

ΑΝΑΚΟΙΝΩΣΙΣ ΑΝΤΕΠΙΣΤΕΛΛΟΝΤΟΣ ΜΕΛΟΥΣ ΚΑΙ ΜΗ ΜΕΛΟΥΣ

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ.— **Über die Wirkung paramagnetischer Stoffe auf die Intensität der Raman Linien** von *G. Karagounis und G. Makriyannis**.

Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der National Hellenic Research Foundation. Leoforos Vassileos Konstantinou 48. Athen-Griechenland.

Im Laufe einer Untersuchung über die Ramanspektren der beständigen Triarylmethylradikale in Lösung haben wir beobachtet, dass die Intensitäten der Ramanlinien des Lösungsmittels, obwohl es in einem 10- bis 30-fachen molaren Überschuss gegenüber dem freien Radikal vorhanden war, sehr klein, im Vergleich zu den Ramanlinien der gelösten Substanz, ausfielen. Wir haben den Fall systematisch untersucht und festgestellt, dass auch das monomere Pikrylhydrazyl die gleiche Erscheinung zeigt wie auch das paramagnetische, farblose NO. Die Intensitätsabnahme der Ramanlinien des Lösungsmittels kann somit nicht durch einfache Absorption durch die Farbe des freien Radikals zustande kommen. In Fig. (1, 2) sind die Ramanspektren der freien Radikale in benzolischer Lösung aufgenommen. Man stellt fest, dass mit zunehmender Konzentration des freien Radikales die Intensität der Ramanlinien des Lösungsmittels stark abnimmt. Durch vergleichende halbquantitative Messungen konnte ermittelt werden, dass durch die Gegenwart des freien Radikales die Intensitäten etwa um das 3-fache, gegenüber den des reinen Lösungsmittels, abnehmen. Da bei Zerstörung des freien Radikales d. h. Entfernung des einsamen Elektrons durch Peroxyd oder Methanbildung die vollen Intensitäten der Ramanlinien des Lösungsmittels wiederkehren, muss man diese Wirkung dem Paramagnetismus des einsamen Elektrons zuschreiben.

Wir haben in weiterer Verfolgung dieses Zusammenhanges die Ramanspektren von paramagnetischen Salzen wie Eisen, Nickel, und

* ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ και ΓΕΩΡΓΙΟΥ ΜΑΚΡΥΓΙΑΝΝΗ, *Περί τῆς δράσεως παραμαγνητικῶν οὐσιῶν εἰς τὴν ἔντασιν τῶν φασματικῶν γραμμῶν Raman.*

Mangan in wässriger Lösung aufgenommen. Auch hier wird festgestellt, dass die Intensität der Ramanbanden des Wassers in Gegenwart der paramagnetischen Kationen um das 3-fache schwächer ist als in reinem

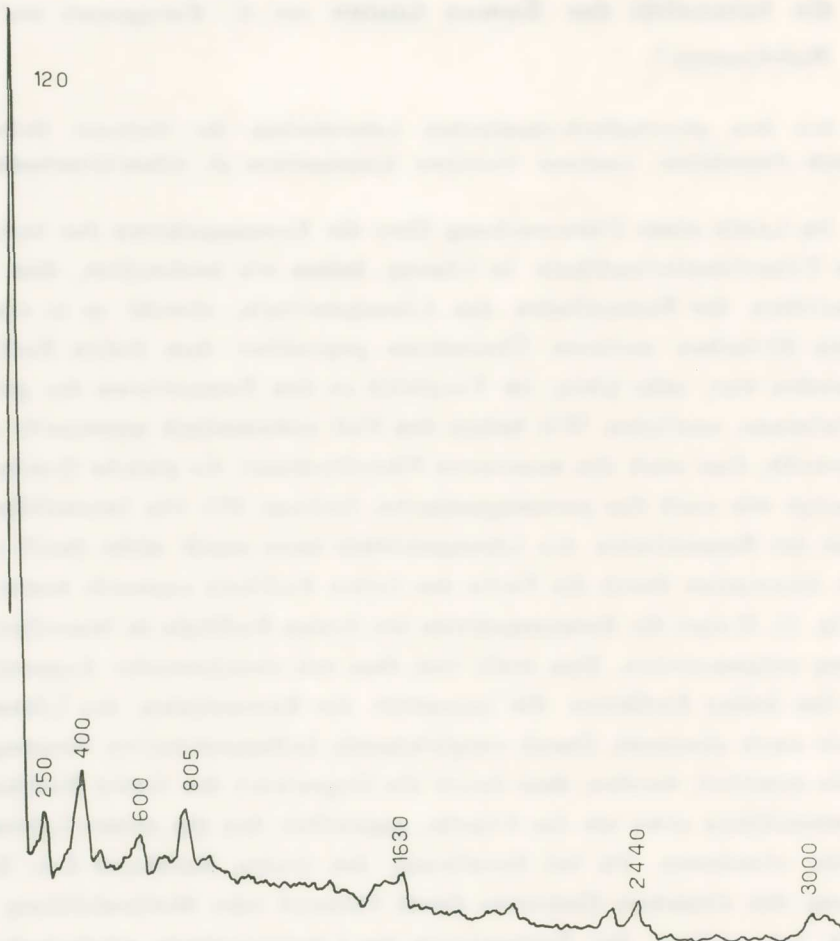


Fig. 1. Ramanspektrum einer benzolischer Lösung von Triphenylmethyl
 ↔ Hexaphenyläthan. An der Stelle bei 1020 cm^{-1} hätte eine starke
 Benzollinie erscheinen müssen.

Zustand (Fig. 3). Vergleichende Versuche mit diamagnetischen Salzen unter den gleichen Bedingungen ergaben keinerlei Einfluss auf die Intensität der Ramanlinie des Wassers. Für die beobachtete Erscheinung geben wir die folgende Erklärung :

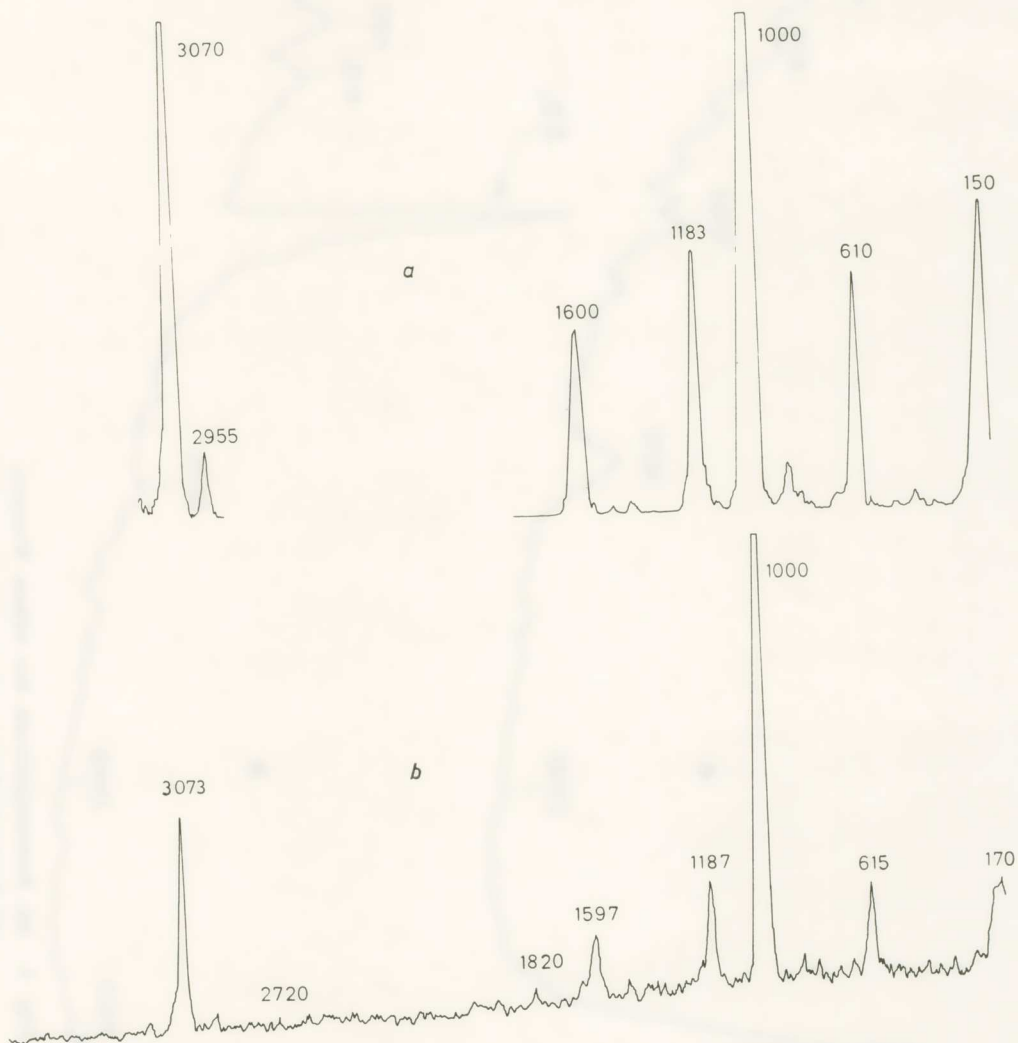


Fig. 2. (a) Ramanspektrum des reinen Benzols.
 (b) Ramanspektrum einer cir. 5% - oigen benzolischen NO-Lösung.
 Bei 1820 erscheint die NO - Bande.

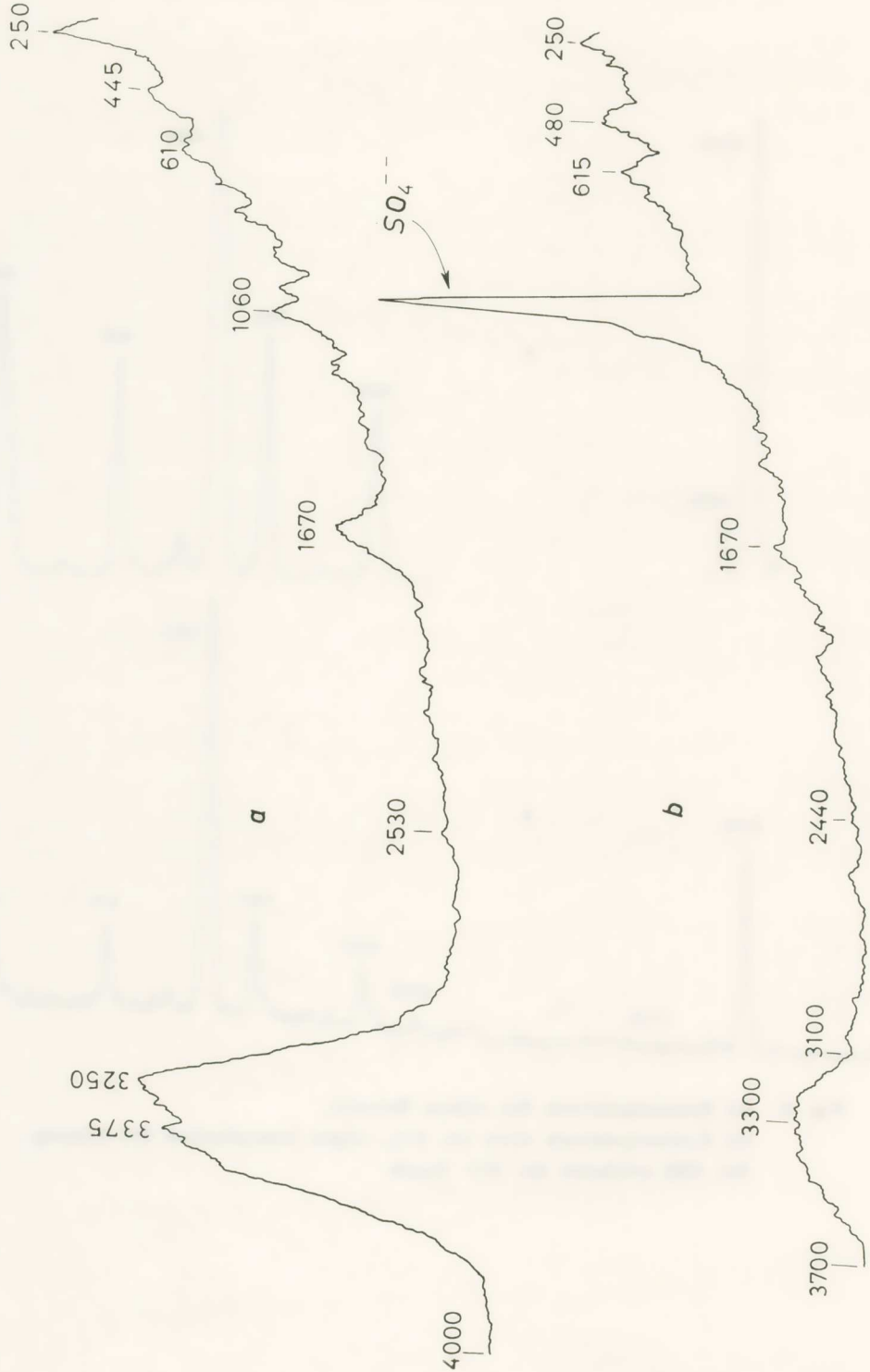


Fig. 3. (a) Ramanspektrum des reinen Wassers.
 (b) Ramanspektrum einer wässrigen 40%igen $FeSO_4$ -Lösung.

Bekanntlich wird die Intensität der Ramanlinien durch das sogenannte Übergangsmoment

$$\mu = \int \psi_2 \Delta \alpha \psi_1 d\tau \quad \text{bestimmt.}$$

In dieser Gleichung stellen ψ_2 und ψ_1 die Wellengleichung des Grund- bzw. des angeregten Zustandes und $\Delta \alpha$ den Operator der Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung, dar. Nur wenn dieses Integral einen von Null verschiedenen Wert besitzt, was ausser dem $\Delta \alpha$ -Werte auch durch die Symmetrieeigenschaften der ψ -Funktionen bestimmt wird, hat die Ramanlinie eine merkliche Intensität. Wenn die Kerne eine Schwingung ausführen folgen die Elektronen trägheitslos dieser Schwingung, wobei sich die Polarisierbarkeit des Moleküls von α_1 auf α_2 ändert. In Gegenwart eines paramagnetischen Stoffes d. h. wenn in der Nähe der schwingenden Elektronen der Lösungsmittelmoleküle ein magnetisches Moment und somit ein magnetisches Feld existiert erfährt diese Schwingung durch Induktion eine Verminderung ihrer Breite, da die induzierten Ströme der Ausschwingung entgegenwirken. Auf diese Weise wird die Änderung der Polarisierbarkeit $\Delta \alpha$ im Gegenwart eines paramagnetischen Stoffes und demzufolge, gemäss obiger Gleichung, auch die Intensität der Ramanlinien vermindert.

Es erhebt sich die Frage weshalb das magnetische Feld des einsamen Elektrons nicht auch die Intensität der Ramanlinien des eigenen Moleküls herabsetzt. Der Grund dafür liegt wohl darin, dass das einsame Elektron, welches den Paramagnetismus verursacht, im Aussenbereich des Moleküls liegt, während die schwingenden Kerne und Elektronen innerhalb derselben, das heisst innerhalb eines Magnetes wo kein magnetisches Feld existiert, liegen. Die beobachtete Wirkung eines paramagnetischen Stoffes auf die optischen eigenschaften des Lösungsmittels ist, der bekannten Solvation, welche in statischer Weise durch elektrische Ionenfelder auf polare Moleküle zustande kommt, an die Seite zu stellen. Der Unterschied besteht darin, dass hier das permanente magnetische Feld des paramagnetischen Stoffes auf die schwingenden Elektronen induktiv einwirkt.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Ἀποδεικνύεται πειραματικῶς, ὅτι ἡ ἐν διαλύματι παρουσία παραμαγνητικῶν οὐσιῶν ἐπιφέρει ἐλάττωσιν τῆς ἐντάσεως τῶν γραμμῶν Raman τοῦ διαλύτου. Ἐξητάσθησαν αἱ παραμαγνητικαὶ ἐλεύθεραι ρίζαι τοῦ τριφενυλομεθυλίου, τῆς πικρυλυδραζίνης, τοῦ μονοξειδίου τοῦ ἀζώτου εἰς βενζολικὰ διαλύματα ὡς καὶ ὕδατικά διαλύματα τῶν παραμαγνητικῶν ἀλάτων Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} καὶ Mn^{++} . Ἡ διδομένη ἐρμηνεῖα τοῦ φαινομένου αὐτοῦ ὡς ἀποτέλεσμα τῆς δράσεως τοῦ μονίμου μαγνητικοῦ πεδίου τοῦ παραμαγνητικοῦ μορίου ἐπὶ τῆς ταλαντώσεως τῶν ἠλεκτρονίων τοῦ διαλύτου, αἵτινες προκαλοῦν τὰς γραμμὰς Raman, κατατάσσει τὸ νέον αὐτὸ φαινόμενον, ὡς τὸ μαγνητικὸν ἀνάλογον, παραπλεύρως τῆς ἠλεκτροστατικῆς ἐφυδατώσεως.