

DIE RAMAN-SPEKTREN IN LÖSUNGEN.

Von A. E. Brodsky, A. M. Sack und S. F. Besugli.

(Eingegangen am 28. Juni 1933.)

I. LÖSUNGEN VON ARSENTRICHLORID IN KOHLENSTOFFTETRACHLORID UND IN BENZOL.

Die Raman-Spektren der Lösungen von Arsentrichlorid in Kohlenstofftetrachlorid und in Benzol, ebenso wie von diesen drei reinen Stoffen wurden studiert.

Die Frequenzen von Benzol und Kohlenstofftetrachlorid bleiben in der Lösung unverschoben, die von Arsentrichlorid erleiden aber deutliche kleine Verschiebungen.

Die Raman-Spektren der flüssigen Gemische sind verhältnismässig selten untersucht worden. Dadiou und Kohlrausch¹ fanden für die Mischungen von Chloroform, Äther, Methylacetat, Nitrobenzol, Nitromethan, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Methyl- und Äthylalkohol miteinander eine Additivität bis auf $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ (Grenze der Messgenauigkeit). Meyer² bestätigte das für Mischungen von Kohlenstofftetrachlorid mit Methyl- und Äthylalkohol, Whiting und Martin³ für Mischungen von Pyridin mit Essigsäure und Crigler⁴ für Mischungen aus Benzol mit Toluol.

Abweichungen von der Additivität wurden mehrmals bemerkt. Dadiou und Kohlrausch¹ fanden solche für Mischungen von Essigsäure mit den erwähnten Flüssigkeiten, was sie auf die Bildung von Doppelmolekeln zurückführen. Meyer² fand sie für Mischungen von Methylalkohol mit Wasser, was von Krishnamurti⁵ für wässrige Lösungen

¹ A. Dadiou und K. W. F. Kohlrausch, Phys. ZS. **30**, 384, 1929.

² E. H. Meyer, *ibid.* **32**, 293, 1931.

³ R. E. Whiting and W. H. Martin, Trans. Canad. Roy. Soc. **25**, 87, 1931.

⁴ E. A. Crigler, Phys. Rev. **38**, 1387, 1931.

⁵ P. Krishnamurti, Nature **128**, 639, 1930; Ind. Journ. Phys. **6**, 401, 1931.

von Methylalkohol, Essigsäure und auch von Pyridin bestätigt wurde. Auch Parthasarths¹ fand Abweichungen von der Additivität für wässrige Lösungen von Ameisensäure. Bei Änderung der Konzentration fanden die erwähnten Autoren neben Intensitäts- und Linienbeschaffenheits-Veränderungen Linienverschiebungen bis auf 10-20 cm⁻¹. Die Nichtadditivität wurde von Krishnamurti einer Hydratation zugeschrieben.

Eine ausgeprägte Abweichung von der Additivität fand Trumphy² für Mischungen von Zinntetrachlorid mit Zinn-tetrabromid und von Phosphortrichlorid mit Phosphortribromid. Hier bilden sich Komplexe, welche neue Frequenzen aufweisen. Die Frequenzen, welche den beiden Komponenten der Mischung gehören, zeigen aber keine deutliche Verschiebung.

Entgegen den plausiblen Erwartungen ist also die Polarität der Mischungskomponenten keine notwendige Bedingung für die Abweichungen von der Additivität und für eine Verschiebung der Raman-Linien. Es ist lohnenswert, die Sache weiter zu untersuchen. Ein Beitrag dazu liefert die vorliegende Arbeit. Wir untersuchten die Lösungen von stark dipoligem Arsentrichlorid mit dem unpolaren Benzol und Kohlenstofftetrachlorid.

Für die Messungen wurde ein festarmiger 90° Glasspektrograph von Zeiss benutzt mit einer Lichtstärke von ca. F/11 und einer Dispersion von ca. 40 Å/mm (im Blau). Die Bestrahlung wurde in einem gewöhnlichen Gefäß nach Wood mit einer selbsthergestellten Glasquecksilberlampe (Brenner von 8 cm; 3,5 Amp.) durchgeführt. Bei einer Spaltbreite von 1,5-1,8 genügte eine Expositionszeit von 2-3 Stunden. Der Spektrograph ist für Raman-Aufnahmen ausgezeichnet geeignet. Die Linien des Eisenbogens waren ganz scharf und konnten leicht bis auf Bruchteile von einem zehntel Å richtig ausgemessen werden. Leider erlaubte die Verwaschenheit der Raman-Linien nicht auch für sie diese Genauigkeit

¹ S. Parthasarths, Ind. Journ. Phys. **6**, 287, 1931.

² G. Trumphy, ZS. f. Phys. **66**, 790, 1933; Kgl. Vid. Selsk. Forh. **4**, 102, 1931.

zu erreichen. Deswegen wurde von der Benutzung eines grösseren Spektrographen, welches zu unserer Verfügung stand, abgesehen.

Bei sämtlichen Aufnahmen wurde das Eisenbogen-Spektrum mitaufgenommen. Wir benutzten gewöhnliche Platten hoher Empfindlichkeit.

In den folgenden drei Tabellen sind die Ergebnisse der Ausmessungen für 14 Aufnahmen zusammengestellt. Es sind die Zuordnungen und die Raman-Frequenzen für jede Platte einzeln angegeben und zwar in der Tabelle 1 die Frequenzen von Arsentrichlorid, in der Tabelle 2 die von Kohlen-

Tabelle 1.

Die Frequenzen von Arsentrichlorid.

Zuordnung	AsCl ₃		AsCl ₃ + CCl ₄		AsCl ₃ + C ₆ H ₆				
	Platte		Platte		Platte				
	11	12	7	8	2	3	4	5	9
c — I	161	161	—	—	—	—	—	—	—
c — III	370	371	—	—	—	—	—	—	—
c — IV	409	409	—	—	398	—	—	—	—
e — I	158	162	150	155	156	150	148	150	152
e — II	192	197	187	187	191	192	191	190	192
e — III	369	372	382	379	371	368	368	361	371
e — IV	407	411	410	407	401	400	411	400	404
e + I	159	156	—	—	—	—	—	—	—
e + II	193	193	—	—	—	—	—	—	—
e + III	375	370	—	—	—	—	—	—	—
e + IV	411	409	—	—	—	—	—	—	—
k — I	155	156	150	155	—	—	—	—	—
k — III	—	—	383	383	—	—	—	—	—
k — IV	407	411	408	406	—	—	—	—	—
k + I	159	154	—	—	155	—	—	—	—
k + II	195	—	—	—	—	—	—	—	—
I	158	159	150	155	156	150	148	150	152
II	194	195	187	187	192	192	191	190	192
III	372	371	383	381	371	368	368	361	371
IV	409	410	409	407	400	400	411	400	404

(k — II fällt mit I zusammen).

stofftetrachlorid und in Tabelle 3 die von Benzol (es wurden nur die Hauptlinien ausgemessen). Die Angaben der Tabellen sind Mittelwerte unabhängiger Messungen von 3 Personen, nach den Fe- und auch nach den Hg-Linien. Einzelne Messungen für eine und dieselbe Platte stimmen bis auf $0,3 \text{ \AA}$ für die schärferen und bis auf $1 \text{ \AA}$ für die diffusen Linien überein. Das entspricht einer Ungenauigkeit von 2 resp. 5 Einheiten in cm^{-1} .

Tabelle 2.

Die Frequenzen von Kohlenstofftetrachlorid.

Zuord- nung	CCl ₄		CCl ₄ +AsCl ₃		Zuord- nung	CCl ₄		CCl ₄ +AsCl ₃	
	Platte		Platte			Platte		Platte	
	1	10	7	8		1	10	7	8
c — 1	218	217	—	—	i — 3	447	—	—	—
c — 2	312	312	—	—	k — 3	452	456	450	454
c — 3	459	455	—	—	k — 2	308	312	314	—
e — 1	218	218	216	214	k + 1	222	221	—	—
e — 2	313	313	313	312	i + 3	—	460	—	—
e — 3	458	457	458	455	k + 2	—	317	—	—
e — 4	776	763	—	—	1	219	219	216	214
e + 1	218	221	—	—	2	314	312	314	312
e + 2	313	316	—	—	3	454	456	459	455
e + 3	454	464	—	—	4	771	768	—	—
i — 4	—	768	—	—					
k — 4	766	772	—	—					

(k — 1 fällt mit i zusammen).

(k - 1 fällt mit i zusammen).

Zwei Platten wurden bis zur Hälfte längs des Spektrums mit Sublimat verstärkt, was einige neue Linien zu messen erlaubte, ohne wenigstens die Frequenzen zu ändern. Eine zu grosse Verstärkung bewirkt aber eine merkliche Verbreiterung der Linien.

In den Tabellen sind die Hg-Linien wie üblich mit Buchstaben bezeichnet, die Linien von AsCl_3 mit römischen Ziffern, die von CCl_4 (Nr. 1-4) und von Benzol (Nr. 5-12) mit arabischen Ziffern. Am Ende jeder Tabelle sind die

Mittelwerte angegeben. Die Objekte sind am Kopfe der Tabellen gegeben. Die Lösungen von AsCl_3 waren 35% in Benzol und 39% in CCl_4 (nach Gewicht).

Diskussion der Ergebnisse.

Die Gesamtmittel für die Raman-Frequenzen der fünf untersuchten Flüssigkeiten sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle F.

Die Frequenzen von Benzol.

Zuordnung	C_6H_6			$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{AsCl}_3$				
	Platte			Platte				
	1	2	3 bis	2	3	4	5	9
e — 10	3052	3051	3062	—	—	—	—	—
e — 9	1586	1585	1587	1588	—	—	—	—
i — 10	3057	—	3061	3053	—	—	—	—
k — 12	—	3196	—	—	3188	—	—	—
k — 10	3054	3054	3055	3054	3052	—	3055	—
e — 8	1177	1174	1178	1172	1171	—	1172	1172
e — 7	986	989	993	991	986	986	994	987
e — 6	—	846	844	851	—	—	—	—
e — 5	594	611	605	600	604	—	—	610
m — 12	—	3187	—	3191	—	—	—	3188
k — 9	1581	—	—	—	—	—	—	—
h — 7	989	—	—	—	—	—	—	—
k — 8	1173	1177	1175	1178	1174	—	1173	—
k — 7	989	990	990	988	—	—	985	—
o — 12	—	3185	3192	3186	—	—	—	3196
o — 11	3148	3153	—	—	—	—	—	—
o — 10	—	3061	3062	3064	3053	—	—	3057
p — 10	3058	3062	3053	3049	3053	3057	3056	3050
5	594	611	605	600	604	—	—	610
6	—	846	844	851	—	—	—	—
7	988	990	992	989	986	986	990	987
8	1175	1176	1177	1175	1173	—	1172	1172
9	1584	1585	1587	1588	—	—	—	—
10	3054	3057	3058	3055	3053	3057	3056	3054
11	3148	3153	—	—	—	—	—	—
12	—	3189	3192	3189	3188	—	—	3192

Für reines Kohlenstofftetrachlorid stimmen sie gut mit den Angaben anderer Autoren überein. In der bekannten Zusammenstellung von Kohlrausch,¹ welche die Mittelwerte von einer Anzahl verschiedener Messungen darstellt, sind folgende Frequenzen angegeben: 217, 313, 761, 791 und 1531 (die letztere sehr schwache Linie wurde von uns nicht beobachtet). Für reines Benzol ist die Übereinstimmung auch sehr gut. Aus derselben Zusammenstellung sind folgende Frequenzen zu entnehmen: 605, 849, 991, 1178, 1584, 3060, 3162 und 3185.

Arsenrichlorid wurde von Daure² (157, 195, 370 und 400), von Bhagavantam³ (158, 194, 370 und 405) und neuerdings von Braune und Engelbrecht⁴ (155, 196, 367

Tabelle 4.

Zusammenstellung der Mittelwerte.

Bezeichnung	C_6H_6	CCl_4	$AsCl_3$	$AsCl_3 + C_6H_6$	$AsCl_3 + CCl_4$
I	—	—	159	153	153
II	—	—	195	191	187
III	—	—	372	369	382
IV	—	—	410	401	408
1	—	219	—	—	215
2	—	313	—	—	313
3	—	455	—	—	457
4	—	770	—	—	758
5	604	—	—	605	—
6	845	—	—	851	—
7	990	—	—	989	—
8	1176	—	—	1174	—
9	1586	—	—	1588	—
10	3056	—	—	3054	—
11	3151	—	—	—	—
12	3191	—	—	3190	—

¹ K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt, Berlin 1931.

² A. Daure, C. R. **187**, 826, 1928; Ann. Chim. Phys. (10), **12**, 375, 1929.

³ S. Bhagavantam, Ind. J. Phys. **5**, 606, 1930.

⁴ H. Braune u. G. Engelbrecht, ZS. f. phys. Chem. B **19**, 303, 1932.

und 405) gemessen. Die Übereinstimmung mit unseren Messungen ist also auch gut.

Der Vergleich der reinen Komponente mit der Mischung zeigt, dass die Frequenzen von Benzol und Kohlenstofftetrachlorid in den letzteren unverschoben bleiben. Die Frequenzen von Arsentrichlorid scheinen aber eine unzweideutige Verschiebung zu erleiden, und zwar sind 159 und 195 cm^{-1} in den Lösungen kleiner, 369 cm^{-1} in CCl_4 grösser und 410 cm^{-1} in C_6H_6 wieder kleiner. Diese Ergebnisse sind mit dem unpolaren Charakter von Benzol und Kohlenstofftetrachlorid und der starken Polarität von Arsentrichlorid¹ in Zusammenhang zu bringen.

Die Arbeit wurde von dem Komitee der Chemiesation der UdSSR unterstützt, was dankend hier zu erwähnen sei. Auch Prof. G. Lansberg, A. Terenin, E. Gross und V. Kondratiew möchten wir für Winke bei der Durcharbeitung der für uns neuen Methodik unsere Dankbarkeit aussprechen.

Ukrain. Institut f. Physikalische Chemie.
Dnepropetrowsk. 20. Juni 1933.

¹ Das Dipolmoment von AsCl_3 wurde direkt nicht gemessen. Seine Grösse lässt sich aber leicht aus einer Zusammenstellung mit den analog gebauten Halogeniden schätzen (siehe auch eine Berechnung von H. Braune und G. Engelbrecht, l. c. sowie H. Ullrich und W. Nespi tal, ZS. f. Elektroch. **37**, 559, 1931).