges Destillieren spektroskopisch rein gemacht. Die Schichtdicke betrug unterhalb 1 μ 20 cm, oberhalb 1 μ 10 cm, und die Konzentrationen wurden so eingestellt, daß die Extinktion in einen jeweils günstigen Bereich fiel. In Tab. 1 haben wir die Frequenzen aller zur Auswertung verwendeten Banden eingetragen. Wegen des starken Einflusses der k -Werte auf die Bindungsmomente wurden die Bandenfrequenzen sehr genau vermessen. Hierzu war vor allem eine sorgfältige Eichung des Monochromators nötig, für die wir nur Emissionslinien herangezogen haben, im Gegensatz zu der oft üblichen Eichung mit Absorptionsbanden. Gegenüber früheren Messungen weichen die Werte der Tab. 1 z. Tl. nicht unerheblich ab¹⁰. Da

Substanz	ν_{0v} in cm^{-1}					
	$v =$	2	3	4	5	6
Benzol	5980	8790	11450	14005	16445	
Toluol (aromat.) .	5961	8760	11410	13890	16440	
Phenol	5995	8820	11460	14060	—	
<i>p</i> -Dibrombenzol .	6020	8865	11530	—	—	
Chloroform	5915	8690	11330	13860	—	
Trichloräthylen .	6065	8920	11610	—	—	
Toluol (aliph.) . .	5750	8415	10955	13205	—	

Tab. 1. Frequenzen der Bandenspitzen der gemessenen Oberschwingungen.

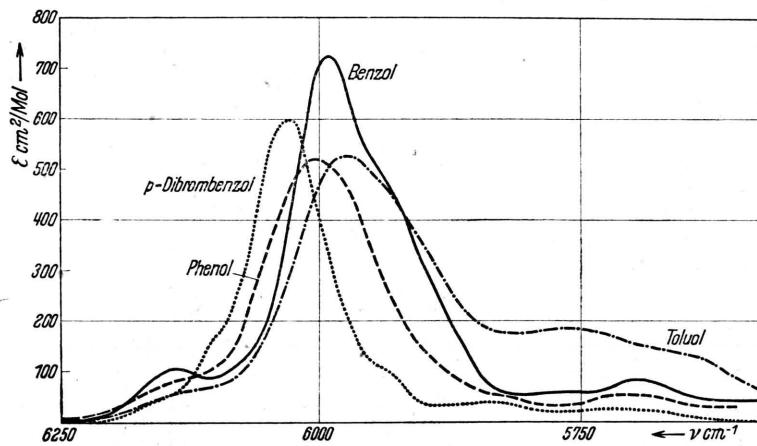


Abb. 2. Molare Extinktion der aromatischen CH-Bindung in der 1. Oberschwingung ($v = 2$).

— Benzol, - - - Toluol, - - - Phenol, *p*-Dibrombenzol.

unsere Bandenlagen aber in jedem Falle die Frequenzfolge nach (II) besser wiedergeben, wurden sie zur Auswertung ausschließlich verwendet. Als Beispiel unserer Absorptionsmessungen bringen wir in Abb. 2 den Verlauf der C—H-Banden $v = 2$ ($\sim 1,6 \mu$) der vier Benzolverbindungen, und zwar ist der dekadische Extinktionskoeffizient in Abhängigkeit von der Frequenz in cm^{-1} aufgetragen. Die Integration der Banden erfolgt am zweckmäßigsten nach der Simpsonschen Regel durch Aufteilen der Banden in vier Abschnitte mit Vierel- ($\Delta \nu_{1/4}$), Halb- ($\Delta \nu_{1/2}$), Dreiviertel- ($\Delta \nu_{3/4}$) und Grundbreite ($\Delta \nu_0$). Es folgt mit diesen Bezeichnungen und mit ϵ_{\max} als Extinktion an der

⁸ Tatsächlich fallen die von uns gefundenen Intensitäten der ersten Oberschwingung $v = 2$ noch etwas zu niedrig aus.

⁹ Die Auswahl wurde bedingt durch die z. Zt. vorhandenen bzw. erhältlichen Substanzen.

¹⁰ K. Rumpf u. R. Mecke, Z. physik. Chemie, Abt. B, **44**, 299 [1939]; O. Vierling u. R. Mecke, Z. Physik **99**, 204 [1936]; T. W. Ellis, Physic. Rev. **28**, 25 [1926] u. **32**, 906 [1928]; B. J. Spence u. M. A. Easley, Physic. Rev. **34**, 730 [1929].

	v	ν_{0v} cm ⁻¹	$F(k)_{0v}$	ϵ_{\max} cm ² Mol ⁻¹	$\Delta\nu_{1/2}$ cm ⁻¹	A_{0v} cm ² Mol ⁻¹	μ_{0v} 10 ¹⁸
Benzol	2	5980	1307	730	123	10,2	0,23
	3	8775	21200	67	152	0,885	0,27
	4	11450	257000	4,6	205	0,059	0,24
	5	14005	2370000	0,51	220	0,0058	0,24
	6	16445	18200000	0,069	277	0,00080	0,24
Toluol	2	5961	1385	497	143	9,48	0,23
	3	8760	23190	51	173	0,89	0,28
	4	11410	285000	3,7	230	0,059	0,26
	5	13980	2750000	0,345	252	0,0055	0,24
	6	16440	19700000	0,051	296	0,00067	0,23
Phenol	2	5990	1283	520	127	9,9	0,22
	3	8820	20605	44,7	180	0,74	0,24
	4	11460	244000	3,6	224	0,055	0,23
<i>p</i> -Dibrombenzol	2	6020	1335	600	87	9,9	0,23
	3	8840	21845	35,0	146	0,68	0,24
	4	11530	263900	2,82	195	0,053	0,23

Tab. 2. Experimentelle Daten der CH_{ar}-Oberschwingungen.

Bandenspitze für die Gesamtabsorption A_{0v} , der Ausdruck:

$$A_{0v} =$$

$$\frac{\epsilon_{\max}}{12} \cdot (\Delta\nu_0 + 4\Delta\nu_{1/4} + 2\Delta\nu_{1/2} + 4\Delta\nu_{3/4}) \cdot \frac{n}{\nu_{0v}}. \quad (8)$$

Die Prüfung dieses Verfahrens durch direkte Ausplanimetrierung der Banden bzw. durch Ausrechnung bestimmter Kurvenformen ergab Übereinstimmung innerhalb der Meßfehlergrenze von $\pm 5\%$ der Gesamtabsorption. Diese Fehlergrenze ist hauptsächlich durch die Unsicherheit der Bestimmung der Grundbreite bedingt. Als Grundbreite wird hierbei dasjenige Frequenzintervall gerechnet, innerhalb dessen sich die Absorption aus der Horizontalen heraushebt. Die Bestimmung dieses Intervalls wird aber durch das Vorhandensein schwacher Neben- oder Kombinationsbanden unsicher. Weitere meßtechnische Einzelheiten, wie die sehr sorgfältige Prüfung des Beerschen Gesetzes, des Einflusses der Spaltbreite auf die Absorption usw., seien hier übergangen.

Die Messungen erfordern nun die Überbrückung sowohl eines großen Spektralbereiches (2,0 bis 0,6 μ) als auch eines gewaltigen Intensitätsintervall (1:10000). Um beiden Forderungen zu genügen, wurden zwei photoelektrische Anordnungen verwendet, und zwar für das Gebiet von 2,5 bis 0,8 μ eine Wechsellichtmethode mit einer PbS-Zelle als Strahlungsempfänger und für das Gebiet zwischen 1,0 und 0,6 μ die Gleichstrommethode mit Cs-Zelle¹¹.

Die Übereinstimmung beider Anordnungen wurde für jede Substanz an der Bande $v = 4$ geprüft, die in der Überschneidung der Empfindlichkeitsbereiche der beiden Strahlungsempfänger liegt. Über die Anordnung mit PbS-Zelle wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden. Es sei hier lediglich erwähnt, daß in diesem Falle als Spektralapparat der bekannte Spiegelmonochromator von C. Zeiß, Jena, mit 6 cm Flintglasprisma verwendet wurde. Die mit ihm erreichte Genauigkeit in der Messung der Frequenzen der Bandenspitzen betrug ± 15 cm⁻¹ mit einer Spaltbreite äquivalent 100 cm⁻¹ (bei 6000 cm⁻¹) bis 160 cm⁻¹ (bei 12500 cm⁻¹). Die Meßgenauigkeit der Gesamtapparatur beträgt $\pm 1\%$ der Absorption an der Bandenspitze. Die Übergangsmomente dürften mit einem Gesamtfehler von $\pm 5\%$ behaftet sein.

3. Ergebnisse

In den Tab. 2 und 3 sind die für die Berechnung der Übergangsmomente wichtigsten experimentellen Daten sowie die Übergangsmomente aller gemessenen Substanzen eingetragen. A_{0v} ist hierbei die eingangs definierte Gesamtabsorption der Banden, bezogen auf eine C—H-Schwingung, d. h. die gemessene Gesamtabsorption, dividiert durch die Anzahl der in dem jeweiligen Molekül vorhandenen selbständigen C—H-Bindungen.

¹¹ J. Kreuzer, Z. physik. Chem., Abt. B, **49**, 309 [1941]; R. Ziegler, Z. Physik **116**, 719 [1940].

	v	ν_{0v} cm^{-1}	$F(k)_{0v}$	ε_{\max} $\text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$	$\Delta \nu_{1/2}$ cm^{-1}	A_{0v} $\text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$	μ_{0v} 10^{18}
Toluol	2	5750	1160	174	252	28,7	(0,362)
	3	8415	17650	26,6	211	2,87	0,44 ₇
	4	10955	198000	1,82	275	0,228	0,40 ₂
	5	13370	1730000	0,135	387	0,0145	0,31
Trichloräthylen . . .	2	6065	1518	333	68	15,1	0,30
	3	8920	26690	12,5	126	0,697	0,27
	4	11610	345000	0,90	165	0,053	0,27
	5	14210	3500000	0,104	166	0,0051	0,26
Chloroform	2	5915	1349	484	67	25,3	0,365
	3	8690	22280	22,0	116	1,17	0,32
	4	11330	270000	1,10	140	0,0575	0,24
	5	13860	2570000	0,082	135	0,0032	0,18

Tab. 3. Experimentelle Daten der CH_{al} -Schwingungen.

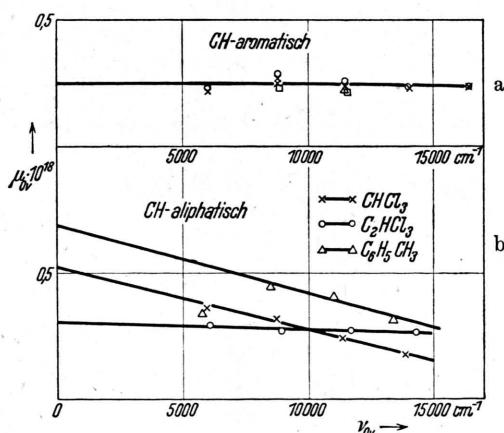
	$\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$				$\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$		
	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$p-\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	CHCl_3	C_2HCl_3
μ_0	$0,24 \cdot 10^{-18}$	$0,25 \cdot 10^{-18}$	$0,23 \cdot 10^{-18}$	$0,23 \cdot 10^{-18}$	$0,68 \cdot 10^{-18}$	$0,52 \cdot 10^{-18}$	$0,30 \cdot 10^{-18}$
γ	$< 0,01$	$< 0,01$	$< 0,01$	$< 0,01$	0,12	0,14	0,04 ₅
k	49,5	51	49	50	46,5	50	53,5
ν_0	3191	3166	3190	3201	3070	3146	3200

Tab. 4. CH-Bindungsmomente.

Für den Brechungsexponenten n wurde n_D der Lösung eingesetzt. Seine Abweichung von demjenigen bei der Wellenlänge der Bande, der in den seltensten Fällen gemessen ist, dürfte hier belanglos sein. Die Tab. 4 bringt neben den Bindungsmomenten μ_0 auch die γ -, k - und ν_0 -Werte der gemessenen Substanzen. Den Verlauf der Über-

gangsmomente in Abhängigkeit von der Bandenfrequenz zeigen Abb. 3 a und 3 b, erstere für die aromatischen, letztere für die aliphatischen C—H-Bindungen. Hiernach haben Benzol und die drei Benzolderivate Toluol, Phenol und *p*-Dibrombenzol unter sich übereinstimmende Werte. Die Streuungen liegen durchweg innerhalb der Meßfehlergrenze. Das Bindungsmoment der Benzol-C—H-Bindung wird also von Substituenten sehr wenig oder gar nicht beeinflußt und kann somit tatsächlich als Standardwert eingesetzt werden.

Aus Abb. 3 a und 3 b ist weiterhin ersichtlich, daß der Verlauf (a) der Übergangsmomente der Bindung $\text{C}_{\text{ar}}-\text{H}$ nahezu parallel der Abszisse ist, d. h. die Bindung besitzt einen außerordentlich kleinen γ -Wert, also mit Annäherung der Kerne einen rein exponentiellen Anstieg des Dipolmomentes. Einen ähnlichen Verlauf (b) zeigen die Übergangsmomente der C—H-Bindung in Trichloräthylen, während sich für Chloroform und $\text{C}_{\text{al}}-\text{H}$ des Toluols ein steilerer Anstieg der μ_0 , ν_0 -Grafen ergibt. Aber auch für sie gilt in guter Näherung das exponentielle Anwachsen der Bindungsmomente.

Abb. 3. Die Übergangsmomente μ_0 einiger CH-Bindungen in Abhängigkeit von der Bandenfrequenz ν_0 .

Substanz	Formel	$\mu \cdot 10^{18}$	$\mu_0 (C-H) \cdot 10^{18}$	$\mu_0 (C-Cl) \cdot 10^{18}$
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	1,55	0,25	1,30
p-Chlortoluol	$H_3CC_6H_4Cl$	1,90	0,68	1,22*
Methylchlorid	H_3CCl	1,86	0,52	1,34
Vinylchlorid	$H_2C=CHCl$	1,66	0,30	1,36
Chloroform	$HCCl_3$	1,15	0,52	0,63
Trichloräthylen	$ClHC=CCl_2$	0,94	0,30	0,64
1.1.1-Trichloräthan	H_3C-CCl_3	1,57	0,68	0,89

* Hierin ist noch das Moment $C_{ar}-C_{al}$ enthalten.

Tab. 5. $C-Cl_n$ -Momente einiger chlorierter Kohlenwasserstoffe, errechnet aus gemessenem Gesamtdipolmoment und Moment der C—H-Bindung.

Im Falle des Toluols wurde die CH_3 -Gruppe als Schwingungseinheit behandelt. Es ergibt sich dann für CH_3 ein Bindungsmoment von $0,68 \cdot 10^{-18}$, wobei der Wert des Übergangsmoments für $v=2$, der wahrscheinlich infolge Kombination der Schwingung mit anderen zu niedrig ausgefallen ist, nicht berücksichtigt wurde. Mit diesem Wert für die CH_3 -Gruppe, dem Wert $0,25 \cdot 10^{-18}$ für $C_{ar}-H$ und dem gemessenen Dipolmoment 0,40 für Toluol würde dann für die Bindung $C_{al}-C_{ar}$ das sehr kleine Bindungsmoment¹² 0,03 folgen, allerdings unter der Annahme, daß die Bindungsmomente $C_{al}-H$ und $C_{ar}-H$ gleiche Richtung bezüglich ihrer Gruppe haben, d. h. entgegengesetzte bezüglich des Gesamt moleküls.

Wie bei der Ermittlung des Momentes der $C_{ar}-C_{al}$ -Bindung im Toluol besteht nun auch an einer Reihe anderer Moleküle die Möglichkeit, durch einfache algebraische Subtraktion oder Addition des CH-Momentes vom oder zum Gesamtmoment des Moleküls einige weitere Bindungsmomente zu ermitteln, ohne sie direkt zu messen. So haben wir in Tab. 5 die $C-Cl$ -Momente einiger ein- und dreifach chlorierter aromatischer und aliphatischer Kohlenwasserstoffe nach diesem Schema errechnet. Es sind hier nur solche Substanzen ausgewählt worden, bei denen die einfache algebraische Addition als weitestgehend gerechtfertigt angenommen werden kann, wobei

¹² Als Differenz zweier kleinerer Werte ist dieses Moment natürlich mit einem relativ großen Fehler behaftet. Mit Sicherheit dürfte jedoch $C_{ar}-C_{al}$ kleiner als 0,1 sein.

¹³ Sämtliche Werte der Dipolmomente dieser Tabelle sind entnommen aus O. Fuchs u. K. L. Wolf, Hand- u. Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 6, Tabelle aller gemessenen Dipolmomente.

allerdings die Übertragung des C—H-Momentes auf Moleküle, an denen es nicht selbst gemessen wurde, die eingangs erwähnte Voraussetzung in sich birgt, daß der Einfluß benachbarter Bindungen sowohl im ursprünglichen als auch in dem Molekül, auf das es übertragen wird, der gleiche ist. Die hier getroffene Übertragung, nämlich des C—H-Momentes des Chloroforms auf das Methylchlorid, desjenigen des Toluols auf 1.1.1-Trichloräthan und desjenigen des Trichloräthylen auf Vinylchlorid, dürfte in dieser Beziehung vielleicht noch bedenklich sein; sicher ist kein solcher Unterschied im gegenseitigen Einfluß vorhanden bei der Übertragung des C—H-Momentes des Benzols und Toluols auf Chlorbenzol und Chlortoluol, so daß die hieraus und an Chloroform und Trichloräthylen, wo die Momente direkt gemessen wurden, ermittelten $C-Cl$ -Momente richtig sein dürften¹⁴. Diese Berechnung erfolgte vor allem zur Festlegung des Richtungssinnes des Momentes, über den in der Literatur noch keine einheitliche Ansicht herrscht¹⁴. Wie Tab. 5 nun eindeutig lehrt, müssen die Richtungen der Momente in den Bindungen C—H und C—Cl entgegengesetzt sein¹⁵. Aussagen über den absoluten Wert der Ladungsverteilung lassen sich bekanntlich aus derartigen Momentmessungen grundsätzlich nicht

¹⁴ Vergl. insbesondere die zusammenfassende Darstellung in O. Fuchs u. H. Donle, Z. physik. Chem., Abt. B, 22, 1 [1933]. Ferner A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik 1. — H. A. Stuarts, Molekülstruktur, 1934; M. Magat, Z. physik. Chem., Abt. B, 16, 1 [1932]; A. E. van Arkel u. J. S. Snoek, Z. physik. Chem., Abt. B, 18, 159 [1932].

¹⁵ Bei der Annahme gleichsinniger Richtungen ergeben sich für CCl keine einheitlichen Momente. Außerdem erhielt man für das $C_{al}-C_{ar}$ -Moment einen unwahrscheinlich hohen Wert (0,8 statt 0,08 D).

machen¹⁶, so daß man hier stets auf mehr oder weniger hypothetische Annahmen angewiesen ist. Was sich aber aus unseren Messungen noch bestimmen läßt, ist die innere Polarisierbarkeit der Bindung, d. h. das bei weiterer Annäherung des Protons induzierte Moment pro Feldstärkenänderung 1:

$$a = -\frac{r^3}{2e} \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right) = r_0^3 \mu_0 \left[\frac{a}{2e} \right] (1 - \gamma) \\ = 0,245 r_0^3 \mu_0 \sqrt{v_0 x} (1 - \gamma) \cdot 10^{17}.$$

Sie ergibt sich zu rund $\alpha \sim 0,05 r_0^3$, so daß das durch das Feld des Protons erzeugte Moment $\mu = \left(\frac{a e}{r_0^2} \right) = \mu_0 \left(\frac{a r_0}{2} \right) (1 - \gamma)$ recht genau den Wert des Bindungsmoments selbst annehmen würde.

¹⁶ Es wird stets $\pm \sqrt{\mu^2}$ gemessen.

Hieraus zu schließen, daß das Bindungsmoment ein reines Induktionsmoment ist, hervorgerufen durch das Feld des Protons, um damit den Richtungssinn [nämlich C (+—) H] festzulegen, möchten wir bei der Kleinheit des Moments als zu hypothetisch vermeiden. Hinzuweisen wäre noch auf die starke Abnahme des CCl-Moments auf etwa die Hälfte bei höher chlorierten Kohlenwasserstoffen, sei es durch Spreizung der Valenzwinkel oder durch gegenseitige induktive Beeinflussung der gleichsinnigen und benachbarten C—Cl-Bindungen.

Wir haben den HHrn. W. Lüttke u. A. Reuter für ihre Unterstützung bei den Messungen sehr zu danken. Hr. Lüttke hat die Banden $v = 5$ und $v = 6$ gemessen, während Hr. Reuter die Substanzen Phenol und *p*-Dibrombenzol ($v = 2, 3, 4$) durchgemessen hat.

Zur Frage des innermolekularen Energietransportes

Von HERMANN SCHÜLER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. 2a, 556—562 [1947]; eingegangen am 13. August 1947)

Beim Studium der *Emissionsspektren* organischer Substanzen in der Glimmentladung zeigen Mono-, Di- und Triderivate des Benzols, daß im Gegensatz zur Absorption beim Vorhandensein bestimmter Substituenten die der Ringanregung entsprechende Emission fehlt. Da gezeigt wird, daß naheliegende physikalische und chemische Erscheinungen für eine Deutung des Effektes nicht in Frage kommen, wird versucht, durch Einführung des Begriffes der „Massenreihe“ zu einer Erklärung zu gelangen. Danach werden für die „Blockierung“ der Ringanregung bestimmte Atome bzw. Atomgruppen im Substituenten verantwortlich gemacht, wobei diejenigen Atome, die durch starke Bindungen (z. B. Doppel- und Dreifachbindungen) zusammengehalten sind, bezüglich ihrer Massen zu einer einheitlichen Gruppe zusammengefaßt werden. Wenn nun im Substituenten Massen vorhanden sind, die größer sind als die in diesem Sinne definierten Atomgruppen innerhalb des Benzolringes, so bleibt die Anregung des Benzolringes in der Emission aus. Liegt dagegen die größere Masse im Benzolring selbst, so wird die der Absorption entsprechende Emission beobachtet. Eine diesen Verhältnissen bei den Benzolderivaten analoge Erscheinung wird auch bei der C:O-Bindung gefunden. Es wird weiter gezeigt, daß das Verhalten dieser Substanzen bei Fluoreszenz (Schwächung der Intensität bzw. Ausbleiben der Fluoreszenz) ebenfalls durch diese Betrachtungsweise verständlich gemacht werden kann. Es handelt sich um eine Wanderung der Elektronenenergie innerhalb eines Moleküls nach der Stelle hin, wo sich die relativ größte Masse und damit auch die relativ kleinste Schwingungsfrequenz befindet. Dieser Prozeß setzt eine bestimmte Wechselwirkung des Substituenten mit dem Benzolring voraus, wie Beobachtungen über die Reichweite ergeben. Es wird schließlich ein Elektronenenergie-Speicherungseffekt im Einzelmolekül diskutiert.

Bei der Beobachtung der Emissionsspektren organischer Substanzen in der Glimmentladung zeigen Mono-, Di- und Triderivate des Benzols einen Effekt, der im folgenden beschrieben und diskutiert werden soll. Alle diese Körper weisen

im Gebiet von etwa 3000 bis 2000 Å ein Absorptionspektrum auf, das von der Anregung des Benzolringes herrührt. Bei der Emission wird nun bei den gleichen Substanzen eine Differenzierung beobachtet, derart, daß ein Teil von ihnen die der