

Substanz	T °K	Anisotropiegrad r bei Beobachtungswellenlänge λ_B			Absorptionskoeffizienten in cm^{-1}			Konzentration g/cm^3 *
		446 $\text{m}\mu$	430 $\text{m}\mu$	414 $\text{m}\mu$	ϵ	ϵ_1 ($\lambda_{\text{Err}} = 365 \text{ m}\mu$)	ϵ_2	
TPB	293	0,338	0,332	—	2,10	1,862	0,238	10^{-5}
	263	0,298	0,298	—	2,35	1,957	0,393	
	80	0,297	0,280	—	2,20	1,762	0,438	
DPS	293	—	0,328	0,328	1,84	1,619	0,221	$7,1 \cdot 10^{-6}$
	263	—	0,305	0,286	1,86	1,565	0,295	
	80	—	0,275	0,285	1,90	1,506	0,394	
α -NPO	293	—	0,310	0,324	1,24	1,054	0,186	10^{-5}
	263	—	0,276	0,280	1,42	1,079	0,341	
	80	—	0,295	0,288	0,93	0,767	0,163	

* Die Konzentrationen sind wegen der Volumenkontraktion mit 1,36 zu multiplizieren

Tab 1.

gemessene GesamtabSORptionskoeffizient ϵ bei der Wellenlänge $\lambda = 365 \text{ m}\mu$ bei den verschiedenen Temperaturen konstant ist, dagegen ϵ_2 mit Erniedrigung der Temperatur deutlich wächst. Das bedeutet, daß die negativ polarisierte Bande B bei Erniedrigung der Temperatur intensiver wird, dagegen der Absorptionskoeffizient der positiv polarisierten Bande A sich kaum ändert. Zu ähnlichen Folgerungen kommt man auch für TPB in PMAM.

Schwingungsspektren von Derivaten des Pentaerythrīts

2. Mitteilung: Schwingungsspektren der Mono-, Di- und Trihalogenderivate des Pentaerythrīts

G. GEISELER und L. RATZ

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Leipzig

(Z. Naturforschg. 22 a, 1511—1516 [1967] ; eingegangen am 12. Juni 1967)

The vibration behaviour of the mono-, di- and trisubstituted pentaerythritol halides has been studied in the range between 4000 and 400 cm^{-1} . By comparison with the spectra of pentaerythritol and the pentaerythritol tetrahalides it was possible to assign a great deal of the normal vibrations.

In der vorangegangenen Mitteilung¹ wurde über das Schwingungsverhalten der Pentaerythrittetrahalogenide berichtet. Mit Hilfe einer Normalkoordinatenbehandlung gelang es, den größten Teil der Infrarotbanden und RAMAN-Linien zu deuten. Zum Unterschied von den hochsymmetrischen Tetrahalogeniden sind die Schwingungsspektren der partiell substituierten Pentaerythritthalogenverbindungen wesentlich komplizierter. Außerdem kommt hinzu, daß bei diesen Derivaten mehrere Rotationsisomere auftreten können, deren Struktur nicht zuletzt durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken bestimmt wird.

LUMBROSO und LAURANSAN² schlossen an Hand der Dipolmomente und der Infrarotabsorption im Bereich der CCl-Valenzschwingungen, daß sowohl das Dichlorid als auch das Trichlorid im wesentlichen als Gemisch zweier Rotationsisomere zu betrachten sind. Trotz dieser zusätzlich auftretenden Schwierigkeiten sollte durch die vorliegende Untersuchung die Übertragbarkeit der bei den Pentaerythrittetrahalogeniden gewonnenen spektroskopischen Erkenntnisse auf die partiell halogenierten Pentaerythritverbindungen geklärt und dadurch die Deutung ihrer Infrarotspektren versucht werden.

¹ G. GEISELER u. L. RATZ, Z. Naturforschg. 21 a, 1889 [1966].

² H. LUMBROSO u. D. LAURANSAN, Bull. Soc. Chim. France, Mém. 1959, 513.



Experimentelles

Darstellung der Substanzen

Pentaerythritmonochlorid: Um das Monochlorderivat möglichst frei von Nebenprodukten zu erhalten, wurde 3,3-Bis-(hydroxymethyl)-oxetan mit konzentrierter Salzsäure hydrolysiert³. Durch Umkristallisieren aus einer Mischung von 60 Vol-% Chloroform und 40 Vol-% Essigsäureäthylester sowie anschließende mehrfache Vakuumsublimation konnte ein reines Präparat gewonnen werden; Smp. 138,5 °C (korr.).

Pentaerythritdichlorid: Die Umsetzung von Pentaerythrit mit Thionylchlorid in Pyridin nach MOORADIAN und CLOKE⁴ ergab ein Gemisch aus den verschiedenen Chlorverbindungen; es konnte durch fraktionierte Destillation zerlegt werden. Die oberhalb 135 °C/15 Torr siedende Fraktion bestand zum größten Teil aus dem Dichlorderivat. Die Reinigung erfolgte durch wiederholtes Umkristallisieren aus Tetrachlormethan, Smp. 78,5 °C (korr.).

Pentaerythrittrichlorid: Bei der fraktionierten Destillation des Reaktionsgemisches aus Pentaerythrit und Thionylchlorid ging das Trichlorderivat konstant bei 135 °C/15 Torr über. Es wurde mehrfach aus Petroläther umkristallisiert, Smp. 65 °C (korr.).

Pentaerythritmonobromid: Pentaerythrit in Eisessig gelöst wurde mit 48-proz. Bromwasserstoffsäure 4 bis 5 Stunden unter Rückfluß erhitzt und darauf die entstandenen Essigsäureester nach Entfernung des Lösungsmittels durch Äthanolyse zerlegt^{3, 5, 6}. Die Reinigung des Monobromids erfolgte durch Umkristallisation aus einer Mischung von 60 Vol-% Chloroform und 40 Vol-% Essigsäureäthylester, Smp. 76 °C (korr.).

Pentaerythritdibromid: Die Darstellung erfolgte wie die des Monobromids jedoch hier mit 66-proz. Bromwasserstoffsäure^{6, 7}. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus Benzol bzw. Wasser konnte reines Dibromid erhalten werden; Smp. 62,5 °C (korr.).

Pentaerythrittribromid: Das Tribromid wurde durch Einleiten von Bromwasserstoff in eine siedende Lösung von Pentaerythrit in Eisessig hergestellt⁸. Die Aufarbeitung verlief ähnlich wie bei der Darstellung der anderen beiden Bromderivate. Nach Vakuumdestillation erfolgte mehrfaches Umkristallisieren aus Tetrachlormethan; Smp. 65 °C (korr.).

Jodderivate des Pentaerythrits: Zur Darstellung der drei partiell substituierten Pentaerythritjodverbindungen dienten die entsprechenden Bromderivate. Sie wurden mit einem Überschuß an trockenem Natriumjodid in siedendem Aceton umgesetzt⁹. Die Reaktionszeit

betrug 30 bis 40 Stunden. Nach Entfernung des Lösungsmittels und dreimaligem Auskochen des Rückstandes folgte mehrfaches Umkristallisieren.

Pentaerythritmonojodid, aus Benzol, Smp. 106,5 °C (korr.).

Pentaerythritdijodid, aus Wasser, Smp. 131 °C (korr.).

Pentaerythrittrijodid, aus Petroläther, Smp. 63 °C (korr.).

Aufnahme der Infrarotspektren

Die Spektren im Bereich von 4000 bis 400 cm⁻¹ wurden mit dem Doppelstrahlspektrometer UR 10 der Firma Carl Zeiss, Jena, aufgenommen. Es fand hauptsächlich die KBr-Technik Anwendung. Im Fall des Pentaerythrittrichlorids sind auch Lösungen in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlormethan untersucht worden. Die Lösungsmittel wurden hierbei sorgfältig kompensiert. Die Abb. 1 bis 3 zeigen das Absorptionsverhalten im Bereich von 1600 bis 400 cm⁻¹.

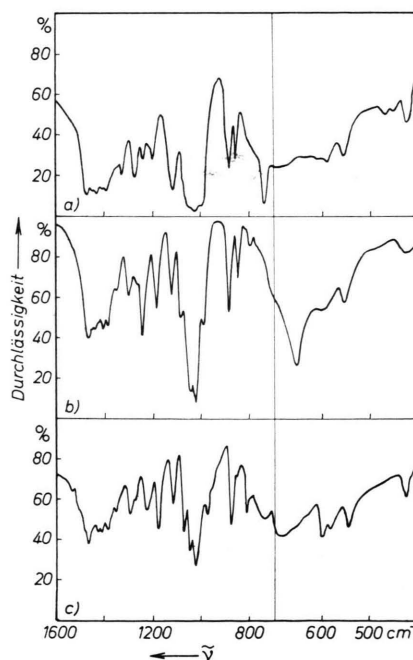


Abb. 1. Infrarotspektren der Pentaerythritmonohalogenide; a) Pentaerythritmonochlorid (KBr), b) Pentaerythritmonobromid (KBr), c) Pentaerythritmonojodid (KCl).

³ F. GOVAERT u. M. BEYAERT, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. Sect. Sci. **42**, 790 [1939].

⁴ A. MOORADIAN u. J. B. CLOKE, J. Am. Chem. Soc. **67**, 943 [1945].

⁵ S. WAWZONEK, A. MATAR u. C. H. ISSIDORIDES, Org. Synth. **38**, 68 [1958].

⁶ M. BEYAERT u. M. HANSENS, Natuurw. Tijdschr. **22**, 249 [1940].

⁷ W. H. PERKIN JR. u. J. L. SIMONSEN, J. Chem. Soc. London **1905**, 855. — A. LITHERLAND u. F. G. MANN, J. Chem. Soc. London **1938**, 1594.

⁸ siehe F. NERDEL, A. HEYMONNS u. H. CROON, Chem. Ber. **91**, 938 [1958].

⁹ siehe H. B. SCHURINK, Organic Syntheses, Collective Volume II, S. 477.

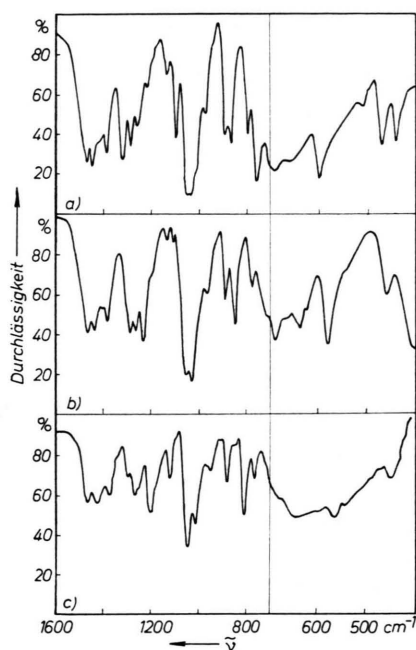


Abb. 2. Infrarotspektren der Pentaerythritdihalogenide; a) Pentaerythritdichlorid (KCl), b) Pentaerythritdibromid (KCl), c) Pentaerythritdijodid (KCl).

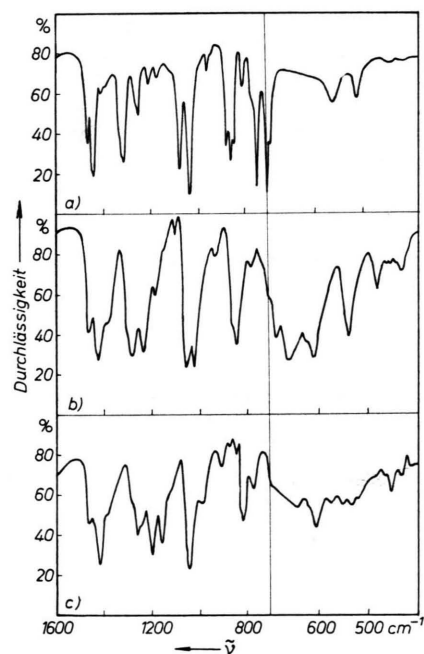


Abb. 3. Infrarotspektren der Pentaerythrittrihalogenide; a) Pentaerythrittrichlorid (KBr), b) Pentaerythrittribromid (KCl), c) Pentaerythrittrijodid (KCl).

Ergebnisse

Die Erscheinungen der Rotationsisomerie lassen sich bei den OH-Gruppen enthaltenden Pentaerythritthalogeniden nur schwer übersehen, da durch die Ausbildung sowohl von intra- als auch von intermolekularen Wasserstoffbrücken verschiedene Molekelkonformationen stabilisiert werden können. Ein Vergleich der Infrarotspektren des festen Pentaerythrittrichlorids mit dem des gelösten ergibt jedoch keinen sicheren Hinweis für das gleichzeitige Auftreten von mehreren Rotationsisomeren. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt zwar einige Absorptionsbanden mit veränderter Intensität, das Spektrum der Tetramethanolösung ist aber mit dem der festen Substanz praktisch identisch.

Nach Untersuchungen von LUMBROSO und LAURANSAN sind die Molekeln der Pentaerythrittrihalogenide entweder unsymmetrisch gebaut oder aber sie gehören der Symmetriegruppe C_s an. Das gleiche sollte für die Monohalogenderivate gelten. Die Pentaerythritdihalogenide dagegen zählen zur Symmetriegruppe C_{2v} . Somit sind die Normalschwingungen aller Verbindungen sämtlich infrarotaktiv. Die zu erwartende Zahl von Normalschwingungen und ihre Aufteilung auf die einzelnen Schwingungstypen vermittelt Tab. 1. Zum Vergleich sind auch die Normalschwingungen des Pentaerythrits und der Pentaerythrittetrahalogenide aufgeführt; sie gehören zur Punktgruppe S_4 bzw. D_{2d} .

Schwingungstyp	PE	Mono-halogenderivat	Tri-	Tetra-
			halogenderivat	des PE
C—C	2	4	4	2
C—X	0	1	2	2
C—O	2	3	2	0
C—H	4	8	8	3
H—C—H	2	4	4	2
O—H	2	3	2	0
H—C—X	0	2	4	3
H—C—O	4	6	4	0
C—C—C*	2	5	5	2
C—C—X	0	1	2	2
C—C—O	2	3	2	0
C—C—H*	2	4	4	1
C—O—H	2	3	2	0
C—C—C—X	0	1	2	1

* = Überschußkoordinaten abgezogen.

Tab. 1. Anzahl der Normalschwingungen des Pentaerythrits (PE) und seiner Halogenderivate.

Auf der Grundlage dieser Übersicht erfolgte die Bandenzuordnung durch Vergleich der verschiedenen Spektren. Besonderes Augenmerk galt den Ver-

änderungen, die sich mit wachsender Anzahl der Halogensubstituenten sowie beim Übergang vom Chlorid über das Bromid zum Jodid ergeben. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 2 bis 4 zusammengestellt.

X = Cl	X = Br	X = J	Zuordnung
3585 sch			OH st
3380 sst	3275 sst	3210 sst	OH st (ass.)
		2954 m	CH st
2946 m	2940 st	2931 m	CH st (CH ₂ X)
		2915 m	CH st
2886 m	2885 st	2880 schw	CH st
		2860 sch	CH st
		1480 sch	CH ₂ d (CH ₂ OH)
1469 st	1465 st	1462 st	CH ₂ d (CH ₂ OH)
		1452 sch	CH ₂ d
1442 st	1441 st	1421 st	CH ₂ d (CH ₂ X)
1430 st		1410 st	CH ₂ d
	1407 st		CH ₂ w (CH ₂ OH)
1384 st	1390 st	1386 st	CH ₂ w (CH ₂ OH)
	1350 schw	1352 m	
1322 m	1300 schw	1292 m	CH ₂ w (CH ₂ X)
		1271 sch	
1270 st	1246 m	1228 m	CC st + CH ₂ t
1240 m		1215 m	CC st
1197 m	1189 m	1177 st	CC st
	1127 m	1116 m	COH d
1111 st	1088 m	1070 st	COH d
1042 sst	1050 sst	1048 st	CO st
1017 sst	1029 sst	1026 sst	CO st
993 sst	990 m	977 st	COH d
	949 sch		CC st
879 m	880 m	875 st	CH ₂ r (CH ₂ OH)
		858 schw	
856 m	846 m	810 m	CH ₂ r (CH ₂ X)
	798 schw	735 m	
	707 m		
730 st			CCl st
587 m	652 st	689 st	CCOH b.R., CB srt
	590 sch	599 st	
553 m	553 m	583 m	
		546 m	CJ st
	446 sschw	428 sch	
417 m	428 schw	424 m	
		411 schw	

Tab. 2. Schwingungsspektren der Pentaerythritmonohalogenide $\text{XCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ (Wellenzahlen der Infrarotbanden in cm^{-1}).

Abkürzungen: Intensitäten: sschw = sehr schwach, schw = schwach, m = mittel, st = stark, sst = sehr stark, sch = Schulter. Zuordnungen: st = Valenzschwingung (stretching), d = Spreizschwingung (deformation), w = Nickschwingung (wagging), r = Schaukelschwingung (rocking), t = Torsionsschwingung (twisting), b.R. = behinderte Rotation.

Diskussion der Ergebnisse

In den Spektren der Mono-, Di- und Trihalogen-derivate treten jeweils eine scharfe Bande zwischen 3590 und 3560 cm^{-1} und eine wesentlich intensivere aber breitere zwischen 3500 und 3150 cm^{-1} auf;

X = Cl	X = Br	X = J	Zuordnung
3580 sch	3578 m		OH st
3390 sst	3285 sst	3310 st	OH st (ass.)
		3003 sschw	CH st
2960 schw	2959 schw		CH st (CH ₂ X)
2950 schw	2939 schw	2939 m	CH st
2889 schw	2886 schw	2878 m	CH st (CH ₂ OH)
	2840 schw		CH st
	1473 sch		CH ₂ d (CH ₂ OH)
1470 st	1463 st	1466 st	CH ₂ d (CH ₂ OH)
1446 st	1438 st	1430 st	CH ₂ d (CH ₂ X)
		1418 st	CH ₂ d
1383 st	1379 m	1373 st	CH ₂ w (CH ₂ OH)
		1334 sch	
1321 st		1290 schw	CH ₂ w
1314 st	1282 m	1264 st	CH ₂ w (CH ₂ X)
1283 st	1260 m	1251 m	
1256 m	1229 st	1194 st	CC st + CH ₂ t
1218 schw	1200 m	1161 schw	CC st
1193 sch		1150 schw	
1133 schw	1132 schw	1119 schw	
	1107 schw		
1093 m	1060 sch	1014 st	COH d
1046 sst	1049 sst	1046 sst	CO st
1032 sst	1029 sst		CO st
1009 sch			
972 m	963 m	950 m	COH d
		910 sschw	CC st
891 st	887 m	879 m	CH ₂ r (CH ₂ OH)
		859 schw	
		840 schw	
864 st	842 m	806 st	CH ₂ r (CH ₂ X)
791 m	770 m	759 m	
	710 m		
759 st			CCl st
692 st			CCl st
655 st	687 st	645 sst	CCOH b.R.
	634 m		CBr st
		563 sst	CJ st
599 st	578 st		
510 schw			
470 m	460 m	444 st	
440 m		414 schw	

Tab. 3. Schwingungsspektren der Pentaerythritdihalogenide $(\text{XCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ (Wellenzahlen der Infrarotbanden in cm^{-1}).

erstere wird offensichtlich durch die Valenzschwingung der freien OH-Gruppe¹⁰, letztere durch die der assoziierten OH-Gruppe verursacht. Im festen Zustand werden, wie im Pentaerythrit selbst, vorwiegend intermolekulare Wasserstoffbrücken gebildet.

Von den möglichen 8 CH-Valenzschwingungen waren nur verhältnismäßig wenige beobachtbar. Aus dem Vergleich der Spektren folgt, daß die Bande bei 2885 cm^{-1} nur dann auftritt, wenn CH-Gruppen enthaltende Pentaerythritverbindungen vorliegen. Sie ist somit charakteristisch für die CH₂OH-

¹⁰ F. A. SMITH u. E. C. CREITZ, J. Res. Nat. Bur. Stand. **46**, 145 [1951].

X = Cl	X = Br	X = J	Zuordnung	
3616 st*	3629 st*		OH st	
3570 sch	3577 schw	3558 schw	OH st	
3350 sst	3350 sst	3300 st	OH st	(ass.)
3001 sschw				
2961 st	2961 m		CH st	(CH ₂ X)
	2951 m*		CH st	
2948 sch	2942 m	2937 m	CH st	
2890 m	2896 schw	2883 schw	CH st	(CH ₂ OH)
2850 schw			CH st	
1469 st	1462 m	1463 m	CH ₂ d	(CH ₂ OH)
1449 sch		1447 sch	CH ₂ d	
1440 st	1426 st	1420 st	CH ₂ d	(CH ₂ X)
1410 schw	1376 m	1382 sch	CH ₂ w	(CH ₂ OH)
1330 sch	1303 sch	1276 sch	CH ₂ w	(CH ₂ X)
1320 st	1290 st	1258 st	CH ₂ w	(CH ₂ X)
1310 st	1272 st	1240 sch		
1261 m	1232 st		CH ₂ t	
1249 m	1210 m	1198 sst	CC st + CH ₂ t	
1207 schw	1181 m	1156 st	CC st	
	1170 sch	1122 m	CC st	
	1142 schw			
	1100 schw			
	1060 sch			
1035 sst	1051 sst	1043 sst	CO st	
1077 st	1021 sst	990 m	COH d	
959 schw	925 schw	912 schw	CC st	
		879 sschw		
872 st	860 st	848 schw	CH ₂ r	(CH ₂ OH)
856 st	840 st	819 st	CH ₂ r	(CH ₂ X)
843 st			CH ₂ r	(CH ₂ X)
	827 sch			
	816 sch			
805 m	775 schw	772 m		
	738 schw*			
	708 sch			
765 sch			CCl st	
740 st			CCl st	
700 sst				
	687 st			
693 st	659 st	641 m	CCOH b. R.	
	622 st		CBr st	
	607 st		CBr st	
		611 st		
		575 m		
		550 m	CJ st	
		533 m	CJ st	
557 m	543 m	520 m		
		463 sschw		
510 m	477 m	450 schw		
445 sschw		426 schw		
410 sschw	420 schw			

* = Nur im Spektrum der Tetrachlorkohlenstofflösung zu beobachten.

Tab. 4. Schwingungsspektren der Pentaerythrittrihalogenide (XCH₂)₃CCH₂OH (Wellenzahlen der Infrarotbanden in cm⁻¹).

Gruppierung. In entsprechender Weise kann die Bande bei 2950 cm⁻¹ und darüber auf die CH-Schwingung der CH₂X-Gruppe zurückgeführt werden.

Im Gebiet der CH₂-Deformationsschwingungen treten nur in einigen Fällen die 4 maximal möglichen Banden auf. Durch Spektrenvergleich ist zu

ersehen, daß die oberhalb 1450 cm⁻¹ befindlichen Banden den Spreizbewegungen der CH₂OH-Gruppe und die unterhalb dieser Wellenzahl liegenden den vergleichbaren Schwingungen der CH₂X-Gruppe entsprechen.

Die Absorptionen zwischen 1410 und 1350 cm⁻¹ rühren sehr wahrscheinlich von den CH₂-Nickbewegungen der CH₂OH-Gruppe her; sie treten im Spektrum des Pentaerythrits auf, nicht aber in denen der Tetrahalogenide. Umgekehrt befinden sich in den Spektren der Tetrahalogenide dicht bei 1300 cm⁻¹ Banden, die im Spektrum des Pentaerythrits fehlen. Ihre Zahl entspricht für die Chlor- und Bromderivate den in der jeweiligen Molekel vorhandenen Halogen-Atomen. Daraus ist zu schließen, daß es sich um Nick-Schwingungen der CH₂X-Gruppen handelt.

Im Frequenzgebiet unterhalb der Nick-Schwingungen liegen mehrere Banden, die keine eindeutigen Korrelationen erkennen lassen. Nach den an anderen aliphatischen Alkoholen und Alkylhalogeniden gewonnenen spektroskopischen Erkenntnissen sind hier sowohl CC-Valenz- als auch CH₂-Torsionsschwingungen zu erwarten. Außerdem können in diesen Bereich auch Deformationsschwingungen der COH-Gruppierung fallen. Die Banden stehen verhältnismäßig dicht beieinander und zeigen unregelmäßige Frequenzverschiebungen. Hieraus kann geschlossen werden, daß zwischen den möglichen Schwingungstypen starke Kopplungen auftreten, die keine charakteristischen Schwingungen zulassen. Wahrscheinlich kommt es auch zu Kopplungen zwischen den Nick-Schwingungen benachbarter CH₂-Gruppen. Eine derartige Annahme wurde bereits bei der Diskussion des Schwingungsverhaltens der Tetrahalogenide gemacht. Die in den Tabellen 1 bis 3 für den genannten Bereich getroffenen Zuordnungen sind daher nicht eindeutig.

Im Bereich von 1150 bis 900 cm⁻¹ befinden sich drei Gruppen von Absorptionbanden. Zwei von ihnen lassen eine starke Abhängigkeit von der Zahl der in den Molekeln enthaltenen Halogenatome erkennen. Die zwischen ihnen liegende dritte Bandengruppe erweist sich für alle Derivate als annähernd lagekonstant. In den Spektren der Pentaerythrittetrahalogenide fehlen diese Schwingungen. Als gesichert kann die Zuordnung der lagekonstanten Bande bei 1030 cm⁻¹ zu den CO-Valenzschwingungen gelten, da auch einfache Alkohole entsprechend absorbie-

ren. Die lageabhängigen Banden seien als COH-Deformationsbewegungen gedeutet, obwohl nicht auszuschließen ist, daß auch CC-Valenzschwingungen beteiligt sind. Darüber hinaus darf nicht außer Acht bleiben, daß selbst durch Schwingungskopplung eine kontinuierliche Änderung des Charakters einer Frequenz mit variierender Halogensubstitution erwartet werden kann. Die Infrarotspektren fast aller Pentaerythritthalogenide sind durch zwei starke Banden zwischen 900 und 800 cm^{-1} gekennzeichnet. Diejenige mit der höheren Wellenzahl ist unabhängig von der Masse der Halogenatome und tritt nur dann auf, wenn in der Molekel die OH-Gruppe vorliegt. Sie kann daher als von der Schaukelschwingung der CH_2OH -Gruppe herrührend angesehen werden. Die Bande mit der kleineren Wellenzahl findet sich indessen nur in den halogenhaltigen Ver-

bindungen und ist masseempfindlich. Folglich entspricht sie der Schaukelschwingung der CH_2X -Gruppen.

Das Gebiet unterhalb 800 cm^{-1} ist durch sehr breite Banden bei ca. 650 cm^{-1} charakterisiert; sie sind vermutlich auf Torsionsschwingungen der CCOH-Gruppen zurückzuführen. In den gleichen Bereich fallen auch die CX-Valenzschwingungen, die demzufolge teilweise überdeckt werden. Nur bei den Chlor- und Jodverbindungen lassen sich einige Absorptionsbanden als CX-Schwingungen identifizieren. Die Lage der CCl-Schwingungen ist wenig konstant; eine Regelmäßigkeit in den Frequenzverschiebungen läßt sich nicht erkennen. Da bei den CH_2 -Schaukelschwingungen analoge Änderungen feststellbar sind, können beide als gekoppelt betrachtet werden.

Die optischen Konstanten von Kalkspat im Gebiet der Grundschrwingungen

F. MATOSSI und V. HOHLER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1516—1524 [1967]; eingegangen am 6. Juni 1967)

The optical constants of calcite in the region of the fundamental frequencies are determined by two methods: (1) from reflectance under nearly normal incidence of two surfaces whose normals are perpendicular and under 45° to the optical axis (for the ordinary ray), or parallel and under 45° to the optical axis (for the extraordinary ray); (2) from reflectance of only one surface using the KRAMERS-KRONIG relation.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten im Absorptionsgebiet gibt es mehrere Möglichkeiten. Bereits 1927 haben MATOSSI und DANE¹ mit Hilfe der DRUDESCHEN Theorie aus dem Reflexionsverhalten zweier verschieden zur optischen Achse orientierter Flächen bei senkrechtem Einfall die Dispersion und Absorption des ordentlichen Strahls von Kalkspat für die starke Bande ω_{14} bei etwa 1480 cm^{-1} (Schwingungsrasse E_u) bestimmt. SIMON² entwickelte die Zweiwinkelmethode, die sich jedoch nur für isotrope Medien eignet. ROBINSON und PRICE³ vereinfachten die Methode durch Beschränkung auf die Messung des Reflexionsvermögens bei senkrechtem Einfall, was zwar einerseits durch die notwendige Benutzung der KRAMERS-KRONIG-Beziehung eine erhebliche mathematische Komplikation mit sich

bringt, andererseits jedoch diese Methode auf anisotrope Kristalle anwendbar macht.

Hier werden die „Zweiflächenmethode“ und die „ROBINSON-PRICE-Methode“ außer auf die bereits erwähnte Hauptbande auch auf die Grundschrwingung ω_7 des außerordentlichen Strahls bei etwa 875 cm^{-1} (A_{2u}) und die schwache Reflexionsbande $\omega_{15} = 712 \text{ cm}^{-1}$ (E_u) angewandt.

Theorie der Zweiflächenmethode

Diese Theorie stammt schon von DRUDE⁴ und soll hier kurz wiedergegeben werden.

Sei u der Winkel zwischen optischer Achse und reflektierender Fläche, ferner $\sqrt{\alpha}$ und $\sqrt{\gamma}$ die komplexen Normalengeschwindigkeiten des ordentlichen

¹ F. MATOSSI u. F. DANE, Z. Phys. **45**, 501 [1927].

² I. SIMON, J. Opt. Soc. Am. **41**, 336 [1951].

³ T. S. ROBINSON u. W. C. PRICE, Proc. Roy. Soc. London B **65**, 910 [1952]; B **66**, 969 [1953].

⁴ P. DRUDE, Wied. Ann. **32**, 584 [1887].