

(Mitteilung aus dem geophysikalischen Institut, Bergen.)

Über das Streuspektrum von CD_2Br_2 .

Von **B. Trumpy** in Bergen (Norwegen).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. März 1936.)

Es werden die Raman-Frequenzen von CD_2Br_2 gegeben. Die Verschiebung der CH_2 -Frequenzen beim Übergang zu CD_2 wird vorläufig kurz diskutiert.

1. *Einleitung.* In früheren Arbeiten¹⁾ haben wir über Messungen von Raman-Frequenzen einiger Deuteriumverbindungen berichtet und werden jetzt die Reihe ausgewählter Moleküle mit CD_2Br_2 fortsetzen. Es war die Absicht, auch das mit CD_2Br_2 verwandte Molekül CD_2Cl_2 zu untersuchen. Leider ist es uns aber noch nicht gelungen, eine hinreichende Menge von CD_2Cl_2 herzustellen. Wir hoffen, in kurzer Zeit auf diese Sache zurückkommen zu können.

2. *Experimentelles.* CD_2Br_2 wurde mit Hilfe von schwerem Wasser — das von Norsk Hydro-Elektrisk Kvelstoff A/S geliefert war — hergestellt. Zuerst wurde Tetrabromkohlenstoff aus Tetrachlorkohlenstoff und Aluminiumbromid in gewöhnlicher Weise präpariert. Das Tetrabromid wurde danach durch eine Natriumarsenitlösung zu Methylenbromid reduziert. Die Arsenitlösung wurde aus einer Mischung von Na_2O_2 und D_2O in der Weise hergestellt, daß die Mischung ausgekocht wurde und dadurch schwere Natronlauge, NaOD , lieferte. Dann wurde Arsenik gelöst, 100 g Na_2O_2 wurde in 70 g Wasser gelöst und dazu 63,5 g Arsenik gesetzt. Danach wurde die berechnete Menge CBr_4 zugesetzt. Es wurde vorsichtig mit Reflux gekocht, bis die Temperatur des Dampfes bis 81° herabsank; dann wurde gekühlt und später destilliert.

Das Bromid wurde auspipettiert und durch Chlorkalium in einen Fraktionierkolben gebracht. Zuletzt wurde das CD_2Br_2 durch Fraktionieren gut gereinigt, Kochpunkt 99° .

Bei der Herstellung von CD_2Br_2 hat uns Ingenieur H. Weedon wertvoll geholfen, wofür wir herzlich danken möchten.

3. *Resultate.* Wegen der recht kleinen Bromidmenge, die zur Verfügung stand, und des Umstandes, daß das Bromid während der starken Belichtung sich unter Freigabe von Brom gelb färbte, ist das gemessene Spektrum nicht vollständig. In Tabelle 1 geben wir die gemessenen Frequenzen mit den abgeschätzten Intensitäten wieder. In derselben Tabelle geben

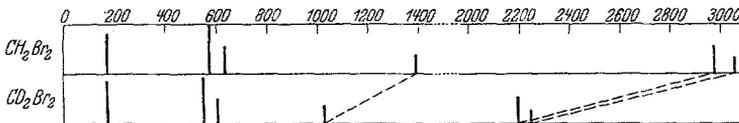
¹⁾ B. Trumpy, ZS. f. Phys. **98**, 672, 1936; Nature **135**, 764, 1935.

wir auch zum Vergleich die früher von Dadiou und Kohlrausch¹⁾ gemessenen Raman-Frequenzen von CH_2Br_2 . In Fig. 1 sind die Frequenzen graphisch dargestellt.

Tabelle 1.

$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$: CD_2Br_2	$\Delta \nu \text{ cm}^{-1}$: CH_2Br_2	Isotopenverschiebung
175 (5)	173 (8)	—
548 (6)	576 (10)	28
609 (2b)	637 (4b)	28
1023 (1)	1390 (3)	367
2195 (2)	2988 (4b)	793
2235 (1')	3054 (2)	819

Die Frequenzwerte der Tabelle 1 sind Mittel aus zwei Aufnahmen, und die Frequenzen 175, 548, 609, 1023 und 2195 sind auf jeder Platte in

Fig. 1. Raman-Frequenzen der CH_2Br_2 - und CD_2Br_2 -Moleküle.

drei bis vier Erregungsmöglichkeiten vorhanden. Die Frequenz um 2235 cm^{-1} ist sehr schwach und wurde nur von den starken Quecksilberlinien 4047 und 3650 \AA sichtbar erregt. Der Frequenzwert ist wegen der geringen Intensität nur auf $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ genau.

4. *Diskussion.* Die Isotopenverschiebungen der Frequenzen beim Übergang von der Wasserstoff- zur Deuteriumverbindung sind, wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, gut bemerkbar. Sie sind für die höheren Wasserstofffrequenzen 1390 , 2988 und 3054 besonders stark.

Die Bjerrumsche²⁾ Theorie des symmetrischen Dreimassenmodells XY_2 wurde früher von Kohlrausch³⁾ angewandt, um die drei hohen CH_2 Frequenzen einzuordnen. Die drei Frequenzen sind in dieser Theorie durch die folgenden Formeln gegeben:

$$n_1^2 = \frac{f}{m} \left[p + (1-p) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right],$$

$$n_2^2 = \frac{f}{m} \left[1 - (1-p) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right],$$

$$n_3^2 = \frac{d}{m} \left[p + (1-p) \cos^2 \frac{\alpha}{2} \right],$$

1) A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch, Wien. Ber. **139** [2a], 717, 1930.
 — 2) N. Bjerrum, Verh. d. D. Phys. Ges. **16**, 737, 1914. — 3) K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt S. 185, 1931.

worin $p = \frac{M + 2m}{M}$ ist, d ist die Valenzwinkelspannung und f die Feder-
spannung zwischen C und H. Mit $\alpha = 113^\circ$ bekommt Kohlrausch
 $\omega_1 = 2945$, $\omega_2 = 2854$ und $\omega_3 = 1440$ mit $f = 4,55 \cdot 10^5$ und $d = 1,07 \cdot 10^5$.

Es hat ein gewisses Interesse, auch in Verbindung mit früheren Polari-
sationsmessungen der Raman-Frequenzen von CH_2Cl_2 und CH_2Br_2 ¹⁾,
dieselbe Theorie für die Deuteriumverbindung anzuwenden. Wir werden
dann nur das Verhältnis der Deuterium- zu den Wasserstofffrequenzen $\omega^{\text{D}}/\omega^{\text{H}}$
bestimmen unter der einzigen Annahme, daß f und d beim Übergang von
der Wasserstoff- zur Deuteriumverbindung unverändert bleiben, während α
einen Wert um 113° hat.

Wir finden dann:

$$\frac{\omega_1^{\text{D}}}{\omega_1^{\text{H}}} = \frac{\omega_3^{\text{D}}}{\omega_3^{\text{H}}} = 0,742, \quad \frac{\omega_2^{\text{D}}}{\omega_2^{\text{H}}} = 0,723.$$

Mit den bekannten ω^{H} -Werten 3054, 2988 und 1390 erhalten wir dann
für die CD_2 -Frequenzen:

$$\omega_1^{\text{D}} = 2270, \quad \omega_2^{\text{D}} = 2160, \quad \omega_3^{\text{D}} = 1030$$

gegen die beobachteten Werte 2235, 2195 und 1023. Die Übereinstimmung
ist also recht gut.

Wir hoffen — in Verbindung mit neuen Versuchsergebnissen — die
in dieser Arbeit gegebenen Resultate weiter diskutieren zu können.

Bergens Museums Forskningsfond hat diese Arbeit mit Geldmitteln
unterstützt, wofür wir herzlich danken möchten.

Bergen, Institut für Geophysik, März 1936.

¹⁾ B. Trumpy, ZS. f. Phys. **88**, 226, 1934; **90**, 133, 1934.