Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften
zu München

1932. Heft I

Januar-März-Sitzung

München 1932
Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung

Über zwei mit Hilfe des Raman-Effektes beobachtete Erscheinungen.

Von Walther Gerlach.

I.

Vor zwei Jahren habe ich eine Methode ausgearbeitet, um den Raman-Effekt kristallisierter Salze zu untersuchen. Hierbei hat sich z. B. ergeben, daß die Lage der Hauptfrequenz der NO_3-Gruppe bei verschiedenen kristallisierten Nitraten von der Atomzahl und der Ladung des Kations abhängt. Die Schwingungsfrequenz zwischen anregender Spektrallinie und Ramanlinie nimmt mit zunehmender Ordnungszahl ab, mit zunehmender Ladung zu. Wenn die Nitrate sowohl mit als ohne Kristallwasser kristallisieren, ist die Ramanfrequenz bei den gleichen Salzen um so kleiner, je mehr Wassermoleküle im Kristall vorhanden sind. Die Ramanfrequenz wird also durch die von dem Kation auf die NO_3-Gruppe ausgeübten Kräfte vergrößert und zwar um so mehr, je kleiner das Kation, je größer die Ladung des Kations; sie wird um so mehr verkleinert, je mehr das Feld des Kations durch eingelagertes Wasser abgeschirmt ist. In Verfolg von Messungen über die Abhängigkeit der Ramanfrequenz in wäßrigen Salzlösungen von der Konzentration hat Herr R. Graßmann nun festgestellt, daß eine kontinuierliche Änderung der Ramanfrequenz zwischen wasserfreiem Salz und verdünnter Lösung mit zunehmender Wassermenge erfolgt, wobei es gleichgültig ist, ob eine bestimmte Zahl von Wassermolekülen pro Salzmolekül in kristallisierter Form oder in gelöster Form vorhanden ist.

Es schien mir interessant, die an sich wohlbekannte Konstitution eines festen Eutektikums ebenfalls mit Hilfe des Ramaneffektes zu untersuchen. Ich wählte das Eutektikum (Natriumnitrat + Kaliumnitrat), weil die NO_3-Frequenzen dieser beiden Salze sich wesentlich unterscheiden. Hierbei ergab sich überraschenderweise, daß das Ramanspektrum eines frisch hergestellten Eutektikums nach der Abkühlung der Schmelze nur eine scharf begrenzte Ramanfrequenz liefert. Als das gleiche Salz einen Tag später noch einmal untersucht wurde, war eine ganz diffuse Ramanfrequenz vorhanden. Erst nach etwa viermal 24 Stunden waren zwei scharfe Ramanfrequenzen vorhanden,

deren eine dem reinen Natriumnitrat, deren andere dem reinen Kaliumnitrat entspricht. Diese Resultate waren ganz unabhängig davon, ob die Schmelze abgeschreckt wurde, lange dicht unter dem Schmelzpunkt getempert oder im Verlauf vieler Stunden abgekühlt wurde. Die röntgenoskopische Untersuchung lieferte keinen erkennbaren Unterschied zwischen den Proben, deren Ramanspektra so verschieden waren. Die Frequenz, welche sofort nach der Herstellung des Eutektikums beobachtet wird, liegt ziemlich genau in der Mitte zwischen der NO_3-Frequenz des Natrium- und des Kalium-Nitrats.

II.

Bei der Untersuchung des Ramanspektrums des Benzols war mir öfters eine eigenartige Unschärfe der Hauptfrequenz von etwa 990 reziproken Zentimetern aufgefallen, welche der Schwingung des gesamten Benzolkerns zugeordnet wird. Spektrogramme, aufgenommen mit einem Spektrographen großer Dispersion und sehr guter Liniendefinition, ergaben, daß diese Hauptlinie einen Begleiter gleicher Polarisation hat, dessen Frequenz 6 bis 7 Einheiten (in reziproken Zentimetern) kleiner ist als die Hauptlinie und dessen Intensität etwa 100 bis 500 mal schwächer ist als die der Hauptlinie. Für die Zuordnung dieser neuen Linie scheinen mir zwei Möglichkeiten in Betracht zu kommen: entweder eine zweite Form des Benzolringes oder ein Benzolring, in welchem ein Kohlenstoffatom das Atomgewicht 13 hat. Obgleich man annehmen muß, daß das Mengenverhältnis C_{13} zu C_{12} sehr klein ist, besteht dennoch die Möglichkeit, dieses durch den Ramaneffekt festzustellen: wenn nämlich von 6 C_{12}-Atomen ein einziges durch C_{13} ersetzt ist, so bedeutet dieses eine Veränderung der Schwingungsfrequenz von der beobachteten Größenordnung und auch der beobachteten Intensität, weil gewissermaßen die Nachweisbarkeit des C_{13} sechsfach vergrößert ist. Der Ramaneffekt kann also unter Umständen eine besonders gute Methode zur Untersuchung der Isotopie darstellen. Natürlich ist auch die Möglichkeit einer Verunreinigung nicht völlig auszuschließen. Allerdings ist diese Frequenz sonst bei keiner organischen Verbindung gefunden worden und sämtliche Benzole, die untersucht wurden, zeigten die neue Frequenz von gleicher Stärke, unabhängig von ihrem Reinheitsgrad.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1932

Band/Volume: 1932

Autor(en)/Author(s): Gerlach Walter

Artikel/Article: Über zwei mit Hilfe des Raman-Effektes beobachtete Erscheinungen 39-40