©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Studien zum Ramaneffekt

III. Versuche zur Deutung der Ramanspektren

Von

A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch

korr. Mitglied d. Akad. d. Wiss.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juni 1929)

Nach den bisherigen Ergebnissen der von uns selbst[1] sowie von andern Beobachtern durchgeführten Ramanversuche in Flüssigkeiten erscheint es uns nun nicht mehr zweifelhaft, daß mindestens ein Teil der in den Ramanspektren auftretenden Linien als die Äußerung der Schwingung bestimmter Teile des bestrahlten Moleküles gegeneinander anzusehen ist. Wenn wir auch von einer vollen Ausdeutung des gewonnenen Zahlenmaterials weit entfernt sind, so glauben wir doch zeigen zu sollen, daß qualitative und sogar halbquantitative Zusammenhänge vorhanden sind, die die schrittweise Annäherung an das erstrebte volle Verständnis und damit die Möglichkeit erhoffen lassen, die Ergebnisse der Ramanversuche für das Studium des Aufbaues der Materie nutzbringend zu verwerten.

In der Ultrarotspektroskopie werden bekanntlich[2] bei mehratomigen Kristallen »innere« und »äußere« Schwingungen unterschieden; übertragen auf ein beliebiges kompliziertes Molekül, in welchem sich mehrere Atome zu Gruppen und die Gruppen zum ganzen Molekül zusammensetzen, besagt dies: Wenn z. B. im Toluolmolekül $C_6H_5 . CH_3$, das sich aus der Phenylgruppe C_6H_5 und der Methylgruppe CH_3 zusammensetzt, die Bestandteile innerhalb der Gruppe gegeneinander schwingen (etwa H gegen C innerhalb des Methyls oder H gegen C, C gegen C usw. innerhalb des Phenyls), dann spricht man von »inneren Schwingungen«; schwingen dagegen die ganzen Gruppen gegeneinander, dann spricht man von äußeren Schwingungen. Der Unterschied beider Typen äußert sich z. B. in folgendem: Geht man vom Toluol- zum Anisolmolekül $C_6H_5 . OCH_3$ über, dann ändern sich die inneren Schwingungen entweder gar nicht oder nur insoweit konstitutive Einflüsse die Bindungskraft etwas geändert haben mögen. Die äußere Schwingung des CH_3 erfolgt aber nicht mehr gegen C_6H_5, sondern gegen C_6H_5O, wobei sowohl die Masse des Schwingungspartners als auch die Bindungskraft geändert ist. Innere Schwingungen bleiben also (abgesehen von konstitutiven Einflüssen) erhalten beim Übergang von einem Molekül zum andern,

---

[1] A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Wiener Ber., *138*, 1929, p. 41 und p. 335; im Text zitiert als I und II.

[2] Vgl. etwa Cl. Schäfer, Fortschritte der Mineralogie, *9*, 31, 1924.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wenn nur die Gruppe erhalten bleibt; äußere Schwingungen dagegen bleiben nicht oder nicht in diesem Ausmaße unverändert.

Diese Einteilung fällt im wesentlichen mit der folgenden zusammen: Wenn zwei Massen m_1 und m_2 durch eine elastische Kraft f zusammengehalten werden und gegeneinander schwingen, so ist die Frequenz gegeben durch

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{\mu}} \tag{1}$$

worin

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

ist. Innerhalb ein und derselben Gruppe, die an verschiedene Reste angehängt wird, bleibt $\frac{1}{\mu}$ konstant, und f kann nur schwach variieren, da es sich um die Bindung zwischen den gleichen Atomen handelt, die nur sekundär durch die erwähnten konstitutiven Einflüsse um einiges geändert werden kann; der Wert von ω_0 dieser »inneren« Schwingung ist für verschiedene Moleküle in der gleichen Gruppe nahe konstant; überdies ist er im allgemeinen höher als im folgenden Fall, weil die schwingenden Massen gewöhnlich geringer, die Bindekräfte, dem Begriff »Gruppe« entsprechend, gewöhnlich größer sind als bei den äußeren Schwingungen. Bei diesen wird, wenn das Schwingen derselben Gruppe gegen verschiedene Restkomplexe verglichen wird, im allgemeinen sowohl f als auch μ geändert werden; ω_0 ist weit weniger konstant als im vorhergehenden Fall.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich diese Einteilung in innere und äußere Schwingungen auch für Flüssigkeitsmoleküle anwenden und zur ersten groben Systematik ihrer Ramanspektren verwerten läßt. Bei den Versuchen, mit Hilfe von Formel (1) zu quantitativen Aussagen zu kommen, verwenden wir als Maß für die Bindungskräfte die Mittelwerte der Spaltungsarbeiten unpolarer Bindungen in *Cal*/Mol, die von H. G. Grimm in Kapitel 6 des Handbuches für Physik, Band 24, zusammengestellt wurden.

a) »Innere« Schwingungen.

1. Die aromatische C-H-Bindung.

Wie von anderer Seite und von uns selbst wiederholt festgestellt wurde, erscheint die Ramanfrequenz $\nu' = 3040$ bis $3060\ cm^{-1}$ immer dann, wenn das bestrahlte Molekül eine aromatische C-H-Bindung aufweist. Die Stabilität dieser Frequenz zeigt, daß die Schwingungsparameter weitgehend unabhängig sind von dem übrigen Aufbau des Moleküls; sie soll daher im folgenden als Bezugsfrequenz verwendet werden. Nimmt man daher als unveränderliche Schwingungspartner C und H an, dann wird

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$\frac{1}{\mu_0} = \frac{1}{12} + 1 = 1 \cdot 0833.$$

Für die Spaltungsarbeit wird $A_0 = 101$ *Cal*/Mol angegeben. Damit wird die Größe $A_0 \frac{1}{\mu_0} = 109 \cdot 4$; sie sei mit K_0 bezeichnet. Ist für eine andere Schwingung analog $K = A \frac{1}{\mu}$ berechenbar, dann ist nach Gleichung (1) für sie die Frequenz zu erwarten:

$$\nu' = 3050 \sqrt{\frac{K}{K_0}} = 291 \cdot 5 \sqrt{K} \qquad (2)$$

eine Formel, von der im weiteren häufig Gebrauch gemacht werden wird.

2. Die aliphatische C-H-Bindung.

Zwischen 2840 und 2980 erscheinen im Ramanspektrum ein bis zwei Linien immer dann, wenn das Molekül eine aliphatische C-H-Bindung besitzt; einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der Linienverschiebung oder Aufspaltung und dem Molekülbau haben wir bisher nicht gefunden. Das unerwartete Auftreten dieser Linie im Benzol haben wir in II eingehend diskutiert. Die Lage der stärkeren der beiden Linien kann man — vergleiche die Figuren 2 und 1 in I und II — im Mittel bei $\nu' = 2920$ ansetzen. Da für die Aufspaltung der aliphatischen C-H-Bindung 92 *Cal*/Mol nötig sind und $\frac{1}{\mu}$ wieder den Wert $1 \cdot 0833$ hat, so wäre zu erwarten gewesen:

$$\nu' = 291 \cdot 5 \sqrt{99 \cdot 6} = 2910.$$

3. Die C = O-Doppelbindung.

In allen bisher ausgemessenen Fettsäuren und ihren Estern, in Ketonen und Aldehyden, tritt eine kräftige, zwischen 1640 und 1732 gelegene Frequenz auf, die anscheinend der Schwingung des doppeltgebundenen O gegen C entspricht. Die mittlere Lage dieser Frequenz wäre, da die Spaltungsarbeit im Mittel für Aldehyde und Ketone mit $A = 188$ *Cal*/Mol angegeben wird und die reduzierte Masse

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{12} + \frac{1}{16} = 0 \cdot 1458$$

ist, zu erwarten bei:

$$\nu' = 291 \cdot 5 \sqrt{27 \cdot 42} = 1525 .$$

Wir stellen vorläufig fest, daß der nach der einfachen Gleichung (1) berechnete Wert zwar die richtige Größenordnung hat, aber doch um etwa 10% kleiner ist als der mittlere experimentelle Wert.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

An dem Beispiel der C = O-Bindung läßt sich aber die bereits im jetzigen Stadium unserer Kenntnis vorhandene Verwertungsmöglichkeit solcher Ramanversuche für chemische Fragen demonstrieren. Handelt es sich um »innere« Schwingungen, bei denen $\frac{1}{\mu}$ zwar nicht genau bekannt zu sein braucht, aber bei den zu vergleichenden Molekülen denselben Wert hat, dann sind die auftretenden Frequenzänderungen auf Änderungen der Bindekraft zu schieben, die wiederum, da es sich um dieselbe Bindung in den verglichenen Fällen handelt, ein Maß für die sogenannten konstitutiven Einflüsse bilden. Für die C = O-Bindung erhielten wir z. B. je nach der Verbindungstype (R, beziehungsweise R′ = Alkyl, Ar = Aryl) die folgenden Frequenzwerte (Tabelle 1).

Tabelle 1.

C = O-Atomfrequenzen.

Substanz		Typus	$\bar{\nu}'$
Ameisensaures Äthyl	1710	$R.C\begin{cases}O\\OR'\end{cases}$	1722
Essigsaures Methyl	1724		
» Äthyl	1732		
Amyl	1722		
Propionsaures Äthyl	1719		
Buttersaures Äthyl	1728		
Aceton	1704	$R.C\begin{cases}O\\R'\end{cases}$	1707
Methyläthylketon	1710		
Benzaldehyd	1696	$Ar.C\begin{cases}O\\H\end{cases}$	1696
Acetophenon	1678	$Ar.C\begin{cases}O\\R\end{cases}$	1678
Ameisensäure	1646	$R.C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$	1651
Essigsäure	1656		
Propionsäure	1646		
Buttersäure	1657		

Aus den den einzelnen Gruppierungen zugeordneten Mittelwerten ergibt sich: Die Einführung der O-H-Gruppe bewirkt eine so deutliche Erniedrigung der C = O-Frequenz, daß man der chemischen Sonderstellung des Karboxyls $-C\begin{cases}O\\OH\end{cases}$ die Sonderstellung der tiefen Frequenz 1651 als typisch gegenüberhalten kann. Daß der zwischen Karboxyl und Karbonyl vorhandene Unterschied in der chemischen

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Funktion sich hier nicht stärker äußert, wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die typische Reaktionsweise der Karboxylgruppe im wesentlichen durch das locker gebundene H-Atom bestimmt wird und nicht durch die hier besprochene C = O-Bindung. Bezüglich der bindungslockernden Wirkung ordnen sich also die an der C = O-Gruppe haftenden Substituenten in die Reihe:

$$OR < R < Ar < OH.$$

4. Die $N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\!\diagdown O\end{matrix}$ - Bindung.

Für die innere Schwingung der Nitrogruppe wurden folgende Frequenzen gefunden:

Salpetersäure[1] $NO_2.OH$	1305
Nitromethan[2] NO_2CH_3	1380
Nitrobenzol (II) $NO_2.C_6H_5$	1341

Wieder ergibt sich bezüglich der bindungslockernden Wirkung des an der NO_2-Gruppe haftenden Substituenten dieselbe Reihenfolge:

$$R < Ar < OH;$$

eine Reihenfolge, die vom chemischen Standpunkt aus durchaus annehmbar erscheint.[3]

Für die Spaltungsarbeit gibt Grimm den Wert an $A = 145$ *Cal*/Mol; die reduzierte Masse für das System N = O ist

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{14} + \frac{1}{16} = 0 \cdot 1339.$$

Daher wäre nach Gleichung (2) als Frequenz zu erwarten:

$$\nu' = 291 \cdot 5 \sqrt{19 \cdot 42} = 1285\ cm^{-1},$$

ein Wert, der so wie im Falle 3. bei richtiger Größenordnung um etwa 5% zu klein ist gegen den empirischen Mittelwert.

5. Die »beständigen« Benzolfrequenzen.

Zu den inneren Schwingungen sind wegen ihrer Konstanz auch die in Mitteilung II als »beständig« bezeichneten Benzollinien zu zählen; ihre Frequenzen sind 604, 993, 1176, 1368 (?), 1589 und

---

[1] A. Carelli, P. Pringsheim und B. Rosen, Zeitschr. f. Phys., *51*, 511, 1928; vgl. auch A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Phys. Zeitschr., *30*, 384, 1929.

[2] A. Petrikaln und J. Hochberg, Zeitschr. f. phys. Chemie, *3*, 217, 1929.

[3] Vgl. z. B. A. Dadieu, Zeitschr. f. Elektrochemie, *35*, 283, 1929, und die dort angegebene Literatur.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

3057, wobei über letztere Frequenz bereits in 1. verfügt wurde. Die Gruppe, innerhalb derer diese inneren Schwingungen auftreten, ist aber mit ihren sechs untereinander gebundenen Kohlenstoffatomen so kompliziert aufgebaut, daß die bisherigen einfachen Überlegungen für eine Deutung der zugehörigen Frequenzen nicht hinreichen. Man kann zunächst nur beschreibend feststellen, daß die genannten Linien in allen untersuchten Monoderivaten etwa gleich stabil sind; in vielen dieser Fälle erscheint knapp neben $\nu' = 1000$ eine zweite Linie mit $\nu' = 1020$, die vielleicht die Folge einer Aufspaltung ist. In den Biderivaten dagegen tritt ein Unterschied insofern auf, als in *p*-Xylol sowohl wie in *p*-Dichlorbenzol die sonst immer intensive Linie bei 1000 verschwindet, während die übrigen Frequenzen erhalten bleiben.

6. Die Frequenzen für O-H und N-H,

deren Auftreten als innere Schwingungen man in Analogie zu den Fällen 1. bis 4. erwarten könnte, und die, wenn man z. B. nach Swietoslawski (Handbuch der allgemeinen Chemie, Bd. VII, 1928) die Spaltungsarbeiten mit 147 und 108, die reduzierten Massen mit 1·0525 und 1·0714 ansetzt, bei $\nu'_{OH} = 3650$, beziehungsweise $\nu'_{NH} = 3140$ liegen sollten, haben wir in unseren Spektrogrammen nicht gefunden.

b) »Äußere« Schwingungen.

7. Die CH_3-Gruppe.

Wie wir bereits in unserer ersten Mitteilung (I) bemerkten, tritt in der Reihe der Fettsäuren und Ester beim Übergang von Ameisensäure H.COOH zur Essigsäure $H_3C.COOH$ eine Linie bei 890 cm^{-1} auf, die sich unter Verschiebungen bis zu Werten bei 727 in allen untersuchten Substanzen der aliphatischen und aromatischen Reihe wiederfindet, sofern sie die Methylgruppe besitzen. Sie hat z. B. im Toluol den Wert 782; rechnet man diese Schwingung zu den »äußeren«, dann ist es naheliegend, als die beiden Schwingungspartner einerseits die Methyl-, anderseits die Phenylgruppe anzusetzen. Damit wird

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{15} + \frac{1}{77} = 0 \cdot 0797;$$

für $C_{ar}—C_{al}$ wird die Trennungsarbeit zu 80 *Cal*/Mol angegeben. Daher wäre für diese Gruppenschwingung als Frequenz zu erwarten:

$$\nu' = 291 \cdot 5 \sqrt{6 \cdot 38} = 738.$$

Gegen 782 ist der errechnete Wert wieder um 5·6% zu nieder.

Entsprechend dem Begriff »äußere Schwingung« (p. 420) sollten sich die Frequenzen bei Substanzen mit gleicher Bindung verhalten wie die Wurzeln aus den in Betracht kommenden $\frac{1}{\mu}$-Werten. Bei

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

der Durchführung dieser Probe muß, um von konstitutiven, den Wert von f in unbekannter Weise ändernden Einflüssen frei zu sein, eine entsprechende Auswahl unter den verfügbaren Substanzen getroffen werden. Eine solche Probe ist an drei Reihen vergleichbarer Substanzen in Tabelle 2 durchgeführt, die etwa in folgender Art zu lesen ist: Wenn in Essigsäure die Frequenz bei $\nu' = 890$ einer

Tabelle 2.

CH_3-Gruppenfrequenz.

Substanz	Schwingungspartner	$\frac{1}{\mu}$	$\nu'_{beob.}$	$\nu'_{ber.}$
Essigsäure	$H_3C-C\langle^{O}_{OH}$	0·0889	890	—
Essigsaures Methyl	$H_3C-C\langle^{O}_{OCH_3}$	0·0837	845	863
Essigsaures Äthyl	$H_3C-C\langle^{O}_{OC_2H_5}$	0·0802	852	846
Essigsaures Amyl	$H_3C-C\langle^{O}_{OC_5H_{11}}$	0·0754	816	820
Methyläthylketon	$H_3C-CH_2C\langle^{O}_{CH_3}$	0·0842	812	—
Äthylbenzol[1]	$H_3C-CH_2C_6H_5$	0·0777	766	779
Aceton	$H_3C-C\langle^{O}_{CH_3}$	0·0900	783	—
Methyläthylketon	$H_3C-C\langle^{O}_{C_2H_5}$	0·0842	752	756
Acetophenon	$H_3C-C\langle^{O}_{C_6H_5}$	0·0763	727	721

1

Schwingung der Methylgruppe gegen den Rest COOH zugeschrieben wird, dann sind in den zugehörigen Estern wegen der vergrößerten Masse des Restes die Frequenzen 863, 846, 820 zu erwarten, während bei 845, 852, 816 Frequenzen beobachtet wurden, die auch der Intensität nach einander ungefähr entsprechen. Der Vergleich der beobachteten und erwarteten Zahlen zeigt, daß die Rechnung das Wesentliche der Erscheinung erfaßt und daß nur in einem Fall

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

(Methylester) eine die Beobachtungsgenauigkeit merklich überschreitende Abweichung vorkommt.

Eine bemerkenswerte Konsequenz läßt sich nun aus dieser Tabelle ziehen. Wenn entsprechend der Tabelle 2 in Methyläthylketon zwei verschiedene Frequenzen der CH_3-Gruppe deshalb auftreten, weil die eine Gruppe gegen ein doppelt an O gebundenes C schwingt, dann ist der konstitutive Einfluß dieser O-Doppelbindung auf die benachbarte C-C-Bindung quantitativ erfaßbar. Es müssen sich die Spaltungsarbeiten — $\frac{1}{\mu}$ ist in beiden Fällen gleich — wie die Quadrate der Frequenzen verhalten. Daraus folgt, daß im Methyläthylketon

$$\begin{array}{ccccccc} & & O & & & & \\ & & \| & & & & \\ H_3C & - & C & - & CH_2 & - & CH_3 \\ & & \uparrow & & & & \uparrow \\ & & 1 & & & & 2 \end{array}$$

die Spaltungsarbeit der C-C-Bindung bei 1 sich zu der bei 2 verhalten muß wie

$$752^2 : 812^2 = 0 \cdot 858 : 1.$$

Die Doppelbindung erniedrigt also die benachbarte C-C-Bindung um 14%; leider scheinen keine thermochemischen Angaben vorzuliegen, an denen diese quantitative Aussage geprüft werden kann.

Dieser bindungslockernde Einfluß der C = O-Bindung und seine Fernwirkung dürfte es auch sein, der den Vergleich des Verhaltens der CH_3-Schwingung in den Fettsäuren erschwert. Die Methylgruppe wird beim Übergang von Essig- zu Propion- und Buttersäure zuerst durch eine, dann durch zwei zwischengeschobene CH_2-Gruppen von der C = O-Bindung getrennt. Wollte man die zu erwartenden Frequenzen berechnen, so müßte man nicht nur die Änderung der Massen, sondern auch die Änderung der Bindekraft berücksichtigen; da über die Wirkung auf entferntere Bindungen sehr verschiedene, einander widersprechende Anschauungen existieren (z. B. »Theorie der induzierten abwechselnden Polarität« oder die Lewis'sche Elektronenverschiebungstheorie), so soll von der Durchführung einer solchen Berechnung, bei der je nach dem eingenommenen Standpunkt verschiedene Ergebnisse erzielbar wären, abgesehen werden.

In Anisol $C_6H_5O\text{-}CH_3$ tritt eine kräftige Frequenz bei $\nu' = 778\ cm^{-1}$ auf. Setzt man für die O-C-Bindung die Spaltungsarbeit nach Grimm mit 92 *Cal*/Mol an, die reduzierte Masse mit

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{93} + \frac{1}{15} = 0 \cdot 0775,$$

dann erhält man nach Formel (2) den Erwartungswert

$$\nu' = 291 \cdot 5 \sqrt{7 \cdot 13} = 778\ cm^{-1},$$

der diesmal keine Unterschreitung gegenüber der Beobachtung aufweist.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

8. Die OH-Gruppe.

In Analogie zum Verhalten der CH_3-Gruppe wird man vermuten, daß sich auch die OH-Gruppe in äußerer Schwingung betätigt. In Phenol C_6H_5-OH würde die Masse 17 gegen die Masse 77 bei C-O-Bindung schwingen; es wird $\frac{1}{\mu} = 0 \cdot 0718$, $A = 109$, daher die erwartete Frequenz

$$\nu' = 291 \cdot 5 \sqrt{7 \cdot 82} = 816\ cm^{-1};$$

in der Tat zeigt Phenol bei 807 eine kräftige, aber verwaschene Linie, während die unter 7. besprochenen CH_3-Frequenzen fast immer scharf sind, soweit man bei Ramanlinien überhaupt von Schärfe sprechen kann.

In Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol mit den reduzierten Massen $\frac{1}{\mu} = 0 \cdot 1255\ m$, $0 \cdot 0959$ und $0 \cdot 0729$ und der für Alkohole geltenden mittleren Spaltungsarbeit $A = 94$ wären nach Formel (2) die folgenden OH-Gruppenfrequenzen zu erwarten, denen Frequenzwerte aus den Spektrogrammen von S. Venkateswaran und A. Karl[1] gegenübergestellt sind.

	CH_3-OH	C_2H_5-OH	C_5H_{11}-OH
Erwartete OH-Frequenzen ..	1005	878	764
Linie vorhanden bei	1031	884	767

Der Vergleich der in den Fettsäuren zu erwartenden OH-Gruppenschwingungen kann nur relativ geführt werden, da die der OH-Gruppe benachbarte C = O-Doppelbindung eine Lockerung in unbekanntem Maße herbeiführt. Ohne diese Lockerung würde man in Ameisensäure eine zu OH gehörige Frequenz bei 854 voraussagen; infolge der Lockerung muß sie merklich tiefer zu suchen sein. Nun zeigt Ameisensäure eine Frequenz bei 669, die im ameisensauren Äthyl, in welchem die OH-Gruppe durch OC_2H_5 ersetzt ist, fehlt. Schreibt man diese Frequenz der OH-Gruppe zu, dann sollten in den homologen Säuren die folgenden Frequenzen auftreten (Tabelle 3).

Daß die erwartete Frequenz 591 in Buttersäure nicht gefunden wurde, kann ohneweiteres dadurch erklärt werden, daß die in Betracht kommenden Frequenzen schwach und die Aufnahmen durchwegs wegen starken Untergrundes ungünstig waren. Ein stärkerer Einwand gegen die getroffene Zuordnung scheint sich uns gefühlsmäßig zu erheben, wenn man in I, Abb. 2, die Ramanspektren der Säuren und ihrer Ester miteinander vergleicht; denn die Linie bei 620 tritt in fast allen diesen Substanzen auf und scheint einer ihnen allen gemeinsamen Bindung zuzugehören.

---

[1] Venkateswaran und A. Karl, Zeitschr. f. phys. Chemie *B*, *1*, 466, 1928.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Tabelle 3.
OH-Gruppenfrequenz.

Substanz	Schwingungspartner	$\frac{1}{\mu}$	ν'beob.	ν'ber.
Ameisensäure	$HO-C\langle^{O}_{H}$	0·0933	669	—
Essigsäure	$HO-C\langle^{O}_{CH_3}$	0·0820	618	626
Propionsäure.....	$HO-C\langle^{O}_{C_2H_5}$	0·0763	601	604
Buttersäure	$HO-C\langle^{O}_{C_3H_7}$	0·0729	fehlt	591

9. Die NH_2-Gruppe.

Nach Formel (2) wäre für die NH_2-Gruppe in Anilin $[C_6H_5\text{-}NH_2]$ mit $\frac{1}{\mu} = 0 \cdot 0755$ und $A = 85$ eine Frequenz bei

$$\nu' = 291 \cdot 5 \sqrt{6 \cdot 42} = 738\, cm^{-1}$$

zu erwarten, während die stärkste, nicht zu den beständigen Benzollinien gehörige Frequenz bei 813 beobachtet wurde. Der errechnete Wert wäre, wenn die Zuordnung richtig ist, um 10% zu nieder.

10. Die Lücke in den Ramanspektren

der bisher von uns untersuchten organischen Substanzen zwischen $\nu' = 1800$ und $\nu' = 2800\, cm^{-1}$, auf die wir wiederholt hingewiesen haben, findet ihre einfache Erklärung in der Sonderstellung, die die inneren Atomschwingungen für den Fall, als der eine Schwingungspartner ein H-Atom ist, gegenüber den anderen Schwingungsmöglichkeiten besitzt. Die Kombinationen C-H, O-H, N-H haben reduzierte Massen, von 1·08 bis 1·06. Die nächstschwerere Kombination wäre C-C mit $\frac{1}{\mu} = 0 \cdot 167$. Bei gleicher rücktreibender Kraft würde die zugehörige Frequenz bei

$$\nu' = 291 \cdot 5 \sqrt{0 \cdot 167 / 1 \cdot 08} = 1145\, cm^{-1}$$

zu liegen kommen; und es muß die Bindungskraft sehr ansteigen, wenn sie, wie bei der C=O-Doppelbindung, die Frequenz in die Gegend von 1800 hinauftreiben soll.[1] Dadurch ist das Fehlen von

[1] Anm. bei der Korr.: vgl. dazu die von A. Petrikaln (Zeitschr. f. phys. Chemie *B*, *3*, 360, 1929) für C≡N gefundene Frequenz $\nu' = 2200\, cm^{-1}$.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Linien im Intervall von 1800 bis 2800 cm^{-1} begreiflich, vorausgesetzt, daß nicht Oberschwingungen oder additive Kombinationsschwingungen auftreten. Auch der Fall, daß ein anregendes Lichtquant mehrfach gestreut und um zwei oder höhere Vielfache der für eine Ramanlinie nötigen Energie verringert wird, würde die oben erwähnte Lücke ausfüllen. Ihr Vorhandensein ist dann umgekehrt eine Stütze für die Behauptung, daß diese Fälle nicht oder in nicht merklicher Häufigkeit auftreten.

c) Schlußbemerkungen.

Man dürfte zugeben, daß die in den Ziffern 1 bis 9 herausgegriffenen Ramanlinien sich mit einer für einen ersten Versuch hinreichenden Annäherung durch die einfache der Formel (1) zugrunde liegende Annahme qualitativ und in ungefährer Übereinstimmung auch quantitativ erklären lassen. Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit dieser Formel scheinen aber, wie es ja auch vorauszusehen war, nur ausnahmsweise erfüllt zu sein. Weder kann man auf diesem Wege die Frequenzen der Halogenderivate des Benzols, noch die bei komplizierterem Aufbau des Substituenten aufscheinenden Linien, noch endlich überhaupt die in der Gegend unter $\nu' = 400\ cm^{-1}$ vorkommenden Ramanfrequenzen errechnen. Es ist gefühlsmäßig begreiflich und ließe sich aus der Theorie der Koppelschwingungen, soweit sie für einfache Fälle analytisch übersichtlich ist, leicht zeigen, daß in einem System von untereinander gekoppelten schwingungsfähigen Gebilden das Auftreten unverstimmter »äußerer« Gruppenschwingungen oder »innerer« Schwingungen der Gebilde gegeneinander nur unter extremen Bedingungen zu erwarten ist. Bei der Gruppenschwingung z. B., bei der das System in zwei gegeneinander schwingende Gruppen geteilt wird, müssen die Bindungen innerhalb jeder Gruppe sehr fest gegen die Bindung zwischen den beiden Gruppen sein. (Beispiel C_6H_5-CH_3.) Bei der unverstimmten »inneren« Schwingung, bei der zwei Gebilde des Systems so gegeneinander schwingen, wie wenn sie vom Systemrest unbeeinflußbar wären, muß die Brücke zu diesem Rest, über welche die Beinflussung kommen müßte, eine relativ sehr lockere sein. Sind diese Extremfälle nicht realisiert, dann tritt eine Koppelungsschwingung auf; ihre Wirkung auf das Ramanspektrum müßte sich im wesentlichen in einer Verstimmung äußern derart, daß die beobachteten Frequenzen höher zu erwarten sind, als sie nach Formel (1) errechnet werden, und daß außerdem Linien mit viel niedereren Frequenzen neu auftreten. Dies stimmt mit dem qualitativen Befund. Eine exaktere Aussage muß einer eingehenden und voraussichtlich nicht ganz leichten theoretischen Analyse vorbehalten bleiben.

Wir glauben also, daß der hier beschrittene Weg der richtige und durch Zuhilfenahme der Theorie der Koppelschwingungen ausbaufähig ist. Eine weitere Möglichkeit bietet dann noch der Versuch, ob nicht die niederen Frequenzen in manchen Fällen als Kombinationsschwingungen (Differenztöne) erklärt werden können.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1929

Band/Volume: 138_2a

Autor(en)/Author(s): Dadieu A., Kohlrausch Karl Wilhelm Friedrich

Artikel/Article: Studien zum Ramaneffekt. III. Versuche zur Deutung der Ramanspektren. 419-429