

schlag des Hall-Effekts vom anomalen zum normalen Vorzeichen. Das bedeutet nach unseren Überlegungen, daß sich die Grenze ζ über die Mitte zwischen den Bändern hinwegbewegt. Für die numerische Berechnung wurde für den Bandabstand (nach der Grenze des inneren lichtelektrischen Effektes bei etwa $0,6 \mu$) 2 eV angenommen. Eine schwache lichtelektrische Empfindlichkeit findet sich bei 2μ , entsprechend etwa $0,6 \text{ eV}$. Wir nehmen an, daß dieser energetische Abstand ein Störniveau bedeutet, und setzen ihn, da wir über eine genaue Termverteilung nichts wissen, versuchsweise als Grenze eines Gebietes homogen verteilter Störniveaus an.

Mit diesen Annahmen und passend gewählten Störstellenkonzentrationen ($N_H - n_s = 2 \cdot 10^{15}$) erhält man eine Abhängigkeit der Grenzenergie und des Hall-Effekts von der Temperatur, wie sie Abb. 7 zeigt und der experimentell gefundenen Kurve von Waibel und Schottky¹² weitgehend entspricht.

Zusammenfassung

Es werden die Vorstellungen des Wilsonschen Halbleitermodells numerisch durchgeführt; dabei wird gezeigt, daß bei den Halbleitern die Fermische Grenzenergie nicht wie bei den Metallen als eine Konstante anzusehen ist,

¹² Waibel u. Schottky¹¹, S. 859, Abb. 1. — Die untere der beiden dort gezeigten Kurven wurde von den Verff. später zurückgezogen (Physik. Z. 36, 912 [1936]).

sondern daß sie durch Störstellenkonzentration und Temperatur so großen Veränderungen unterworfen ist, daß diese das elektrische Verhalten des Halbleiters charakterisieren. Im einzelnen:

1. Es wird die Temperaturabhängigkeit der Grenzenergie diskutiert.
2. Als Sonderfall zu 1. wird hergeleitet, daß die Grenzenergie temperaturunabhängig ist, wenn die Elektronenterme symmetrisch um die Grenzenergie verteilt sind.
3. An einem Modellhalbleiter werden die typischen Fälle der Abhängigkeit der Grenzenergie von Temperatur und Störstellenkonzentration dargestellt.
4. Aus 3. ergeben sich die Gültigkeitsgrenzen des Ansatzes für die Leitfähigkeit eines Halbleiters $\sigma = ae^{-b/T}$; dabei wird erklärt, warum die „a-Konstanten“ stärker streuen als die „b-Konstanten“.
5. Am Beispiel des PbS und des Cu₂O wird die Grenzenergie für verschiedene Temperaturen und Störstellenkonzentrationen berechnet und die daraus folgenden Abhängigkeiten der Leitfähigkeit und des Hall-Effekts mit den experimentell gefundenen Kurven verglichen. Es zeigt sich gute Übereinstimmung¹³.

Hrn. Prof. Schottky danke ich aufrichtig für wertvolle briefliche Hinweise.

¹³ Anm. b. d. Korrr.: Nach neueren Messungen (L. Genzel und H. Müser, Z. Physik, im Druck) muß der Bandabstand für das PbS-Grundgitter zu etwa $3,9 \text{ eV}$ angenommen werden, während der in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Abstand von etwa $0,6 \text{ eV}$ einem Störniveau zuzuordnen ist. Hierdurch werden die zahlenmäßigen Ergebnisse für das PbS-Beispiel modifiziert.

Beobachtungen an den Raman-Linien binärer und ternärer Gemische von Aceton, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff

VON MARIA JOERGES und ALEXANDER NIKURADSE

Aus dem Institut für Elektronen- und Ionenforschung der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforschg. 5a, 25—34 [1950]; eingegangen am 21. April 1949)

In binären und ternären Gemischen von Aceton, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff werden Verschiebungen einiger Raman-Schwingungslinien gegen die Frequenzen der Reinsubstanzen beobachtet. Diese Verschiebungen zeigen, in welcher Weise Aceton- und Methanolmoleküle im Gemisch gekoppelt sind. Die Beobachtung der Intensitätsverhältnisse spezieller Linien gestattet Aussagen über das relative Streuvermögen, dessen Verhalten auf eine Änderung der Polarisierbarkeit infolge des durch Beimischungen beeinflussten Bindungszustandes der Moleküle zurückgeführt werden muß.

Der Smekal-Raman-Effekt gestattet nicht allein Aussagen über Molekülstrukturen und Bindungskräfte zu machen, er erlaubt z. B. neben der Analyse von Systemen aus verschiedenen Molekülsorten auch Aussagen über zwischenmolekulare Kräfte und deren Rückwirkung auf innermolekulare Kräfte. Da an Flüssigkeitsgemischen dieselben Streulinien gefunden

wurden, die für die Gemischkomponenten charakteristisch sind, war man längere Zeit hindurch der Meinung, daß diese auch im Gemisch unabhängig voneinander erscheinen.

Bald zeigte sich jedoch, daß diese Additivität offenbar nur eine erste Näherung ist, da man sowohl bei Änderungen der Aggregatzustände der Reinsubstan-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

zen wie bei Gemischen an den Streulinien Verschiebungen und auch andere Effekte fand, von denen die Verschiebung von Dioxanlinien um 25 cm^{-1} in Dioxan-Wasser-Gemischen als augenfälliges Beispiel einer großen Verschiebung genannt sein mag. Im allgemeinen betragen die Verschiebungen nur wenige cm^{-1} , die wegen der Breite der Raman-Schwingungslinien — bei Flüssigkeiten handelt es sich im wesentlichen um solche — schwerer sicher zu stellen sind als die Verschiebung von Linien der Atomspektren. Die Raman-Schwingungsfrequenzen sind charakteristisch für bestimmte Schwingungen, weshalb Größe und Richtung der Verschiebung durchaus nicht für alle Raman-Linien einer Substanz die gleichen zu sein brauchen. Allgemein aber kann man wohl sagen, daß die Vergrößerung einer Raman-Schwingungsfrequenz ν , also ein positives $\Delta\nu$, infolge einer zwischenmolekularen Beeinflussung eine Zunahme der bindenden Kräfte, eine Verringerung der Frequenz, also ein negatives $\Delta\nu$, eine Abnahme der bindenden Kräfte und damit eine Auflockerung des Molekülverbandes andeutet. Die experimentellen Schwierigkeiten, solche Verschiebungen nachzuweisen, liegen nicht allein in der an sich großen Linienbreite, sondern vor allem auch in der oft großen Linienzahl der reinen Flüssigkeiten, die zur Folge hat, daß sich Linien im Gemisch ganz oder teilweise überlagern. Derartige Linien fallen für Rückschlüsse von vornherein aus.

Die im wesentlichen trotz der Beobachtung von Linienverschiebungen erhalten gebliebene Möglichkeit der qualitativen Gemischanalyse erweitert sich durch die Beobachtung der Intensitäten zu der Möglichkeit der quantitativen Analyse. Es ist jedoch schon lange bekannt, mit welchen Schwierigkeiten Intensitätsmessungen an Raman-Linien im allgemeinen und an solchen von Flüssigkeitsgemischen im besonderen verknüpft sind, und daß von einer Proportionalität zwischen Intensitätsverhältnis der Linien und Mengenverhältnis der Gemischkomponenten häufig nicht einmal in grober Näherung die Rede sein kann; man ist auf genaue Eichkurven angewiesen. Darüber hinaus können sich die Intensitäten der Linien ein und derselben Substanz in verschiedenem Maße ändern.

Den Anlaß zu den im folgenden berichteten Untersuchungen an den Raman-Linien binärer und ternärer Gemische von Aceton, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff gab eine Bestimmung der Volumeneffekte und der Molekularpolarisation an eben diesen Gemischen¹. Das konzentrationsabhängige Ver-

halten beider Eigenschaften hatte erkennen lassen, daß die Mischassoziation Aceton-Methylalkohol, die an sich schon bekannt ist, durch einen Zusatz von Schwefelkohlenstoff stärker hervortritt, indem dieser durch seine entassoziierende Wirkung die beiden in der Reinsubstanz assoziierten Moleküle von Aceton und Methylalkohol zur Komplexbildung aktiviert. Welche Stellen der Moleküle dabei die „aktiven“ waren, ließ sich jedoch noch nicht angeben. Daß diese Kopplung überhaupt stattfindet, könnte auf die Wechselwirkung der Dipolmomente beider Moleküle zurückgeführt werden. Da nun in den genannten Gemischen der Volumeneffekt² sehr groß und darüber hinaus am ternären Gemisch stark negativ ist, während aus den Effekten an den binären Gemischen ein positiver Volumeneffekt zu erwarten war, konnte man hoffen, bei der Untersuchung der Raman-Linien eine Spiegelung des Effektes infolge einer Rückwirkung auf innermolekulare Kräfte zu finden.

Um ein einigermaßen vollständiges Bild zu gewinnen, waren sowohl die Frequenzen der Raman-Linien in den Gemischen mit denen der Reinsubstanzen zu vergleichen, wie auch die Intensitätsverhältnisse zu untersuchen.

Beobachtet wurde mit der Linie Hg λ 4358 Å an den im sichtbaren Spektralgebiet liegenden, rotverschobenen Streulinien (Steinheil-Dreiprismen-Spektrograph mit 19,5-cm-Kollimator und 24,5-cm-Kamera.) Die Bestimmung der Intensitäten wurde mit Intensitätsmarken durchgeführt, die mit Hilfe eines Zeiß-Stufenblendenkondensors gedruckt wurden. Die Raman-Aufnahmen wurden dann mit einem selbstregistrierenden Mikrophotometer von Zeiß photometriert, desgleichen die zu jeder Aufnahme gehörenden Intensitätsmarken, und zwar, um die Wellenlängenabhängigkeit der Plattensensibilität wenigstens annähernd zu eliminieren, bei $\lambda \sim 5000\text{ Å}$ und $\lambda \sim 4600\text{ Å}$, also in den Gebieten, in denen hier die wesentlichen Linien liegen (s. Tab. 1, S. 33).

Um die beiden Schwärzungskurven vergleichen zu können, mußte noch die Eichkurve der für die Intensitätsmarken benützten Wolframlampe herangezogen werden; ihre Emission ist wellenlängenabhängig. (Soweit es bei den häufig sehr großen Schwärzungs- bzw. Intensitätsunterschieden möglich war, wurde im linearen Teil der Schwärzungskurve gearbeitet.)

Für die Intensität einer Linie müßte man eigentlich die Fläche ihrer Schwärzungskurve in Betracht ziehen; dabei würden sich erhebliche theoretische und experimentelle Schwierigkeiten ergeben. Deshalb wurden einfach die Schwärzungsmaxima als für die Intensität maßgebend an-

¹ Erscheint demnächst.

² Unter Volumeneffekt versteht man die Vergrößerung bzw. Verkleinerung ΔV eines Volumens gegenüber dem Volumen des Sollwertes, der sich aus der Summe der Volumina zweier oder mehrerer Gemischkomponenten ergibt.

gesehen. Wegen der auch innerhalb eines Spektrums u. U. sehr verschiedenen Linienbreiten kann die Beobachtung der Maximalintensitäten zu anderen Ergebnissen führen als die Berücksichtigung der von der Linie geschwärzten Fläche. Wenn man noch die subjektiven Methoden für Intensitätsbestimmungen hinzunimmt, so sind die häufig voneinander abweichenden Intensitätsangaben der Linien ein und desselben Raman-Spektrums durch die unterschiedliche Art der jeweils angewandten Methode der Intensitätsbestimmung zu erklären.* Das Maximum kann jedoch sicher zu Recht als charakteristisch für die Intensität einer Linie angesehen werden, wenn es sich darum handelt, die Änderung von Intensitätsverhältnissen festzustellen. Fehler können aber auch dann vorkommen: wenn nämlich gleichzeitig eine nicht erkennbare Aufspaltung einer Linie in zwei Komponenten stattfindet, deren Intensität voneinander abhängig ist. Die dann sich er-

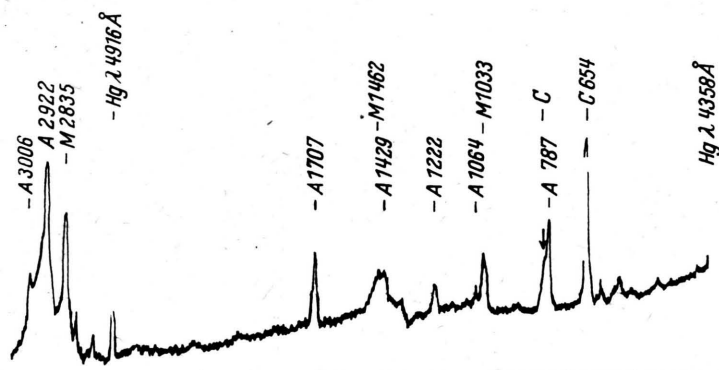


Abb. 1. Photogramm einer Raman-Aufnahme an einem Gemisch aus Aceton (A; 0,316 Mol), Schwefelkohlenstoff (C; 0,117 Mol) und Methylalkohol (M; 0,567 Mol) [Angabe der (rot-verschobenen) Raman-Frequenzen in cm^{-1}].

gebenden Fehler werden aber erst wesentlich, wenn die Aufspaltung von der Größenordnung der Linienbreite ist. In den später diskutierten Fällen beträgt die Aufspaltung sicher nicht mehr als den 5. bis 10. Teil der Linienbreite. Vergleicht man immer dieselben Linien, so fallen auch etwaige Fehler infolge nicht genügend berücksichtigter Wellenlängenabhängigkeiten fort.

Die Maximalintensitäten wurden bestimmt, indem die Schwärzung von Linienmaximum und Untergrund aus dem Photometerblatt abgelesen und aus den dazugehörigen Intensitätswerten die Differenz gebildet wurde. Es wird später noch darauf hingewiesen, daß sich zu einem über einen größeren Konzentrationsbereich gehenden Intensitätsvergleich nur starke Linien eignen, die auch bei geringen Konzentrationen auftreten. Als Anhaltspunkt hierfür sei eines der Photogramme (Abb. 1) wiedergegeben (Raman-Aufnahme an Schwefelkohlenstoff, Methylalkohol und Aceton mit den Molanteilen 0,117, 0,567 und 0,316); darüber hinaus müssen die Linien auch in Gemischen genügend frei liegen, damit nicht eine andere Maximalintensität vorgetäuscht wird, als tatsächlich vorhanden ist.

* Derartige Abweichungen in Intensitätsmessungen werden beispielsweise auch von W. Otting, Diss. Göttingen 1946, festgestellt.

I. Ergebnisse der Frequenzmessungen

Die Frequenzmessungen wurden für die Reinsubstanzen an je 3 Aufnahmen, für die Gemische an je 1 bis 2 Aufnahmen, an jeder Aufnahme für sich 7-mal durchgeführt. (Die Substanzen wurden gereinigt, die Mischungen eingewogen. Die ternären Gemische wurden hergestellt, indem einem Gemisch mit 0,1705 Mol CS_2 in CH_3OH verschiedene Mengen Aceton zugesetzt wurden. Das Verhältnis $n_C/(n_M + n_C) = 0,1705$ war also in den ternären Gemischen konstant.)

Die Frequenzen der Reinsubstanzen werden später zusammen mit den Intensitäten angegeben.

Die weiter unten graphisch dargestellten Ergebnisse sind:

1. An den Linien des Schwefelkohlenstoffs war sowohl in binären als auch in den ternären Gemischen mit Aceton und Methylalkohol keine Frequenzverschiebung festzustellen.

2. Die Linien des Methylalkohols zeigen ein verschiedenartiges Verhalten. Über die intensiven Linien der CH-Schwingungen, die bei 2900 cm^{-1} liegen, also bei einer Beobach-

tung mit $\text{Hg } \lambda 4358 \text{ Å}$ als Streulinie bei etwa 5000 Å , kann insbesondere wegen der in der gleichen Gegend liegenden CH-Linien von Aceton keine zuverlässige Aussage über ihr Verhalten in Gemischen mit Aceton gemacht werden.

Die beiden intensiven Linien dieser Gruppe (2835 und 2944 cm^{-1}) zeigen überall Konstanz. Nur an der schwächsten Frequenz bei 2913 cm^{-1} konnte für Gemische mit CS_2 eine außerhalb des maximalen Fehlers liegende negative Verschiebung festgestellt werden, die aber wegen der ungünstigen Intensitätsverhältnisse nicht als sehr zuverlässig anzusehen ist. In den ternären Gemischen ließ sie sich aus Intensitätsgründen nicht verfolgen.

Bei den Messungen an Gemischen Schwefelkohlenstoff-Methylalkohol gestattet überdies die bei Zimmertemperatur breite Mischungslücke die Beobachtung nur über einen verhältnismäßig kleinen Konzentrationsbereich.

Die starke, der C-O-Eigenschwingung angehörende Frequenz 1033 cm^{-1} zeigt ebenfalls in CS_2

eine geringe, aber positive Verschiebung und erweist sich sonst, auch in den binären Gemischen, als unverändert (Fehler $\Delta\nu \sim \pm 1 \text{ cm}^{-1}$).

Einen sehr viel deutlicheren Effekt zeigt die Linie 1112 cm^{-1} (Deformationsschwingung $\delta\pi\text{OH}$) in Gemischen mit Aceton. Die Verschiebung beträgt maximal $\Delta\nu = -12 \text{ cm}^{-1}$. Aus Intensitätsgründen läßt sich jedoch auch diese Linie in den übrigen Gemischen nicht mit genügender Genauigkeit verfolgen.

Eine hervorzuhebende Beobachtung wurde noch an dem Schwerpunkt der Doppellinie 1462 cm^{-1} (Deformationsschwingung $\delta\sigma\text{CH}_3||$) — die Komponente mit geringerer Frequenz ist etwas stärker als die andere — gemacht. Diese beiden Komponenten erscheinen bei Zusatz von CS_2 besser getrennt; der Abstand ist etwa 20 cm^{-1} größer als in der Rein-

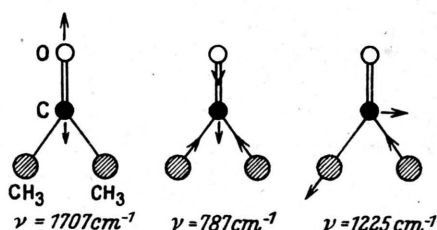


Abb. 2. Zuordnung einiger Raman-Frequenzen des Acetons zu mechanischen Schwingungsformen.

substanz, und zwar so, daß der Schwerpunkt nach größeren Frequenzen verschoben erscheint. Der Komparator gestattet eine bessere Ausmessung. In den Photometerblättern der betreffenden Aufnahmen macht sich das an einer deutlichen Linienverbreiterung bemerkbar. Im Gemisch mit Aceton, dessen eine kräftige Frequenz bei 1429 liegt, läßt sich die Linie 1462 wegen gegenseitiger Überdeckung exakt nicht verfolgen. Aber beim Vergleich der Photometerblätter für Aufnahmen an binären Gemischen Methylalkohol- CS_2 und den ternären mit Aceton, erscheint die fragliche Linie in den letzteren schmaler als bei binären Gemischen, so, als ob sie nun nach kleineren Frequenzen verschoben sei. Erst dieser Vergleich mit den Photometerblättern gibt die Berechtigung, die mit dem Komparator gemessene negative Verschiebung des Schwerpunktes der Linie 1462 trotz der teilweisen Überdeckung durch $\text{Ac } 1429$ in die folgende graphische Darstellung (Abb. 3) für die ternären Gemische einzutragen.

Über die übrigen Linien des Methylalkohols lassen sich aus Intensitätsgründen, oder weil ihre Beobachtung durch Linien von Aceton gestört wird, keine zuverlässigen Angaben machen.

3. Gegenüber dem Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol hat das Aceton ein sehr viel komplizierteres Spektrum, in dem sich auch wieder, einmal aus Intensitätsgründen, andererseits infolge der Störung durch die Linien der anderen Gemischkomponenten, nur einige Linien exakt verfolgen lassen. Im ganzen sind die meßbaren Effekte noch geringer als bei Methylalkohol. Die zu den CH-Schwingungen gehörenden starken Linien bei etwa 2900 cm^{-1} zeigen keine meßbare Verschiebung. Dasselbe gilt für die intensive Linie der C=O-Doppelbindung bei 787 cm^{-1} . In sämtlichen Gemischen besitzt sie die gleiche Frequenz. Die ebenso C=O zuzuordnende Frequenz bei 1707 cm^{-1} verhält sich dagegen verschiedenartig (s. Abb. 2 und 4), und aus dem Modell ist auch die größere Beeinflussbarkeit dieser Schwingung abzulesen. In Methylalkohol-Gemischen stellt man eine geringe negative Verschiebung der Frequenz 1707 cm^{-1} fest, in CS_2 gar keine und im ternären Gemisch mit CS_2 und CH_3OH eine etwas größere negative Verschiebung als im binären Gemisch mit Alkohol. Die Frequenz 1225 erscheint im Gemisch mit Methylalkohol positiv, mit CS_2 negativ verschoben. Im ternären Gemisch hingegen bleibt sie, offenbar infolge eines Kompensationseffektes, konstant.

Die eben im einzelnen erwähnten Beobachtungen sind in den Abb. 3 und 4 graphisch dargestellt. Der Übersichtlichkeit wegen sind die Fehlergrenzen nicht mit eingetragen. Für die sicher als konstant angegebenen Linien ist der Fehler höchstens $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Diskussion. Bevor die Ergebnisse der Frequenzmessungen im einzelnen diskutiert werden, soll noch einiges zu dem den Frequenzänderungen zugrunde liegenden Mechanismus bemerkt werden. Man spricht³ im allgemeinen, soweit überhaupt Frequenzänderungen bei Gemischen von Flüssigkeiten gefunden werden, von „kontinuierlich“ von der Konzentration abhängenden Änderungen. Besonders hervorgehoben wird diese Tatsache beispielsweise von Goubeau und Heerdt⁴, welche die Konzentrationsabhängigkeit von Linienverschiebungen an Aceton in Gemischen untersucht haben.

Will man sich eine präzise Vorstellung von dem Verschiebungseffekt machen, so muß man wohl annehmen, daß die experimentell sich darbietende

³ Verff. wiederholen damit nur die darüber allgemein in der Literatur gefundene Beschreibung. Wieweit die ins einzelne gehende Folgerung auch sonst gezogen wurde, konnte nicht festgestellt werden.

⁴ J. Goubeau u. Z. Heerdt, Naturwiss. 35, 33 [1948].

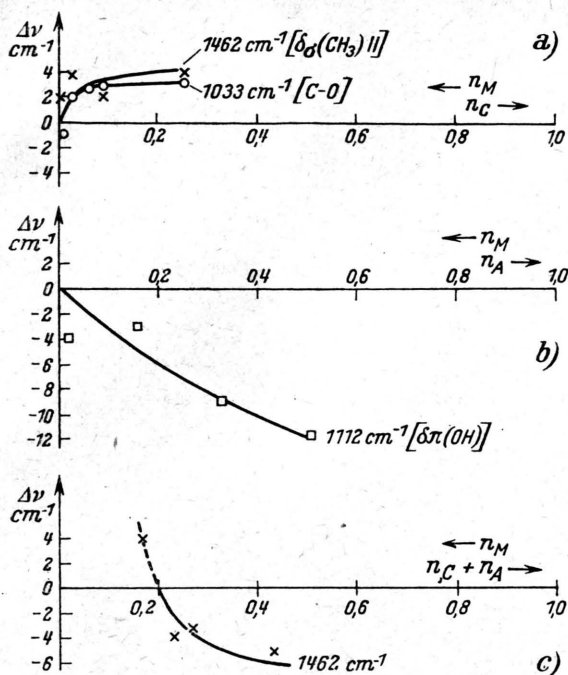


Abb. 3. Verschiebung einiger Raman-Frequenzen von Methylalkohol: a) in Gemischen Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff, b) in Gemischen Methylalkohol-Aceton, c) in Gemischen Methylalkohol-Aceton-Schwefelkohlenstoff.

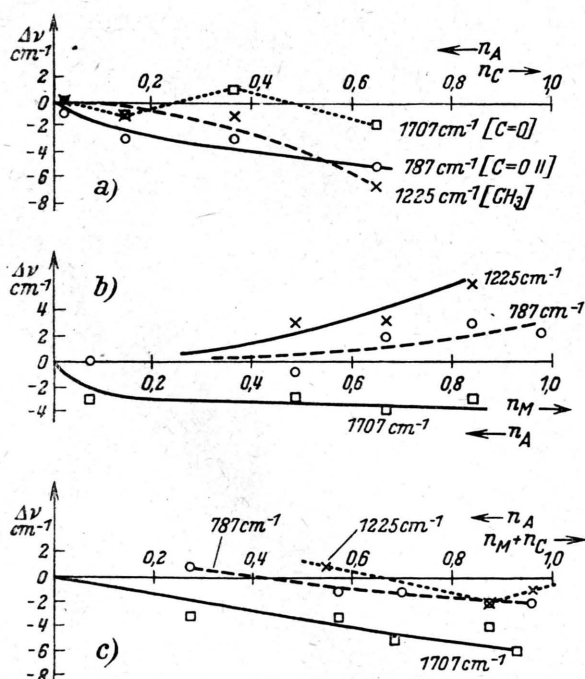


Abb. 4. Verschiebung einiger Raman-Frequenzen von Aceton: a) in Gemischen Aceton-Schwefelkohlenstoff, b) in Gemischen Aceton-Methylalkohol, c) in Gemischen Aceton-Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff.

Kontinuierlichkeit nur auf Grund der experimentellen Gegebenheiten vorgetäuscht sein dürfte. Man muß wohl annehmen, daß — beispielsweise bei Aceton — eine bestimmte Frequenz dem einzelnen Molekül im entassoziierten Zustand, eine andere, nur wenig verschobene, dem assoziierten Molekül zuzuschreiben ist. Die zweite dieser beiden Frequenzen wird je nach der Definiertheit des Assoziationszustandes mehr oder weniger breit sein. Gehen wir von dem Extremfall nur zweier um $\Delta\nu$ verschobener Linien aus, die beispielsweise durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff an Aceton auftreten mögen, dann wird die Intensität der Linie des assoziierten Acetons gegenüber der des freien Moleküls mit dem Zusatz von CS_2 abnehmen (und auch die Gesamtintensität beider zusammen), und *beide zusammen* erscheinen wegen der großen Linienbreite und ihres geringen Abstandes als eine kontinuierlich verschobene Linie. Das, was tatsächlich gemessen wird, ist also nicht jede Linie für sich, sondern die Verschiebung des Maximums, das aus der Superposition beider Linien entsteht. Es wäre daher wichtig, aber schwierig, die Linienbreiten in Konzentrationsabhängigkeit zu untersuchen, denn neben der Verschiebung des Maximums müßte einmal bei mittleren Konzentrationen eine Linienverbreiterung, bei extremeren Konzentrationen eine außerhalb der sonstigen liegende Unsymmetrie festzustellen sein. Es sollte sich also tatsächlich um Linienaufspaltungen handeln. Sicher sind diese nur klein, wie aus der geringen Verschiebung der Intensitätsmaxima hervorgeht, sicher aber auch größer als der durch die Verschiebung des Maximums vorgetäuschte Wert. Daß auch von Goubeau und Heerdt bei der Beobachtung der C=O-Frequenz von Aceton, die sich bei Temperaturerhöhung infolge Entassoziation um etwa 30 cm^{-1} verschiebt, nur eine Frequenz und keine Doppellinie gefunden wurde, ist sicher auch hier auf die große Linienbreite zurückzuführen, die mit steigender Temperatur zunimmt. Derartige Doppellinien können nachgewiesen werden, wie Versuche z. B. an Essigsäure in Äther und Wasser zeigen, wo die Aufspaltung der C=O-Frequenz etwa 90 bzw. 40 cm^{-1} beträgt⁵.

Die hier an den binären Gemischen beobachteten Frequenzverschiebungen stimmen mit den allgemeineren Ergebnissen von Goubeau und Heerdt⁴, soweit eine Vergleichsmöglichkeit besteht, überein.

Ebenso wie hier verhalten sich auch bei den genannten Autoren die Linien der Dipolsubstanz Aceton

⁵ K. W. F. Kohlrausch, Raman-Spektren, Hd. Jb. chem. Physik 1943, Bd. 9/Vl.

im Gemisch mit der Dipolsubstanz Methanol grundsätzlich anders als im Gemisch mit dem dipolfreien Schwefelkohlenstoff. Ganz entsprechend gilt das auch für Methylalkohol.

Die Beeinflussung der C-O-Frequenz von Methanol durch Schwefelkohlenstoff ist gering (s. Abb. 3), die C-O-Frequenz 1033 cm^{-1} zeigt für Gemische CH_3OH in CS_2 nur einen schwachen Anstieg. Er ist auf eine Bindungsfestigung zurückzuführen, da CS_2 den Methylalkohol entassoziiert, wobei die zwischenmolekularen H-Brücken des CH_3OH zerstört werden. Die C=O-Frequenz bei 1707 cm^{-1} von Aceton ist innerhalb der Meßgenauigkeit konstant. Man kann daraus entweder schließen, daß die entassoziiierende Wirkung des CS_2 eine unmerklich kleine Verschiebung von 1707 zur Folge hat, oder aber, daß Aceton nur unwesentlich assoziiert. Die Bestimmung des konzentrationsabhängigen Dipolmomentes von Aceton nach der Onsagerschen Theorie⁶ ergibt nun ein fast von der Konzentration Aceton in CS_2 unabhängiges Dipolmoment, was gleichbedeutend mit nur in geringem Maße vorhandener Assoziation wäre. Es scheint daher auch möglich, das Verhalten der Frequenz 1707 von Aceton in CS_2 in diesem letzten Sinne zu deuten. — Dabei nehmen offenbar die Bindungsfestigkeiten der CH-Bindungen und in Aceton auch die der C=O-Bindung an $(\text{CH}_3)_2$ etwas ab, woraus die Frequenzverringerungen resultieren würden.

Eine Umkehrung einiger dieser Verschiebungen (alle Frequenzen waren nicht zu verfolgen bzw. es waren an ihnen keine Veränderungen zu beobachten) findet man in den Gemischen von Methylalkohol und Aceton. Die C-O-Frequenz von Methylalkohol bleibt jetzt konstant, die Frequenz der C=O-Doppelbindung von Aceton hingegen deutet durch ihre Abnahme eine Auflockerung der C=O-Bindung an. Ein Effekt an der C-O-Linie von CH_3OH ist nicht festzustellen; hingegen zeigt 1112δ (OH) eine erhebliche Frequenzverringerung und damit ebenfalls eine Auflockerung. Umgekehrt wie in CS_2 zeigen die CH-Schwingungen und die (C=O)-Schwingungen von Aceton bei 787 und 1225 cm^{-1} eine erhöhte Frequenz und damit auch erhöhte Bindungsfestigkeit an.

Bekannt ist, daß CH_3OH über H-Brücken assoziiert. Wenn für CH_3OH im Gemisch mit Aceton die O-H-Bindung aufgelockert wird, so muß man schließen, daß die zwischenmolekulare Bindung Methanol-Aceton stärker ist als die der Methanolmoleküle unter sich.

⁶ L. Onsager, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1486 [1936]; R. Mecke u. A. Reuter, Z. Naturforschg. **4a**, 368 [1949].

Da in den gleichen Gemischen an der C=O-Doppelbindung eine Bindungslockerung beobachtet wurde, kommt man zu dem Schluß, daß die H-Brücken des Methanol durch den Zusatz von Aceton je nach Konzentration zerstört werden und das Mischassoziat Methanol-Aceton über eine $\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ -Brücke gebildet wird (Abb. 5). Der Grund dafür, daß es auf Kosten der $\text{OH} \dots \text{OH}$ -Brücken zu dieser Brückenbildung kommt, mag in der höheren Bindungsenergie zu suchen sein. Es beträgt nämlich die Bindungsenergie für $\text{OH} \dots \text{OH}$ -Brücken etwa -5000 cal/Mol , für $\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ -Brücken etwa -7000 cal/Mol .

Wenn aber die Bildung des Mischassoziates $\text{CH}_3\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ erfolgt, die $\text{OH} \dots \text{OH}$ -Brücken also durch $\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ -Brücken ersetzt

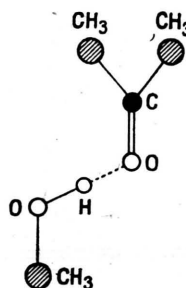


Abb. 5. H-Brücke Aceton - Methylalkohol.

werden, erscheint es verständlich, daß die Rückwirkung auf die CO-Bindung des Methanol in Gemischen Aceton-Methanol so gering ist, daß sie nicht in einer Frequenzänderung in Erscheinung tritt (Abb. 5).

Außerdem ist auch an Polarisations- und Volumeneffektmessungen (s. o.) festgestellt, daß es in Gemischen Aceton-Methanol zur Bildung eines Mischassoziates kommt. Auch dort lassen sich die Meßergebnisse mit der Annahme von $\text{OH} \dots \text{O}=\text{C}$ -Brücken in Aceton-Methanol-Gemischen erklären.

Nach den erwähnten Messungen sollte diese zwischenmolekulare Bindung durch den Zusatz von Schwefelkohlenstoff, also im ternären Gemisch, gewissermaßen stärker hervortreten. Dies zeigt sich auch an der Bestimmung der Frequenzverschiebung von $\text{Ac } 1707\text{ cm}^{-1}$ im ternären Gemisch: für gleiche Werte von $n_A/n_A + n_M$ im binären und ternären Gemisch ist — am deutlichsten für kleine Werte — die Verschiebung im ternären Gemisch etwa 1,5-mal größer als im binären Gemisch. Immerhin ist der Effekt an sich so klein, daß dieser Schluß wegen der Streuung der Frequenzmessungen erst durch die Existenz der

Polarisations- und Volumeneffektmessungen berechtigt erscheint.

Die C-O-Linie des Methylalkohols zeigt, wie im binären Gemisch mit Aceton, auch im ternären Gemisch keinen Effekt, und seine CH-Linie 1112 läßt sich wegen zu geringer Intensität nicht verfolgen. Gegenüber den entgegengesetzt gerichteten Verschiebungen in den binären Gemischen kompensieren sich offenbar in den ternären Gemischen die an sich geringen Einwirkungen des Methylalkohols und Schwefelkohlenstoffs auf die Linien 787 (C=O) und 1225 (CH) von Aceton.

II. Die Intensitätsverhältnisse

Die Intensität des Raman-Spektrums einer Substanz ist proportional der Anzahl der streuenden Teilchen in der Volumeneinheit, also proportional der Dichte. Will man das Streuvermögen zweier Substanzen miteinander vergleichen, so würde dabei, wenn das Streuvermögen der Moleküle auch im Gemisch unverändert wäre, das Intensitätsverhältnis der Linien beider Substanzen dem Konzentrationsverhältnis proportional sein, also:

$$J_A/J_B = K n_A/n_B,$$

wo n_A und n_B die Molanteile bedeuten sollen.

Nun lassen sich, eben wegen der durch Superposition hervorgerufenen Störungen, selten alle Linien zu einem Intensitätsvergleich heranziehen, und man ist darauf angewiesen, den Vergleich an einzelnen Linien durchzuführen. Bleiben die für eine Reinsubstanz geltenden Intensitätsverhältnisse auch in den Gemischen erhalten, so ist der Vergleich einzelner Linien ein Maß für das Verhalten des Gesamtstreuvermögens, andernfalls nur für bestimmte Schwingungen. Nun konnten hier nicht alle, insbesondere nicht die schwachen Linien über den ganzen Konzentrationsbereich mit gleicher Genauigkeit verfolgt werden, aber innerhalb der sich insbesondere für die schwachen und durch Superposition gestörten Linien erweiternden Fehlergrenzen blieb das Intensitätsverhältnis der Linien der Reinsubstanzen auch in den Gemischen erhalten. Das würde bedeuten, daß das Intensitätsverhältnis zweier Linien verschiedener Substanzen auch Aussagen über das Gesamtstreuvermögen zuläßt.

Die Intensitäten von Raman-Linien sind proportional $(\nu_0 \pm \nu_i)^4 m_0^2$, wo $m_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) Q_i E_0$ bedeutet, ν_0 die Frequenz der Erregerlinie, ν_i die Raman-Frequenz,

$(\partial \alpha / \partial q_i)_0$ die diesbezügliche Änderung der Polarisierbarkeit, Q_i die Schwingungsamplitude und E_0 die Amplitude der Erregerwelle. Sind nun die zu vergleichenden Linien, wie in unserem Fall, um nur wenige cm^{-1} , also etwa 0,3% verschoben, so dürfte das, wenn nur eine Linie verschoben und die andere nicht verschoben ist, beim Intensitätsvergleich der beiden Linien am Faktor $(\nu_0 + \nu_i)^4$ etwa 0,2% ausmachen, was bereits unterhalb der für Intensitätsmessungen einige Prozent betragenden Fehlergrenze liegt. Wenn sich also zeigt, daß das Streuvermögen einer Substanz durch eine Beimischung merklich geändert wird, so wäre diese Tatsache auf eine Änderung von m_0 zurückzuführen.

Wählt man nun zum Intensitätsvergleich je eine Linie zweier Substanzen, so ist bei konstant bleibenden Streuverhältnissen:

$$J(\nu_a)/J(\nu_b) = k_{ab} n_a/n_b$$

und

$$\frac{J(\nu_a)}{J(\nu_b)} \frac{n_b}{n_a} = k_{ab}, \text{ wo } n_a + n_b = 1 \quad \text{und } k_{ab}$$

eine Konstante ist.

Die Abweichung von dieser Konstanz ist ein Maß für die Änderung des Streuvermögens.

Diejenigen Linien, an denen hier der Intensitätsvergleich durchgeführt werden konnte, waren die Linien 1033 cm^{-1} von Methylalkohol, 1707 cm^{-1} von Aceton und 654 cm^{-1} von Schwefelkohlenstoff, im folgenden mit M, A und C bezeichnet. Um zunächst eine Übersicht über das allgemeine Verhalten zu gewinnen, sind in Abb. 6 die Intensitätsverhältnisse J_A/J_C , J_M/J_C und J_A/J_M für die binären Gemische in Abhängigkeit von den Molanteilen CS_2 bzw. Methanol als Beimischung in logarithmischem Maßstab eingetragen, für die ternären, in denen das Verhältnis der Molanteile $n_C/(n_C + n_M)$ konstant war, als Funktion des Molanteiles $n_A/(n_A + n_M + n_C)$.

Die gebrochen gezeichneten Kurven erhält man aus den Kurven für die ternären Gemische, wenn man die Intensitätsverhältnisse der betreffenden Linien nicht als Funktion des Molanteils n_A , sondern als Funktion der tatsächlich im betreffenden Gemisch mit $n_A + n_M + n_C = 1$ enthaltenen Anteile $n_M/(n_A + n_M)$ bzw. $n_C/(n_A + n_C)$ aufträgt, wobei man wegen der Konstanz von $n_C/(n_M + n_C)$ zu diesem einen Wert als Folge der Aceton-Beimischung mehrere erhält. Diese Kurven sind mit denen der binären Gemische direkt vergleichbar und zeigen die Erhöhung des Intensitätsverhältnisses J_A/J_M infolge eines CS_2 -Zusatzes zu

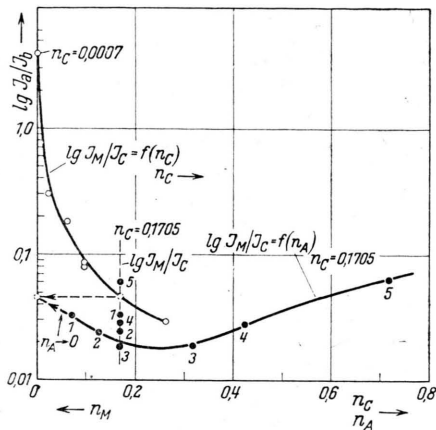


Abb. 6 a. Konzentrationsabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Linie 1033 cm⁻¹ von Methylalkohol zur Linie 654 cm⁻¹ von Schwefelkohlenstoff (J_M/J_C) in binären Gemischen (o—o) Methylalkohol-Schwefelkohlenstoff und ternären (•—•) mit Aceton.

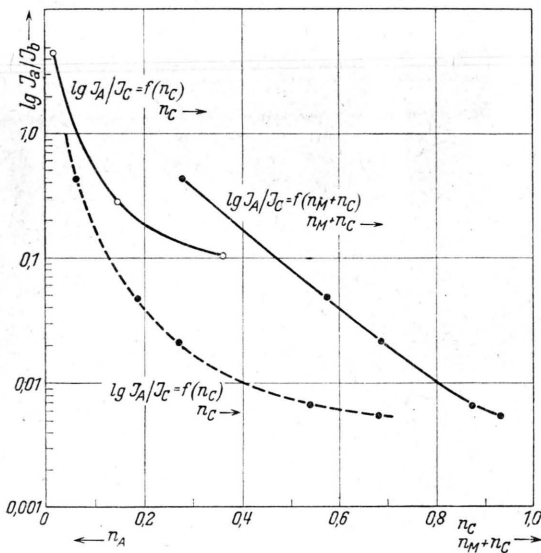


Abb. 6 b. Konzentrationsabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Linie 1707 cm⁻¹ von Aceton zur Linie 654 cm⁻¹ von Schwefelkohlenstoff J_A/J_C in binären Gemischen Aceton-Schwefelkohlenstoff (o—o) und ternären (•—•) mit Methylalkohol.

(A, M) und die Erniedrigung von J_A/J_C infolge einer Methanol-Beimischung zu (A, C). Die Kurven J_C/J_A , J_C/J_M und J_M/J_A sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingetragen, da sie als reziproke Werte selbstverständlich sind.

Einen speziellen Einblick gewinnt man, wenn man

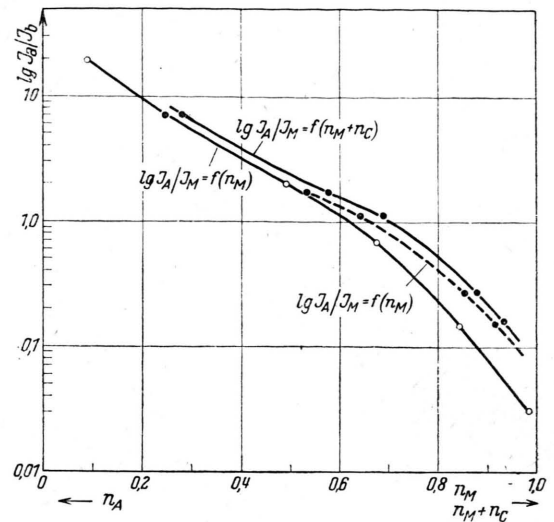


Abb. 6 c. Konzentrationsabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses der Linie 1707 cm⁻¹ von Aceton zur Linie 1033 cm⁻¹ von Methylalkohol J_A/J_M in binären Gemischen Aceton-Methylalkohol (o—o) und ternären (•—•) mit Schwefelkohlenstoff.

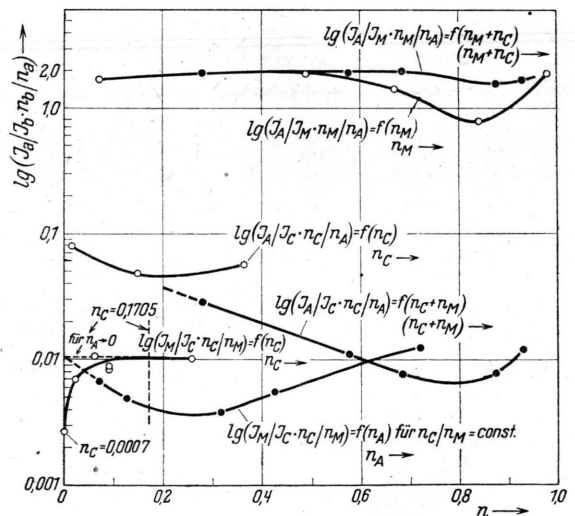


Abb. 7. Konzentrationsabhängigkeit des relativen Streuvermögens der Substanzen Aceton, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff aus dem Intensitätsvergleich der Raman-Frequenzen 1707 cm⁻¹ (A), 1033 cm⁻¹ (M), 654 cm⁻¹ (C). o—o binäre Gemische, (•—•) ternäre Gemische.

nicht J_A/J_b , sondern $\frac{J_a}{J_b} \frac{n_b}{n_a} = k_{ab}$ aufträgt, das bei gleichbleibendem Streuvermögen einen konstanten Wert haben sollte. Dies ist in Abb. 7 durchgeführt, und zwar sowohl für die binären wie für die ternären Gemische.

| Schwefelkohlenstoff | | | Methylalkohol | | | Aceton | | |
|-------------------------|-------|------------------|-------------------------|-------|------------------|-------------------------|-------|------------------|
| $\nu_R \text{ cm}^{-1}$ | J_K | J_{gem} | $\nu_R \text{ cm}^{-1}$ | J_K | J_{gem} | $\nu_R \text{ cm}^{-1}$ | J_K | J_{gem} |
| 645,2 | 2 | 2,3 | 1033 | 6 | 6 | 390 | 2 | 0,4 |
| 653,5 | 10 | 10 | 1112 | 1 | 0,4 | 489 | 1 | 0,3 |
| 794,5 | 0,15 | 0,4 | 1164 | 0,5 | 0,2 | 528 | 3 | 1,2 |
| 802,5 | 0,9 | 0,2 | 1360 | 1 | 0,4 | 787 | 8 | 8 |
| | | | 1462 | 5 | 2 | 903 | 0 | 0,6 |
| | | | 2835 | 10 | 20 | 1063 | 3 | 0,7 |
| | | | 2913 | 1 | ~ 0 | 1225 | 5 | 1,2 |
| | | | 2944 | 8 | 8 | 1346 | 1 | 0,6 |
| | | | 2989 | 3 | 1 | 1429 | 5 | 2 |
| | | | 3380 | — | — | 1707 | 5 | 2,5 |
| | | | | | | 2690 | 0,5 | — |
| | | | | | | 2846 | 0 | 1,3 |
| | | | | | | 2922 | 12 | 20 |
| | | | | | | 2965 | 5 | 3,3 |
| | | | | | | 3006 | 4 | 3,6 |

Tab. 1. Raman-Schwingungsfrequenzen der Reinsubstanzen und ihre Intensitäten nach Kohlrausch⁵ (J_K) und eigenen Messungen (J_{gem}).

Hier zeigt sich nun besonders deutlich, daß von einer Konstanz des Streuvermögens in Gemischen keine Rede sein kann⁷. Besondere Beachtung verdienen diejenigen Stellen, an denen eine große Abweichung von der Konstanz auftritt. Für das Intensitätsverhältnis ergibt sich bei geringem Aceton-Gehalt ein Minimum, also gerade dort, wo auch die größte Frequenzverschiebung gemessen wurde, jedenfalls soweit sie sich bis zu geringen Konzentrationen verfolgen ließ. Im ternären Gemisch tritt das Minimum an der gleichen Stelle auf, bei ungefähr der gleichen Zusammensetzung ist auch der bereits oben erwähnte Volumeneffekt besonders groß und das nach Onsager berechnete Dipolmoment hat bei ungefähr der gleichen Konzentration ein Minimum. Man darf also wohl annehmen, daß eben diese Gemischzusammensetzung für die Anlagerung Aceton-Methylalkohol mindestens im ternären Gemisch kritisch ist.

Die Kurve $\frac{J_A}{J_M} \frac{n_M}{n_A}$ für das ternäre Gemisch (A, M, C) liegt über derjenigen für das binäre (A, M). Auf welche Substanz-Komponente dies im einzelnen zurückzuführen ist, läßt sich infolge der komplizierten Verknüpfung der verschiedenen Kurven nicht ohne weiteres sagen. Das gleiche gilt für die übrigen Kurvenpaare. Es zeigt sich aber, daß — im Gegensatz zu dem Vergleich $\frac{J_A}{J_M} \frac{n_M}{n_A}$ — die Kurve $\frac{J_A}{J_C} \frac{n_C}{n_A}$ für das ternäre Gemisch (A, C, M) unter derjenigen für

das binäre (A, C) liegt, daß also hier der Zusatz der dritten Mischungskomponente, nämlich Methylalkohol, eine erhebliche Verringerung des Streuverhältnisses zur Folge hat.

Beachtung verdient weiter das Verhältnis J_M/J_C , das wegen der Mischungslücke nur in einem schmalen Konzentrationsbereich bei großen Methylalkoholkonzentrationen meßbar ist. (Das Gebiet kleinster Methylalkoholkonzentrationen, das auf der andern Seite der Mischungslücke liegt, ist wegen der dort zu geringen Intensität der CH_3OH -Linien hier unzugänglich). Bei einem geringen Zusatz von CS_2 steigt im binären Gemisch das Streuverhältnis $\frac{J_M}{J_C} \frac{n_C}{n_M}$ steil an, um dann ungefähr konstant zu verlaufen. Es verhält sich also CH_3OH bei CS_2 -Zusatz grundsätzlich anders als Aceton. Setzt man nun einer Mischung mit konstantem Verhältnis n_M/n_C Aceton hinzu, so stellt man keineswegs Konstanz von $\frac{J_M}{J_C} \frac{n_C}{n_M}$ bzw. $\frac{J_M}{J_C}$

für jeden Aceton-Zusatz fest, sondern einen Verlauf mit einem Minimum bei $n_A \sim 0,25$, der für $n_A \rightarrow 0$ gerade den aus den binären C, M-Gemischen bekannten Wert für $n_C/(n_M + n_C) = 0,1705$ anzeigt. Nimmt man gleichbleibendes Streuvermögen von Schwefelkohlenstoff an, so könnte die relative Abnahme der Intensität der Methanollinie in Schwefelkohlenstoff bei Aceton-Zusatz die Zunahme des Verhältnisses J_A/J_M im ternären Gemisch (A, M, C) gegenüber dem binären aus Aceton und Methanol erklären.

Im großen und ganzen handelt es sich um Abweichungen der Intensitätsverhältnisse von der Kon-

⁷ Derartige Messungen wurden auch von W. Otting, Diss. Göttingen 1946, an anderen Substanzen durchgeführt. Die Ergebnisse sind ganz ähnlich.

stanz von meist mehr als 50%. Dieser hohe Betrag läßt sich keinesfalls durch die mit den beobachteten Frequenzverschiebungen verknüpften geringen Intensitätsänderungen $\Delta[(\nu_0 \pm \nu_i)^4]$ erklären. Da die Intensität einer Linie empfindlich mit der Änderung $(\partial\alpha/\partial q_i)_0$ der Polarisierbarkeit mit der Kernschwingung verknüpft ist, muß man daher annehmen, daß kleine Änderungen der Kernschwingungen bzw. des Bindungszustandes u. U. eine verhältnismäßig große Änderung der Intensitäten zur Folge haben.

Das auffällige Verhalten des Streuvermögens von Aceton gegenüber Methanol, das bei fast dem gleichen Konzentrationsverhältnis $n_A/(n_A + n_M) \sim 0,2$ ein Minimum besitzt, bei dem auch der größte negative Wert des Volumeneffektes liegt (zwischen 0,2 und 0,3), gibt Anlaß zu dem Schluß, daß das Assoziat Aceton-Methylalkohol vorwiegend aus einem Molekül der ersten und vier Molekülen der zweiten Sorte besteht. Man könnte sich das etwa nach Art der Abb. 8 vorstellen. Dann läßt sich auch das Minimum des Streuvermögens von Aceton gegenüber Methylalkohol bei $n_A/n_M \sim 0,2/0,8$ wohl dadurch erklären, daß der Faktor $(\partial\alpha/\partial q_i)_0$ des Aceton-Moleküls durch dessen „Einbettung“ in Methanolmoleküle im Sinne einer Verkleinerung stärker beeinflusst wird als der entsprechende Faktor der infolge der Assoziation einzeln nicht so stark beeinflussten Moleküle des Methylalkohols.

In Tab. 1 sind die Raman-Schwingungsfrequenzen der Reinsubstanzen und ihre Intensitäten nach den

Angaben von K. W. F. Kohlrausch⁵ (J_K) und den hier durchgeführten Messungen (J_{gem}) angegeben.

In Tab. 1 fällt auf, daß zunächst für die hohen Frequenzen bei Methylalkohol und Aceton eine wesentlich größere Intensität bestimmt wurde, als sie von Kohlrausch nach früheren Messungen anderer Autoren angegeben wird. Da hier die Schwärzungskurve nur in zwei Wellenlängenbereichen bestimmt

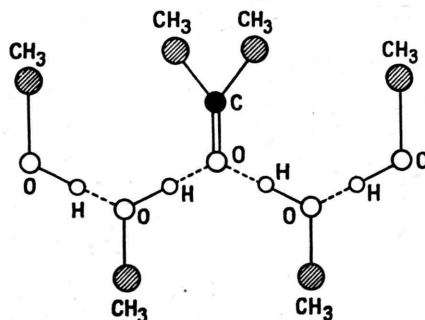


Abb. 8. Assoziation Aceton - Methylalkohol.

wurde, könnte dies auf die nicht genügend berücksichtigte Wellenlängenabhängigkeit der Plattensensibilität zurückzuführen sein. Offenbar aber ist das nicht der einzige Grund, denn es sind in beiden Spektren auch die Intensitätsunterschiede zwischen benachbarten Linien häufig wesentlich größer als die sonst angegebenen Werte, so daß man die Abweichungen zum großen Teil wohl doch auf die früher schon erwähnte unterschiedliche Methode in der Bestimmung der Intensitäten zurückführen muß.

Die qualitative und quantitative Analyse der isomeren Hexachlorcyclohexane mit Hilfe der Raman-Spektroskopie

Von

HORST LUTHER, FRITZ LAMPE

und

JOSEF GOUBEAU, BERNHARD W. RODEWALD

Institut für chemische Technologie
der Technischen Hochschule Braunschweig

Institut für anorganische Chemie
der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. 5a. 34—40 [1950]; eingegangen am 1. Oktober 1949)

Die Raman-Spektren der isomeren Hexachlorcyclohexane in Tetrahydrofuran und Benzol wurden bestimmt. Aus Gemischen von α - und γ -Hexachlorcyclohexan verschiedener Zusammensetzung in den genannten Lösungsmitteln wurden Eichkurven für die Veränderung der Intensitätsverhältnisse von Schlüsselfrequenzen der beiden Isomeren mit der Konzentration aufgestellt. Mit Hilfe dieser Eichkurven wurden technische Proben der Isomeren-Gemische analysiert. Die dabei notwendige Vorbehandlung der Substanzen, der Analysengang und die Endauswertung werden beschrieben. Bei einer Dauer einer Analyse zwischen 12 und 20 Stdn. wurde eine Analysengenauigkeit von ± 3 –4% absolut erreicht. Die Fehlerquellen werden diskutiert und die Möglichkeiten und Aufgaben einer spektroskopischen Strukturaufklärung der Isomeren behandelt.