

versehenen Einzelwerten. Die Fehlerangaben bei den Mittelwerten sind mittlere quadratische Fehler. Zum Vergleich sind außerdem die Massenverhältnisse nach den Tabellen von MATTAUCH und Mitarbeitern¹⁰ angegeben.

Unter der Annahme eines MORSE-Potentials [Gl. (1)] läßt sich unter Berücksichtigung der Gl. (3) für die Dissoziationsenergie einer zweiatomigen Moleköl die Beziehung¹¹

$$D = h \omega_e / 4 x_e = (h/4 B_e) [(1/\omega_e) + (\alpha_e/6 B_e^2)]^2 \quad (24)$$

herleiten. Danach ergibt sich für PbSe der Wert

$$D = (4,17 \pm 0,05) \text{ eV}.$$

HERZBERG⁶ gibt in seinen Tabellen den Wert von 4,7 eV an mit dem ausdrücklichen Hinweis auf eine Angabe von GAYDON¹⁴ mit $(3,5 \pm 1,0)$ eV.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER danken wir herzlich für seine großzügige Förderung und sein reges Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsvorhaben.

¹⁴ E. A. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, Chapman & Hall, London 1953.

Schwingungsspektren von Derivaten des Pentaerythrins

1. Mitteilung: Schwingungsspektren und Normalkoordinatenbehandlung der Tetrahalogenide des Pentaerythrins

G. GEISELER und L. RATZ *

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforsch. 21 a, 1889—1898 [1966]; eingegangen am 8. Juli 1966)

Infrared absorption spectra ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) and RAMAN spectra of the pentaerythritol halides have been examined. By comparison with spectra of similar compounds and by a normal coordinate analysis with the aid of the GF-Matrix-Method of WILSON and on the basis of a modified valence force field it was possible to assign a great deal of the normal vibrations. The influence of the halogen atoms on the frequency of characteristic vibrations has been discussed.

Die Deutung des Schwingungsverhaltens der Halogenide des Methans und Äthans ist verhältnismäßig einfach. Mit zunehmender Größe des aliphatischen Grundkörpers ergeben sich hierbei jedoch erhebliche Schwierigkeiten, so daß im allgemeinen die meisten Infrarotbanden bzw. RAMAN-Streulinien gar nicht oder nur sehr unsicher zugeordnet werden können. Eine Ausnahme ist in dieser Hinsicht von den Pentaerythrittetrahalogeniden zu erwarten, da auf Grund ihres hochsymmetrischen Molekölbaues verhältnismäßig übersichtliche Schwingungsspektren vorauszusehen sind. Außerdem läßt sich infolge der gegenseitigen Behinderung der Halogenatome das Auftreten von Rotationsisomeren weitgehend ausschließen. Bisher liegen nur wenige Ergebnisse über molekülspektroskopische Untersuchungen an Pentaerythrittetrahalogeniden vor. LUMBROSO und LAURANSAN¹ studierten die Infrarotsorption des Pentaerythrittetrachlorids im Bereich der C-Cl-Banden.

Die RAMAN-Spektren wurden von BALLAUS und WAGNER² aufgenommen; ihre Zuordnungen beschränken sich jedoch auf die C-Hal- und auf die CH_2 -Schwingungen. Die vorliegende Untersuchung hatte zum Ziel, ein möglichst umfassendes Bild über das Schwingungsverhalten der Tetrahalogenide zu gewinnen. Eine Normalkoordinatenanalyse hat sehr wesentlich hierzu beigetragen.

Experimentelles

Darstellung der Substanzen

Zur Herstellung der Tetrahalogenide diente handelsüblicher durch Umkristallisieren aus Wasser und anschließende mehrfache Sublimation gereinigter Pentaerythrit; Smp. 265°C (korrig.).

Pentaerythrittetrachlorid: Das Tetrahalogenid wurde nach MOORADIAN und CLOKE³ durch Einwirkung von Thionylchlorid auf den Alkohol in Gegenwart von Pyridin dargestellt. Durch wiederholtes Umkristallisieren

* Teil der Dissertation L. Ratz, Universität Leipzig 1965.

¹ H. LUMBROSO u. D. LAURANSAN, Bull. Soc. Chim. France, Mém. 1959, 513.

² O. BALLAUS u. J. WAGNER, Z. Phys. Chem. B, 45, 165 [1939].

³ A. MOORADIAN u. J. B. CLOKE, J. Am. Chem. Soc. 67, 943 [1945].



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 digitized 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.

aus Methanol und mehrfaches Sublimieren konnte ein sehr reines Präparat erhalten werden: Smp. 96 °C (korr.).

Pentaerythrittetra bromid: Durch Bromierung des Pentaerythrins mit Phosphortribromid nach Angaben von SCHURINK⁴ ließ sich die Tetrabromverbindung in guter Ausbeute gewinnen. Sie wurde mehrfach aus Aceton umkristallisiert, Smp. 162 °C (korr.). Das Pentaerythrittetra bromid diente weiterhin zur Herstellung der anderen beiden Tetrahalogenide.

Pentaerythrittetrafluorid: Das Tetra bromid wurde mit Kaliumfluorid in Diäthylenglykol als Suspensionsmittel allmählich bis auf 220 °C erhitzt⁵. Hierbei destillierte das Tetrafluorid über. Nach mehrfacher Sublimation ergab sich ein sehr reines Produkt, Smp. 87 °C (korr.).

Pentaerythrittetrajodid: Ein Gemisch aus Pentaerythrittetra bromid und trockenem Natriumjodid in Methyläthylketon wurde etwa 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt⁶. Aus dem Reaktionsprodukt konnten geringe Anteile nicht umgesetzten Bromids durch Extraktion mit Äthanol abgetrennt werden. Die Reinigung des Tetrajodids erfolgte durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol, Smp. 237 °C (korr.).

Aufnahme der Spektren

Die Infrarotspektren wurden im Bereich von 4000 bis 400 cm⁻¹ mit dem Doppelstrahlspektrometer UR 10 der Firma Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. Es fand hauptsächlich die KBr-Technik Anwendung. Im Fall des

Abb. 2. Infrarotspektren (KBr-Preßlinge); a) Pentaerythrittetra chlorid, b) Pentaerythrittetra bromid, c) Pentaerythrittetrajodid.

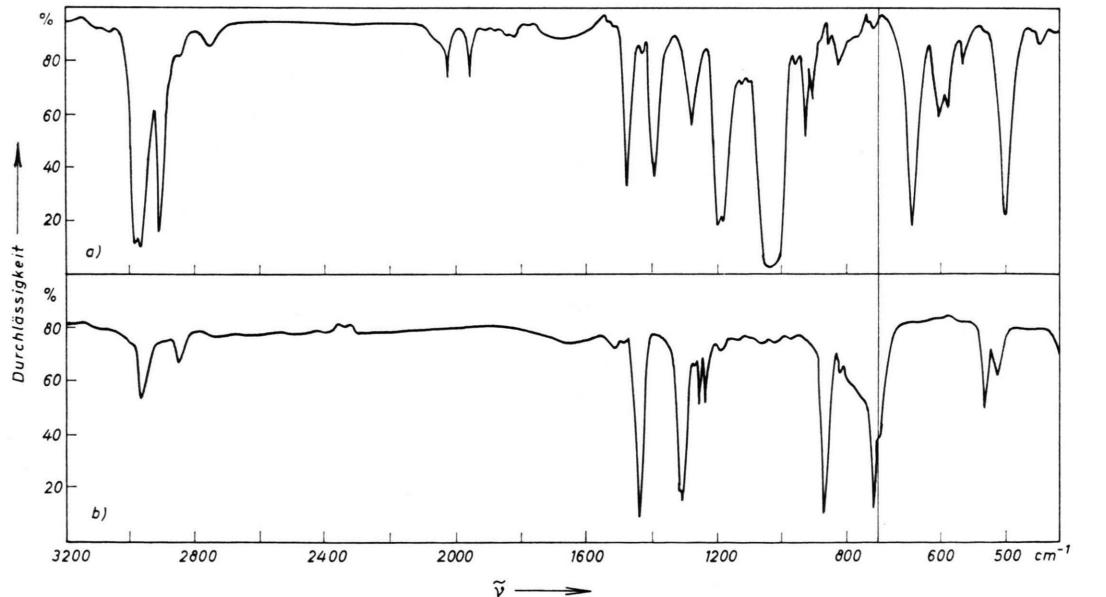


Abb. 1. Infrarotspektren (Tetrachlormethan-Lösungen); a) Pentaerythrittetrafluorid, b) Pentaerythrittetra chlorid.

⁴ H. B. SCHURINK, Organic Syntheses, Collective Volume 2, S. 476.

⁵ E. GRYSKIEWIECZ-TROCHIMOWSKI u. O. GRYSKIEWIECZ-TROCHIMOWSKI, Bull. Soc. Chim. France, Mém. 1953, 123.

⁶ H. B. SCHURINK, Organic Syntheses, Collective Volume 2, S. 477.

Tetrafluorids bzw. -chlorids sind auch Tetrachlormethan-Lösungen untersucht worden; das Lösungsmittel wurde dabei sorgfältig kompensiert. Für die Aufnahmen der RAMAN-Streuspektren stand der Zeiss-Spektrograph 1958/39 zur Verfügung. Angeregt wurde mit der blauen Hg-Linie. Bei Verwendung eines UV-Filters war eine

Belichtungszeit von 6 Stunden erforderlich. Zum Vermessen der RAMAN-Linien diente ein Zeiss-Komparator.

Die Infrarotspektren sind in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben und die vermessenen Banden und RAMAN-Linien in Tab. 1 zusammengestellt.

X = F IR	X = Cl		X = Br		X = J	
	IR	RAMAN	IR	RAMAN	IR	RAMAN
2978 st *	2960 schw		3010 schw		2990 schw	
2917 st	2844 schw		2958 schw		2936 schw	
2862 sch	2844 schw		2934 schw		2790 sschw	
2765 m						
2031 m						
1488 sst	1440 st		1423 st		1410 st	
1470 sst	1426 st	1432	1415 st	1406	1403 st	1390
1263 m						
1440 schw	1319 st		1283 st	1285	1246 m	
1395 st	1301 st	1296	1272 st		1230 st	1202
1306 sch						
1282 st	1230 m		1198 m		1164 st	
1262 st	1197 schw	1186	1176 m		1144 m	
1184 sst						1120
1127 m	1062 schw		1021 schw			
926 sst	861 st	851	840 st		810 sst	
906 sst			810		801 sch	
				795		
				782		734
850 m	791 m	788	716 schw	715		630
		747		692		603
		711 st	706 **	611 st	554 m	
1030 sst	696 st	675		600 st	535 m	
810 sch						
780 schw		649			569	
753 sschw						
665 sch						
645 st						
640 st						
602 st	522 m	523	478 m	480		
563 m	500 schw		468 sch		445 schw	
500 st						
494 sch						
444 schw						
439 schw						
421 schw	408 m **	400		383		
		369				
		347 **				
		324				
		296				
		269				
		254 **				
		209				
		165				
		116 **				
					116	
					98	

* Intensitäten: sschw = sehr schwach, schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter.

** Nur im Spektrum der Tetrachlorkohlenstofflösung zu beobachten.

Tab. 1. Schwingungsspektren der Pentaerythrittetrahalogenide $C(CH_2X)_4$ (Wellenzahl der Infrarotbanden und Streulinien in cm^{-1}).

Ergebnisse

Spektren

Die IR-Spektren der festen Substanzen weisen gegenüber denen ihrer Lösungen im allgemeinen nur bei einzelnen Banden geringfügige Lageveränderungen auf. Bemerkenswert ist, daß im Spektrum des gelösten Pentaerythritetrachlorids zusätzlich eine Bande bei 1256 cm^{-1} auftritt und umgekehrt das Spektrum der festen Substanz eine Bande bei 791 cm^{-1} zeigt, die in dem der Lösung nicht vorhanden ist. Auch die im Spektrum des gelösten Tetrafluorids bei 586 cm^{-1} aufgefundene Bande hat keine vergleichbare im Spektrum der festen Substanz. Auf Grund der Intensitätsverhältnisse kann dieses Verhalten nicht auf das Vorhandensein von Rotationsisomeren zurückgeführt werden. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die Ursache hierfür von spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen herrührt.

Eine grobe Zuordnung der Banden und Linien kann durch Vergleich mit den Schwingungsspektren ähnlich gebauter Molekülen erfolgen. So lassen sich die Absorptionen zwischen 3000 und 2800 cm^{-1} zwangsläufig als CH-Valenzschwingungen und diejenigen zwischen 1500 und 1400 cm^{-1} als CH_2 -Deformationsschwingungen identifizieren. Weitere CH_2 -Deformationsbewegungen sind durch Absorption im Bereich von 1400 bis 800 cm^{-1} gekennzeichnet. Hier jedoch treten im allgemeinen auch C-C-Valenzschwingungen auf, so daß eine eindeutige Zuordnung durch bloßen Spektrenvergleich verschiedener Verbindungen nicht möglich ist.

Durch ihre große Frequenzabhängigkeit von der Art der Halogen-Atome geben sich die starken Absorptionsbanden zwischen ca. 700 cm^{-1} beim Chlorerivat und 550 cm^{-1} beim Jodderivat als C-Hal-Valenzschwingungen zu erkennen. Schwieriger ist die Zuordnung der C-F-Schwingung, denn in dem fraglichen Bereich befinden sich zwei starke Banden bei 1190 und 1030 cm^{-1} . Wegen ihrer etwas größeren Intensität gebürtigt der letzteren der Vorrang. Die Bande bei 1190 cm^{-1} wird möglicherweise durch FERMI-Resonanz zwischen der C-F-Valenzschwingung und der CH_2 -Rocking-Schwingung hervorgerufen.

Symmetriebetrachtungen

Von den möglichen Rotationsisomeren ist offensichtlich die Existenz nur zweier Formen wahrscheinlich, da es bei ihnen zu keiner merklichen Behinderung der Halogen-Atome kommt. Auf Grund ihrer Symmetrieeigenschaften zählen sie zu den Punktgruppen D_{2d} bzw. S_4 . Aus Elektronenbeugungsmessungen von DE LASZLO⁷ muß geschlossen werden, daß das höher symmetrische Isomere (Punktgruppe D_{2d}) das stabilere ist. Dipolmessungen sprechen ebenfalls dafür⁸. Die Halogenatome sind annähernd in einer Ebene angeordnet. Senkrecht dazu stehen zwei sich in einer 4-zähligen Drehspiegelachse schneidende Symmetrieebenen. Weiterhin liegen in der Ebene der Halogen-Atome zwei 2-zählige Symmetrieachsen, die sich ebenso wie die anderen Symmetrieelemente in dem zentralen C-Atom schneiden und senkrecht aufeinander stehen. Das Dipolmoment des Tetrafluorids liegt merklich höher als das der anderen Halogenide; es ist daher nicht auszuschließen, daß hier mehrere Rotationsisomere existieren können. Wahrscheinlich wird das höchstsymmetrische Isomere also das der Punktgruppe D_{2d} auch hier vorherrschen.

Die Punktgruppe D_{2d} umfaßt 5 Schwingungsrasen, und zwar die nicht degenerierten Rassen A_1 , A_2 , B_1 und B_2 sowie die zweifach degenerierte Rasse E. Die 45 Normalschwingungen verteilen sich auf die einzelnen Rassen wie in Tab. 2 wiedergegeben. Gemäß der Auswahlregeln sind die zu den Rassen A_1 , A_2 und B_1 gehörenden Schwingungen infrarotaktiv, während in den RAMAN-Spektren nur die der Rasse A_2 verboten sind.

Schwingungs- rasse	Aktivität		Zahl der Schwingungen
	IR	RAMAN	
A_1	ia	p	7
A_2	ia	v	4
B_1	ia	p^*	5
B_2	a	dp	7
E	a	dp	22

* teilpolarisiert.

Tab. 2. Verteilung der Schwingungen der Pentaerythritetrachloride auf die einzelnen Rassen der Punktgruppe D_{2d} .

Normalkoordinatenbehandlung

Die Normalkoordinatenbehandlung erfolgte auf der Grundlage der GF-Matrix-Methode von WIL-

⁷ H. DE LASZLO, C. R. Acad. Sci. Paris **198**, 2535 [1934].

⁸ H. B. THOMPSON u. C. C. SWEENEY, J. Phys. Chem. **64**, 221 [1960]. — C. T. MORTIMER, H. SPEEDING u. H. D. SPRINGALE, J. Chem. Soc. London **1957**, 188; s. auch Lit. 1.

SON^{9, 10}. Wird in der Potenzreihe zur Darstellung der potentiellen Energie auf die Glieder dritten und höheren Grades verzichtet, lassen sich die Molekül schwingungen bei Verwendung innerer Koordinaten durch die Säkulargleichung

$$|G F - \lambda E| = 0$$

darstellen. Die G -Matrix enthält die Koeffizienten der kinetischen Energie, die F -Matrix die Koeffizienten der potentiellen Energie. E stellt eine Einheitsmatrix dar und ist proportional den Frequenzquadraten der Normalschwingungen der Molekel. Mit Hilfe der aus Abb. 3 ersichtlichen inneren Koordinaten wurden die für die Faktorisierung der

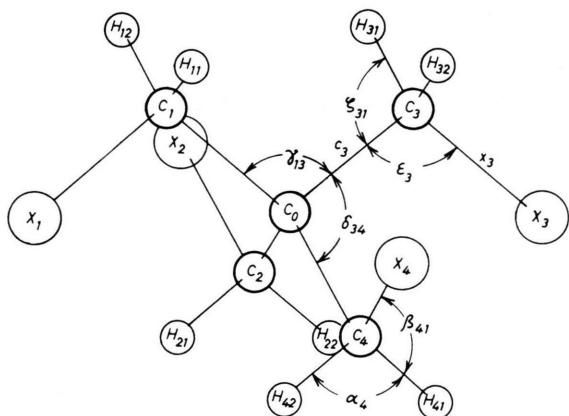


Abb. 3. Bezeichnung der Atome und inneren Koordinaten der Pentaerythrittetrahalogenide.

G- und *F*-Matrix benötigten Symmetriekoordinaten gewonnen. Sie sind für die einzelnen Schwingungs- rassen in Tab. 3 wiedergegeben.

Auf die Wiedergabe der Symmetriekoordinaten der Rasse A₂ ist verzichtet worden, da die entsprechenden Schwingungen weder infrarot- noch RAMAN-aktiv sind. Um den rechnerischen Aufwand zu reduzieren, wurden die Torsionskoordinaten ebenfalls weggelassen. Die entsprechenden Schwingungen besitzen im allgemeinen Wellenzahlen zwischen 150 und 10 cm⁻¹.

Die Elemente der G -Matrix wurden unter Verwendung der von DECIUS¹¹ aufgestellten Tabellen

Rasse A₁:
$S_c = (1/2) (c_1 + c_2 + c_3 + c_4)$
$S_x = (1/2) (x_1 + x_2 + x_3 + x_4)$
$S_h = (1/2 \sqrt{2}) (h_{11} + h_{12} + h_{21} + h_{22} + h_{31} + h_{32} + h_{41} + h_{42})$
$S_\alpha = (1/2) (\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4)$
$S_\beta = (1/2 \sqrt{2}) (\beta_{11} + \beta_{12} + \beta_{21} + \beta_{22} + \beta_{31} + \beta_{32} + \beta_{41} + \beta_{42})$
$S_\gamma = (1/\sqrt{2}) (\gamma_{13} + \gamma_{24})$
$S_\delta = (1/2) (\delta_{12} + \delta_{14} + \delta_{23} + \delta_{34})$
$S_\varepsilon = 1/2 (\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 + \varepsilon_4)$
$S_\zeta = (1/2 \sqrt{2}) (\zeta_{11} + \zeta_{12} + \zeta_{21} + \zeta_{22} + \zeta_{31} + \zeta_{32} + \zeta_{41} + \zeta_{42})$
Rasse B₁:
$S_h = (1/2 \sqrt{2}) (h_{11} - h_{12} - h_{21} + h_{22} + h_{31} - h_{32} - h_{41} + h_{42})$
$S_\beta = (1/2 \sqrt{2}) (\beta_{11} - \beta_{12} - \beta_{21} + \beta_{22} + \beta_{31} - \beta_{32} - \beta_{41} + \beta_{42})$
$S_\delta = (1/2) (\delta_{12} - \delta_{14} - \delta_{23} + \delta_{34})$
$S_\zeta = (1/2 \sqrt{2}) (\zeta_{11} - \zeta_{12} - \zeta_{21} + \zeta_{22} + \zeta_{31} - \zeta_{32} - \zeta_{41} + \zeta_{42})$
Rasse B₂:
$S_c = (1/2) (c_1 - c_2 + c_3 - c_4)$
$S_x = (1/2) (x_1 - x_2 + x_3 - x_4)$
$S_h = (1/2 \sqrt{2}) (h_{11} + h_{12} - h_{21} - h_{22} + h_{31} + h_{32} - h_{41} - h_{42})$
$S_\alpha = (1/2) (\alpha_1 - \alpha_2 + \alpha_3 - \alpha_4)$
$S_\beta = (1/2 \sqrt{2}) (\beta_{11} + \beta_{12} - \beta_{21} - \beta_{22} + \beta_{31} + \beta_{32} - \beta_{41} - \beta_{42})$
$S_\gamma = (1/\sqrt{2}) (\gamma_{13} - \gamma_{24})$
$S_\varepsilon = (1/2) (\varepsilon_1 - \varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_4)$
$S_\zeta = (1/2 \sqrt{2}) (\zeta_{11} + \zeta_{12} - \zeta_{21} - \zeta_{22} + \zeta_{31} + \zeta_{32} - \zeta_{41} - \zeta_{42})$
Rasse E:
$S_c = (1/\sqrt{2}) (c_1 - c_3)$
$S_x = (1/\sqrt{2}) (x_1 - x_3)$
$S_{h'} = (1/2) (h_{11} + h_{12} - h_{31} - h_{32})$
$S_{h''} = (1/2) (h_{21} - h_{22} - h_{41} + h_{42})$
$S_\alpha = (1/\sqrt{2}) (\alpha_1 - \alpha_3)$
$S_{\beta'} = (1/2) (\beta_{11} + \beta_{12} - \beta_{31} - \beta_{32})$
$S_{\beta''} = (1/2) (\beta_{21} - \beta_{22} - \beta_{41} + \beta_{42})$
$S_\delta = (1/2) (\delta_{12} + \delta_{14} - \delta_{23} - \delta_{34})$
$S_\varepsilon = (1/\sqrt{2}) (\varepsilon_1 - \varepsilon_3)$
$S_{\zeta'} = (1/2) (\zeta_{11} + \zeta_{12} - \zeta_{31} - \zeta_{32})$
$S_{\zeta''} = (1/2) (\zeta_{21} - \zeta_{22} - \zeta_{41} + \zeta_{42})$

Tab. 3. Symmetriekoordinaten.

ermittelt und mit Hilfe der Symmetriekoordinaten in die entsprechenden Matrixelemente für die einzelnen Schwingungsrassen umgeformt. Sämtliche Bindungswinkel sind als Tetraederwinkel betrachtet worden. Als Atomabstände dienten die in Tab. 4 aufgeführten Werte.

⁹ E. B. WILSON, J. Chem. Phys. 7, 1047 [1939]; 9, 76 [1941].

¹⁰ E. B. WILSON, J. C. DECUS u. P. C. CROSS, Molecular Vibrations, McGraw-Hill Publishing Co., London 1955.

¹¹ J. C. DECIUS, J. Chem. Phys. **16**, 1025 [1948].

Bindung	Å	Lit.
C—C	1,55	12
C—H	1,10	13
C—F	1,36	14
C—Cl	1,78	14, 15
C—Br	1,94	14
C—J	2,10	14

Tab. 4. Atomabstände.

Auf der Grundlage eines modifizierten Valenzkraftfeldes ergab sich die potentielle Energie zu:

$$\begin{aligned} 2E_{\text{pot}} = & \sum_i F_c c_i^2 + 2 \sum_{i,k} f_c c_i c_k + \sum_i F_h h_i^2 + \sum_i F_x x_i^2 + \sum_i F_a \alpha_i^2 + \sum_i F_\beta \beta_i^2 \\ & + 2 \sum_{i,k} f_\beta \beta_i \beta_k + \sum_i F_\gamma \gamma_i^2 + 2 \sum_{i,k} f_\gamma \gamma_i \gamma_k + 2 \sum_{i,k} f_\delta \gamma_i \delta_k \\ & + \sum_i F_\delta \delta_i^2 + 2 \sum_{i,k} f_\delta \delta_i \delta_k + 2 \sum_{i,k} f_\epsilon' \delta_i \delta_k + \sum_i F_\epsilon \epsilon_i^2 + \sum_i F_\zeta \zeta_i^2. \end{aligned}$$

Hierin bedeuten F die Kraftkonstanten der Valenz- bzw. Deformationsbewegungen und f die Kraftkonstanten der Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Valenz- bzw. Deformationsbewegungen. Wechselwirkungskonstanten zwischen inneren Koordinaten, die nicht zum gleichen Typ gehören, blieben unberücksichtigt. Darüberhinaus wurden die Wechselwirkungskonstanten f_h , f_x , f_a , f_ϵ und f_ζ gleich Null gesetzt. Wegen ihrer Gleichartigkeit kann weiter festgelegt werden, daß $F_\gamma = F_\delta$ und $f_\delta = f_\delta' = f_\gamma = f_\gamma'$ ist.

Aus den Kraftkonstanten wurden die Elemente der F -Matrix gebildet und mit Hilfe der Symmetriekoordinaten transformiert. Die Entfernung der Redundanzen aus den so erhaltenen Matrizen der Schwingungsrassen A_1 , B_2 und E erfolgte nach dem Verfahren von WILSON, DECIUS und CROSS¹⁰. Als Redundanzkoordinaten wurden S_δ und S_ζ gewählt. Zur numerischen Berechnung der F -Matrizen dienten Kraftkonstanten, die auf der Basis eines Valenzkraftfeldes vergleichbarer Moleküle bereits vorliegen. Für die Kraftkonstanten F_c und F_h liegen in der Literatur gut übereinstimmende Zahlenangaben vor. Die Konstante F_γ wird für Tetramethylmethan von SIEBERT¹³ mit 1,21 mdyn Å/rad² angegeben; nach

SCHACHTSCHNEIDER und SNYDER¹⁶ liegt ihr Wert zwischen 0,944 und 1,084 mdyn Å/rad². In den gleichen Bereich fallen die Werte, die GRAMBERG¹⁷ für Polypropylen und SIMPSON und SUTHERLAND¹⁸ für andere Kohlenwasserstoffe fanden. Letztere weisen jedoch darauf hin, daß ihre Kraftkonstante für Tetramethylmethan mit 1,07 mdyn Å/rad² etwas zu hoch ist. Es muß angenommen werden, daß der Übergang zu den Halogenderivaten eine Erniedrigung von F_γ mit sich bringt. Deshalb wurde für die Pentaerythritetra-

halogenide der Wert 0,95 mdyn Å/rad² verwendet. Die restlichen Kraftkonstanten wurden variiert, bis die errechneten Schwingungsfrequenzen mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang standen. Der als geeignet gefundene Satz von Kraftkonstanten ist in Tab. 5 zusammengestellt. (Dimensionen: Kraftkonstanten der Valenzschwingungen mdyn/Å, der Deformationsschwingungen mdyn Å/rad² und der Wechselwirkungen zwischen Valenz- und Deformationsbewegungen mdyn/rad).

	$C(CH_2X)_4$	$X = F$	$X = Cl$	$X = Br$	$X = J$
F_c	4,22				
f_c	0,20				
F_h	4,80				
F_x		5,85			
F_α	0,40				
F_β		0,74	0,58	0,58	0,58
f_β		0,04	0,02	0,00	0,00
F_γ	0,95				
f_γ	0,09				
F_δ		0,47	0,29	0,26	0,26
F_ϵ'	0,20				
F_ζ					

Tab. 5. Kraftkonstanten.

Zur Lösung der Säkulardeterminanten für die verschiedenen Rassen wurden die charakteristischen

¹² H. DE LASZLO, C. R. Acad. Sci. Paris **198**, 2535 [1934]. — O. HASSEL u. L. C. STRÖMME, Z. Phys. Chem. B **38**, 349 [1937]. — K. SHIMIZU u. H. MUROTA, Bull. Chem. Soc. **30**, 487 [1957]. — L. PAULING u. L. O. BROCKWAY, J. Am. Chem. Soc. **59**, 1224 [1937]. — J. M. HASTINGS u. S. M. BAUER, J. Chem. Phys. **18**, 13 [1950].

¹³ H. SIEBERT, Z. Anorg. Allg. Chem. **268**, 177 [1952].

¹⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1951, Bd. 1, Teil 2, S. 11.

¹⁵ S. I. MILLER, L. C. AAMODT, G. DOUSMANIS, C. H. TOWNES u. J. KRAITCHMAN, J. Chem. Phys. **20**, 1113 [1952]. — B. P. DAILEY, J. M. MAYS u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. (2) **76**, 137 [1949].

¹⁶ J. H. SCHACHTSCHNEIDER u. R. G. SNYDER, Spectrochim. Acta **19**, 117 [1963].

¹⁷ G. GRAMBERG, Kolloid-Z. **175**, 119 [1961].

¹⁸ D. M. SIMPSON u. G. B. B. M. SUTHERLAND, J. Chem. Phys. **15**, 153 [1947].

Rasse	Nr.	ber. cm ⁻¹	beob. cm ⁻¹	Zuordnung	Rasse	Nr.	ber. cm ⁻¹	beob. cm ⁻¹	Zuordnung
<i>Pentaerythrittetrafluorid</i>									
B ₂	$\tilde{\nu}_{17}$	2931	2917	C—H st	B ₁	$\tilde{\nu}_{12}$	3003		C—H st
	$\tilde{\nu}_{18}$	1588	1470	CH ₂ d		$\tilde{\nu}_{13}$	974		H—C—Br d
	$\tilde{\nu}_{19}$	872	1395	CH ₂ w (+ C—C st)		$\tilde{\nu}_{14}$	553		C—C—H d
	$\tilde{\nu}_{20}$	1328	1262	C—C st (+ CH ₂ w)		$\tilde{\nu}_{15}$	282		C—C—C d
	$\tilde{\nu}_{21}$	1119	1030	C—F st	B ₂	$\tilde{\nu}_{17}$	2928	2958	C—H st
	$\tilde{\nu}_{22}$	302	—	C—C—C d		$\tilde{\nu}_{18}$	1458	1415	CH ₂ d
	$\tilde{\nu}_{23}$	186	—	C—C—F d		$\tilde{\nu}_{19}$	868	1283	CH ₂ w (+ C—C st)
E	$\tilde{\nu}_{24}$	3003	2982	C—H st		$\tilde{\nu}_{20}$	1284	1176	C—C st (+ CH ₂ w)
	$\tilde{\nu}_{25}$	2930	2862	C—H st		$\tilde{\nu}_{21}$	669	611	C—Br st
	$\tilde{\nu}_{26}$	1593	1488	CH ₂ d		$\tilde{\nu}_{22}$	217		C—C—C d
	$\tilde{\nu}_{27}$	1037	1395	CH ₂ t (+ C—C st)		$\tilde{\nu}_{23}$	64		C—C—Br d
	$\tilde{\nu}_{28}$	1301	1282	C—C st (+ CH ₂ t)	E	$\tilde{\nu}_{24}$	3002	3010	C—H st
	$\tilde{\nu}_{29}$	1104	1030	C—F st		$\tilde{\nu}_{25}$	2927	2934	C—H st
	$\tilde{\nu}_{30}$	914	926	CH ₂ r		$\tilde{\nu}_{26}$	1457	1423	CH ₂ d
	$\tilde{\nu}_{31}$	556	643	C—C—H d		$\tilde{\nu}_{27}$	973	1272	CH ₂ t (+ C—C st)
	$\tilde{\nu}_{32}$	410	496	C—C—C d		$\tilde{\nu}_{28}$	1278	1198	C—C st (+ CH ₂ t)
	$\tilde{\nu}_{33}$	182	—	C—C—F d		$\tilde{\nu}_{29}$	840	840	CH ₂ r
<i>Pentaerythrittetrachlorid</i>									
A ₁	$\tilde{\nu}_1$	2929	—	C—H st		$\tilde{\nu}_{30}$	632	600	C—Br st
	$\tilde{\nu}_2$	1477	1432	CH ₂ d		$\tilde{\nu}_{31}$	507	478	C—C—H d
	$\tilde{\nu}_3$	982	—	C—C st		$\tilde{\nu}_{32}$	376		C—C—C d
	$\tilde{\nu}_4$	750	747	CH ₂ w		$\tilde{\nu}_{33}$	86		C—C—Br d
	$\tilde{\nu}_5$	738	747	C—Cl st					
	$\tilde{\nu}_6$	196	—	C—C—C d					
	$\tilde{\nu}_7$	64	—	C—C—Cl d					
B ₁	$\tilde{\nu}_{12}$	3003	—	C—H st					
	$\tilde{\nu}_{13}$	966	—	H—C—Cl d					
	$\tilde{\nu}_{14}$	555	—	C—C—H d					
	$\tilde{\nu}_{15}$	280	—	C—C—C d					
B ₂	$\tilde{\nu}_{17}$	2928	2854	C—H st	B ₁	$\tilde{\nu}_{12}$	3003	—	C—H st
	$\tilde{\nu}_{18}$	1469	1426	CH ₂ d		$\tilde{\nu}_{13}$	970	—	H—C—J d
	$\tilde{\nu}_{19}$	890	1319	CH ₂ w (+ C—C st)		$\tilde{\nu}_{14}$	551	—	C—C—H d
	$\tilde{\nu}_{20}$	1291	1197	C—C st (+ CH ₂ w)		$\tilde{\nu}_{15}$	284	—	C—C—C d
	$\tilde{\nu}_{21}$	728	711	C—Cl st	B ₂	$\tilde{\nu}_{17}$	2928	2936	C—H st
	$\tilde{\nu}_{22}$	255	—	C—C—C d		$\tilde{\nu}_{18}$	1455	1403	CH ₂ d
	$\tilde{\nu}_{23}$	98	—	C—C—Cl d		$\tilde{\nu}_{19}$	860	1246	CH ₂ w (+ C—C st)
E	$\tilde{\nu}_{24}$	3002	2963	C—H st		$\tilde{\nu}_{20}$	1281	1144	C—C st (+ CH ₂ w)
	$\tilde{\nu}_{25}$	2928	2847	C—H st		$\tilde{\nu}_{21}$	635	554	C—J st
	$\tilde{\nu}_{26}$	1470	1440	CH ₂ d		$\tilde{\nu}_{22}$	200		C—C—C d
	$\tilde{\nu}_{27}$	966	1301	CH ₂ t (+ C—C st)		$\tilde{\nu}_{23}$	49		C—C—J d
	$\tilde{\nu}_{28}$	1281	1230	C—C st (+ CH ₂ t)	E	$\tilde{\nu}_{24}$	3001	2990	C—H st
	$\tilde{\nu}_{29}$	846	861	CH ₂ r		$\tilde{\nu}_{25}$	2927	2936	C—H st
	$\tilde{\nu}_{30}$	714	696	C—Cl st		$\tilde{\nu}_{26}$	1454	1410	CH ₂ d
	$\tilde{\nu}_{31}$	524	522	C—C—H d		$\tilde{\nu}_{27}$	968	1230	CH ₂ t (+ C—C st)
	$\tilde{\nu}_{32}$	380	—	C—C—C d		$\tilde{\nu}_{28}$	1276	1164	C—C st (+ CH ₂ t)
	$\tilde{\nu}_{33}$	114	—	C—C—Cl d		$\tilde{\nu}_{29}$	841	810	CH ₂ r
<i>Pentaerythrittetrabromid</i>									
A ₁	$\tilde{\nu}_1$	2928	—	C—H st		$\tilde{\nu}_{30}$	563	535	C—J st
	$\tilde{\nu}_2$	1464	1406	CH ₂ d		$\tilde{\nu}_{31}$	537	445	C—C—H d
	$\tilde{\nu}_3$	964	—	C—C st		$\tilde{\nu}_{32}$	347		C—C—C d
	$\tilde{\nu}_4$	742	—	CH ₂ w		$\tilde{\nu}_{33}$	100		C—C—J d
	$\tilde{\nu}_5$	680	692	C—Br st					
	$\tilde{\nu}_6$	133	—	C—C—C d					
	$\tilde{\nu}_7$	41	—	C—C—Br d					

Abkürzungen: st = Valenzschwingung (stretching), d = Spreiz-Schwingung (deformation), w = Nick-Schwingung (wagging), r = Schaukel-Schwingung (rocking), t = Torsions-Schwingung (twisting).

Tab. 6. Normalschwingungen der Pentaerythrittetrahalogene in cm⁻¹.

Gleichungen¹⁹ gebildet und nach dem Verfahren von BAIRSTOW²⁰ ausgewertet. Die erhaltenen Eigenwerte λ_i sind direkte Funktionen der Schwingungsfrequenzen

$$\lambda_i = 4 \pi^2 \nu^2.$$

Für die Durchführung der Rechenoperationen stand der Digitalrechner ZRA 1 der Firma Carl Zeiss, Jena, zur Verfügung *. In der Tab. 6 sind die berechneten Wellenzahlen den beobachteten gegenübergestellt. Auf die Berechnung der Schwingungsfrequenzen für das Pentaerythrittafluorid in den Rassen A₁ und B₁ wurde verzichtet, da für diese Verbindung keine RAMAN-Spektren aufgenommen worden sind und daher keine Vergleichsmöglichkeit mit beobachteten Schwingungsfrequenzen bestand.

Diskussion der Ergebnisse

Die Zuordnung der berechneten Frequenzen zu den einzelnen Schwingungen ergibt sich zum größten Teil auf Grund allgemeiner spektroskopischer Erkenntnisse. Schwierigkeiten bereitet jedoch die Identifizierung der C-C-Valenzschwingungen. Aus diesem Grunde wurde eine Vergleichsrechnung für die Rasse B₂ des Pentaerythrittetrachlorids mit einem für F_c auf 4,00 mdyn/Å erniedrigten Zahlenwert durchgeführt; alle übrigen Kraftkonstanten blieben unverändert. Das Ergebnis vermittelt Tab. 7. Wegen der relativ großen Veränderung des Wertes für $\tilde{\nu}_{20}$ ist dieser der Koordinate c zuzuordnen. In der Rasse E kann $\tilde{\nu}_{28}$ als C-C-Valenzschwingung angesehen werden.

Nr.	$F_c = 4,22 \text{ cm}^{-1}$	$F_c = 4,00 \text{ cm}^{-1}$
$\tilde{\nu}_{17}$	2928	2928
$\tilde{\nu}_{18}$	1469	1469
$\tilde{\nu}_{19}$	890	889
$\tilde{\nu}_{20}$	1291	1265
$\tilde{\nu}_{21}$	728	727
$\tilde{\nu}_{22}$	255	254
$\tilde{\nu}_{23}$	98	97

Tab. 7. Einfluß der Kraftkonstanten F_c auf die Schwingungen der Rasse B₂ des Pentaerythrittetrachlorids.

Da die beobachteten RAMAN-aktiven Schwingungsfrequenzen unvollständig sind, gelingt ihre Zuordnung zu den berechneten Frequenzwerten nur in wenigen Fällen. Für die infrarotaktiven Normal-

schwingungen kann dagegen eine vollständige Zuordnung gegeben werden. Für die CH₂-Deformationsschwingungen $\tilde{\nu}_{18}$ und $\tilde{\nu}_{26}$ sowie für die C-C-Valenzschwingungen $\tilde{\nu}_{20}$ und $\tilde{\nu}_{28}$ und die CH₂-Nick- und Torsionsschwingungen $\tilde{\nu}_{19}$ und $\tilde{\nu}_{27}$ bestehen allerdings z. Tl. erhebliche Diskrepanzen zwischen den berechneten und den beobachteten Frequenzwerten.

Die Berechnungen ergaben für jedes Halogenderivat zwei relativ eng beieinander liegende Frequenzwerte für die CH₂-Deformationsschwingungen. Beim Pentaerythrittetrafluorid und -tetrachlorid gehört der niedrigere Wert $\tilde{\nu}_{18}$ zur Rasse B₂ und der höhere $\tilde{\nu}_{26}$ zur Rasse E, während bei den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen. Aus den Infrarotspektren ergibt sich kein Anhaltspunkt für eine solche Überschneidung.

Es kann angenommen werden, daß die Frequenzen der CH₂-Deformationsschwingungen durch die Masse der Halogenatome in beiden Rassen gleichartig beeinflußt werden. Wird daher in einem Diagramm $\tilde{\nu}_{18}$ gegen $\tilde{\nu}_{26}$ aufgetragen, so ist eine lineare Abhängigkeit zu erwarten. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, trifft dies nur dann zu, wenn die hohen und die

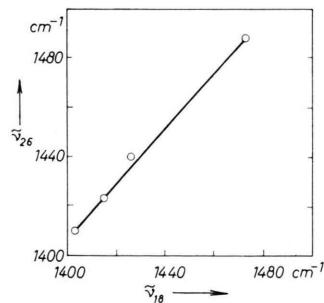


Abb. 4. Korrelation zwischen $\tilde{\nu}_{18}$ und $\tilde{\nu}_{26}$.

niedrigen Deformationsfrequenzen jeweils der gleichen Rasse zugeschrieben werden. Die Überschneidung der errechneten Frequenzwerte muß also auf Unzulänglichkeiten der verwendeten Potentialfunktion zurückgeführt werden. Die Differenzen der beobachteten Banden werden jedoch beim Übergang vom Fluor- zum Jodderivat ständig kleiner und stehen damit in Analogie zu den entsprechenden Veränderungen der berechneten Werte. Demzufolge muß die höhere Frequenz der Rasse E und die niedrigere der Rasse B₂ zugeschrieben werden.

* E. F. BECKENBACH, Modern Mathematics for the Engineer, McGraw-Hill Publishing Co., London 1956.

²⁰ L. BAIRSTOW, Report and Memoranda Nr. 154 of Advisory Comitee for Aeronautics [1914].

* Hierfür danken wir Herrn Dipl.-Math. SCHATZ, Leuna.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden zwischen 1400 und 800 cm^{-1} stößt auf erhebliche Schwierigkeiten, da sich zwischen dem experimentellen Befund und den berechneten Werten eine beträchtliche Discrepanz ergibt. Am einfachsten ist die Identifizierung der CH_2 -Schaukel-Schwingung, die auf Grund der allgemeinen spektroskopischen Erfahrungen zwischen 1000 und 750 cm^{-1} zu erwarten ist. Durch ihre Symmetrieeigenschaften gehört sie zur Rasse E und läßt sich daher unschwer dem $\tilde{\nu}_{2g}$ -Wert zuordnen.

Außer der CH_2 -Schaukel-Schwingung können zwischen 1400 und 800 cm^{-1} eine CH_2 -Nick-Schwingung, eine CH_2 -Torsions-Schwingung und zwei C-C-Valenzschwingungen auftreten. Ihre Zuordnung ist nur durch einen Vergleich mit ähnlichen Verbindungen möglich.

Für viele Alkylhalogenide scheint die C-C-Schwingungsbande recht lagekonstant zu sein. Nach SHEPPARD²¹ verschiebt sie sich beim Übergang von Äthyljodid zum Äthylchlorid nur um 13 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen. Bei einem Vergleich der Spektren der vier Pentaerythrittetrahalogenide ist jedoch festzustellen, daß alle Absorptionsbanden in dem genannten Bereich durch die jeweilige Halogen-substitution eine annähernd gleiche Frequenzverschiebung erfahren. Andererseits werden Deformationsschwingungen der Methylgruppen mit zunehmender Polarität der Substituenten intensiviert²², während Valenzschwingungen unbeeinflußt bleiben. Eine solche Intensitätszunahme ist in den Spektren der Pentaerythrittetrahalogenide nur für die höherfrequenten Banden zwischen 1400 und 1100 cm^{-1} in geringem Maße zu beobachten, während die übrigen ein entgegengesetztes Verhalten erkennen lassen. Eine eindeutige Identifizierung ist daher auch durch die Intensitätsverhältnisse nicht möglich.

Die angestellten Betrachtungen führen zusammen mit den starken Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten Frequenzwerten zu dem Schluß, daß die Banden zwischen 1400 und 1100 cm^{-1} nicht als charakteristisch für eine bestimmte Schwingungsart angesehen werden können; offensichtlich sind sie stark miteinander gekoppelt. Aus dem Intensitätsverhältnis wäre allenfalls zu schließen, daß die C-C-Valenzschwingungen größeren Anteil am Zustandekommen der beiden niedrigeren Frequenzen besitzen. Die getroffenen Zuordnungen sind in der letzten Spalte der Tab. 3 aufgeführt. Beobachtete Schwingungsfrequenzen, die in dieser Tabelle nicht enthalten sind, müssen als Ober- und Kombinationsschwingungen gedeutet werden.

Abb. 5 zeigt die IR-Spektren der Pentaerythrittetrahalogenide als Liniendiagramme. Die offensichtliche Regelmäßigkeit der Frequenzverschiebungen legt den Gedanken nahe, eine Beziehung zu bestimmten Eigenschaften der Substituenten herzustellen. Eine in vielen Fällen bewährte Methode besteht darin, die Frequenzwerte gegen die Elektronegativitäten der benachbarten polaren Gruppen aufzutragen. In den Abb. 6 – 8 sind die Nick-, Torsions- und Schaukel-Schwingungen der CH_2 -Gruppen sowie die C-C-Valenzschwingungen in Abhängigkeit von den PAULINGSchen Elektronegativitäten²³ dargestellt. Es resultieren nahezu lineare Beziehungen; allerdings zeigt das Tetrachlorid stets zu hohe Werte.

Ein anderer Weg wurde von WILMSHURST²⁴ vorgeschlagen. Da die Quadrate der Schwingungsfrequenzen in Verbindung mit dem Faktor $4\pi^2$ den Charakter einer Kraftkonstanten besitzen, ist eine lineare Beziehung zu den Elektronegativitäten zu erwarten. Ein derartiges Verhalten konnte im vorliegenden Falle bestätigt werden (Abb. 9 u. 10).

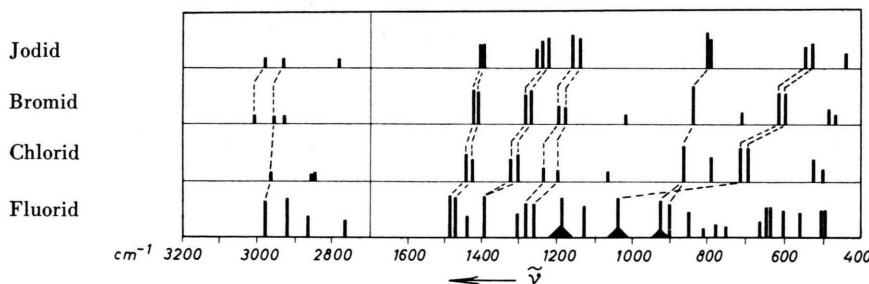


Abb. 5. Einfluß der Halogenatome auf die Infrarotsorption der Pentaerythrittetrahalogenide.

²¹ N. SHEPPARD, J. Chem. Phys. **17**, 79 [1949].

²² N. SHEPPARD u. D. M. SIMPSON, J. Chem. Phys. **23**, 582 [1955].

²³ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaka 1939.

²⁴ J. K. WILMSHURST, J. Chem. Phys. **26**, 426 [1957].

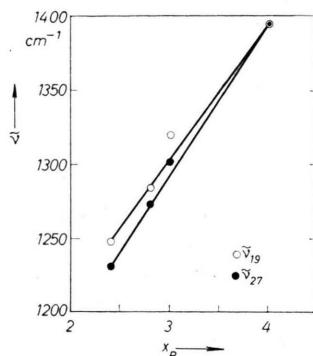


Abb. 6. Korrelation zwischen $\tilde{\nu}_{19}$ bzw. $\tilde{\nu}_{27}$ und den PAULINGSchen Elektronegativitäten x_P der Halogenatome.

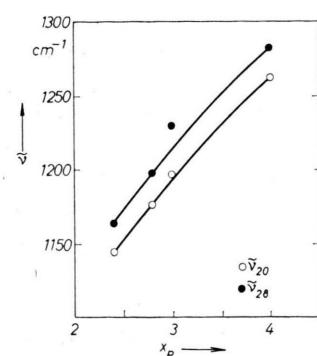


Abb. 7. Korrelation zwischen $\tilde{\nu}_{20}$ bzw. $\tilde{\nu}_{28}$ und den PAULINGSchen Elektronegativitäten x_P der Halogenatome.

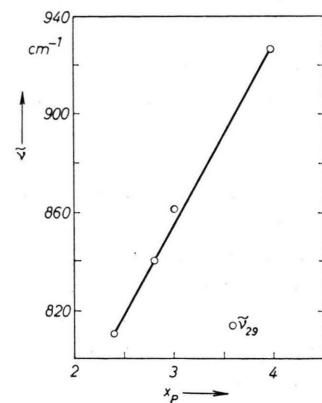


Abb. 8. Korrelation zwischen $\tilde{\nu}_{29}$ und den PAULINGSchen Elektronegativitäten x_P der Halogenatome.

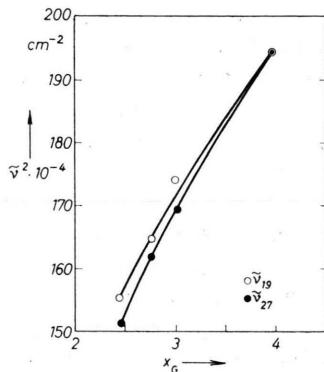


Abb. 9. Korrelation zwischen $\tilde{\nu}_{19}^2$ bzw. $\tilde{\nu}_{27}^2$ und den GORDYSchen Elektronegativitäten x_G der Halogenatome.

Die GORDYSchen²⁵ und die HUGGINSchen²⁶ Elektronegativitäten erwiesen sich jedoch als geeigneter.

Aus der Abhängigkeit der Schwingungsfrequenzen von den Elektronegativitäten der Halogenatome kann gefolgert werden, daß die Bindungsverhältnisse in den Pentaerythrittetrahalogeniden mit denen in einfachen Alkylhalogeniden vergleichbar sind. Eine gegenseitige Beeinflussung der Halogenatome, die

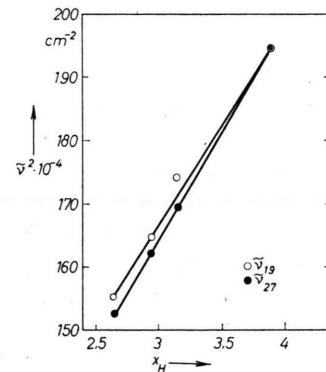


Abb. 10. Korrelation zwischen $\tilde{\nu}_{19}^2$ bzw. $\tilde{\nu}_{27}^2$ und den HUGGINSchen Elektronegativitäten x_H der Halogenatome.

wegen ihrer großen räumlichen Nähe in Betracht gezogen werden muß, spielt demzufolge keine wesentliche Rolle.

Die experimentellen Untersuchungen wurden in der Organischen Abteilung der Leuna-Werke durchgeführt. Für die Bereitstellung der Mittel danken wir der Werkleitung. Herrn Prof. STEGER von der Technischen Universität Dresden sei für die Aufnahmen der RAMAN-Spektren gedankt.

²⁵ W. GORDY, Phys. Rev. **69**, 604 [1957].

²⁶ M. L. HUGGINS, J. Am. Chem. Soc. **75**, 4123 [1953].